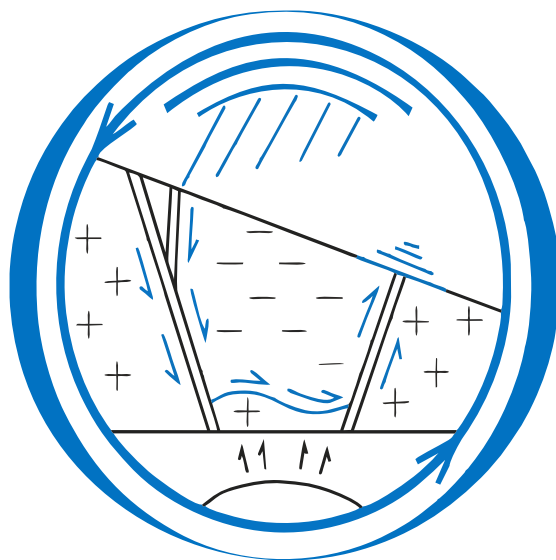




**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



**Томский филиал
ИНГГ СО РАН**



ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием
имени профессора С.Л. Шварцева

**16-21 октября 2023 г.
г. Томск**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
**ТОМСКИЙ ФИЛИАЛ ИНСТИТУТА НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
ИМ. А.А. ТРОФИМУКА СО РАН**

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

*Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием
имени профессора С.А. Шварцева*

Томск 2023

УДК 556.3(063)

ББК 24.35л0

Г36

Г36 **Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами** : труды V Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 363 с.

ISBN 978-5-4387-1158-2

В сборнике представлены доклады участников конференции, в которых отражены результаты исследований по широкому спектру фундаментальных и прикладных проблем эволюции систем «вода – порода – газ – живое вещество» в природных и техногенных обстановках. Работы посвящены физико-химическому моделированию и экспериментальной геохимии процессов, исследованию изотопного состава природных вод, процессам взаимодействия в системе «вода – порода» при захоронении CO₂ и радиоактивных отходов, роли газа и органического вещества в системе, последствиям изменения климата, формированию состава вод в особых природных и антропогенных обстановках, практическим аспектам. Также есть работы, посвященные новым подходам и методам в геохимии: Big Data, Machine Learning, Artificial intelligence и другим.

УДК 556.3(063)

ББК 24.35л0

Редакционная коллегия:

Н.В. Гусева, д.г.-м.н., О.Е. Лепокурова, д.г.-м.н., Е.В. Зиппа, к.г.-м.н., С.В. Алексеев, д.г.-м.н., Л.П. Алексеева, д.г.-м.н., С.И. Арбузов, д.г.-м.н., С.В. Борзенко, д.г.-м.н., М.В. Борисов, д.г.-м.н., С.Б. Бортникова, д.г.-м.н., И.В. Брагин, к.г.-м.н., Е.В. Домрочева, к.г.-м.н., Е.М. Дутова, д.г.-м.н., В.В. Ершов, к.ф.-м.н., Л.В. Замана, к.г.-м.н., И.С. Иванова, к.г.-м.н., Ю.В. Колубаева, к.г.-м.н., И.С. Король, к.х.н., В.В. Кулаков, д.г.-м.н., В.Ю. Лаврушин, д.г.-м.н., Ю.А. Моисеева, к.г.-м.н., А.М. Никитенков, к.г.-м.н., Д.А. Новиков, к.г.-м.н., А.Ю. Озерский, к.г.-м.н., Е.Ю. Пасечник, к.г.-м.н., А.М. Плюснин, д.г.-м.н., В.А. Потурай, к.г.-м.н., А.Н. Пыряев, к.х.н., Л.С. Рыбникова, д.г.-м.н., Е.А. Солдатова, к.г.-м.н., В.Д. Страховенко, д.г.-м.н., Н.С. Трифонов, к.г.-м.н., Н.А. Харитоновна, д.г.-м.н., А.А. Хвощевская, к.г.-м.н., Г.А. Челноков, к.г.-м.н., О.С. Шварцева, к.г.-м.н., Е.Г. Языков, д.г.-м.н.
Технический редактор – Е.Ю. Пасечник, к.г.-м.н.

ISBN 978-5-4387-1158-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

© ФГБУ ТФ Томский филиал института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 2023

ПРЕДИСЛОВИЕ



ШВАРЦЕВ СТЕПАН ЛЬВОВИЧ (14.09.1936-27.06.2018)

История проведения Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» насчитывает уже более десяти лет. Первая конференция состоялась в 2012 году в г. Томске по инициативе профессора, д.г.-м.н. Шварцева С.Л., и проводится каждые три года в разных городах страны. Шварцев С.Л. сформулировал и разрабатывал передовое научное направление «Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода», основные положения которого изложены в первых двух томах 5-томной одноименной монографии и в многочисленных научных статьях, продолжение это направление получило также в работах учеников С.Л. Шварцева.

Основной идеей организации Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», вслед за Международным симпозиумом по взаимодействию воды с горными породами (Water-Rock Interaction), явилось формирование российского научного сообщества, занимающегося изучением процессов взаимодействия воды с горными породами.

Традиционно на обсуждения выносятся следующие тематики: «Геологическая эволюция взаимодействия системы вода-порода-газ-органическое вещество: процессы, факторы, этапы», «Математическое моделирование взаимодействия в системе вода-порода», «Изотопный состав природных вод», «Роль органического вещества при взаимодействии вода-порода», «Формирование состава вод в особых природных и антропогенных обстановках».

Исключением не стала и Пятая Всероссийская конференция с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», которая состоялась в г. Томске с 16 по 21 октября 2023 г. Кроме традиционных для данного мероприятия научных тематик в программу конференции были включены направления, касающиеся «Взаимодействия в системе вода-порода при захоронении CO₂ и радиоактивных отходов», «Процессов взаимодействия в системе вода-порода-газ-органическое вещество в условиях изменения климата», «Новых подходов и методов в геохимии: Big Data, Machine Learning, Artificial intelligence и другие». К сожалению, последняя тематика не вызвала интереса среди российских участников конференции, однако отказываться от нее в рамках ближайших мероприятий не планируется, т.к. на Международном симпозиуме по взаимодействию воды с горными породами в г. Синдае в Японии было представлено большое количество исследований в области искусственного интеллекта и больших данных. Соответственно данное направление в ближайшее время будет активно развиваться и в нашей стране.

С.Л. Шварцев предпринял большие усилия по организации проведения очередного Международного симпозиума Water-Rock Interaction в г. Томске. Дважды Томск участвовал в конкурсе на проведение указанного мероприятия. И, наконец, в 2019 года в Томске состоялся 16 Международный симпозиум по взаимодействию воды с горными породами (WRI-16), который получил высокую оценку среди участников мероприятия. Однако Степан Львович Шварцев не увидел этого, т.к. его не стало в июне 2018 г. Он, безусловно, гордился бы своими учениками и последователями, которые достойно представили его научное направление на этом крупном международном мероприятии.

Идеи Степана Львовича Шварцева будут развиваться в трудах его учеников и последователей, а Всероссийская конференция с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» станет масштабной коммуникационной площадкой для российского научного сообщества по исследованию процессов взаимодействия в системе вода-порода-газ-органическое вещество.

СЕКЦИЯ 1

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

МАРГАНЦЕВОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ РЕКИ ЧЕРНОЙ, КАК ЭТАП ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА (КРЫМСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Вакуленко Л.Г.^{1,2}, Новиков Д.А.^{1,2}, Черных А.В.¹, Максимова А.А.^{1,2}, Николенко О.Д.¹, Хвощевская А.А.³, Никитенков А.Н.^{2,3}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

На территории Крымского полуострова открыт ряд марганцевых рудопроявлений, преимущественно мелких, приуроченных к разным по возрасту и составу толщам. Формы выделения Mn-минералов и состав их очень разнообразны – это преимущественно оксиды и гидроксиды Mn (порядка 15 минералов), редко карбонаты и силикаты Mn. Обзорные сведения о рудопроявлениях приведены в серии статей Е.Ф. Шнюкова со соавторами [12-13] и в монографии А.И. Тищенко [9]. В полевой сезон 2018 г гидрогеологической экспедицией ИНГГ СО РАН было обнаружено рудопроявление марганца, тип которого ранее не упоминался в имеющихся публикациях. В юго-западной части Горного Крыма, в районе Байдарской долины (рис. 1а) в донных отложениях верхнего течения реки Черная был установлен интервал (2 км) с развитием галек известняков с тонкими черными корочками толщиной от 0,1 до 0,5 мм, сложенными оксидами-гидроксидами марганца (рис. 1б). В последующие годы (2019-2022 гг.) выполнялись мониторинговые гидрогеохимические исследования, а также велась работа на многочисленных обнажениях с целью выявления коренных источников марганцевой минерализации.

Выполнено комплексное изучение материала корочек: рентгеноструктурный анализ (РСА) с применением температурной обработки образцов (аналитик Н.А. Пальчик), АСП-МС, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с микрозондовым спектральным анализом, инфракрасная и Рамановская спектроскопия (аналитик Т.А. Мороз). По результатам РСА основная фаза – слоистый Mn минерал бузерит-I низкой степени кристалличности. В качестве примесей присутствуют бернессит, вернадит, пирохроит, янгунит, родохрозит, кальцит и кварц. Считается, что бузерит является наиболее поздним минералом гипергенеза [9]. Гидрогеохимические исследования выполнены в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов ТПУ (аналитики Погуца А.С., Куровская В.В., Татарская Ю.Ф., Шведская Э.С.).

По данным СЭМ наблюдается неравномерность развития марганцевой корочки (светлое), сохраняющей пятна карбоната (темное) (рис. 2а). В корочке присутствуют более плотные однородные участки, сложенные преимущественно гидроксидами Mn, которые разделены полигональной сеткой типа трещин синерезиса с более рыхлой микроструктурой и концентрацией остатков диатомовых водорослей (рис. 2б). Состав диатомей кремнистый (опал) с различной примесью гидроксидов Mn (рис. 2в). Кроме того, встречены овальные и округлые биоморфные структуры коккоидной формы, сложенные гидроксидами Mn, похожие на описанные А.В. Пахневичем [11] (рис. 2г). Таким образом, подтверждаются представления В.И. Вернадского 1934 г о роли биоты в рудогенезе марганца.

По данным АСП-МС и микрозондового анализа состав корочки, значительно обогащенный Mn (24,0 %), существенно (на 1-2 порядка по сравнению с кларком в осадочных породах – 0,067 %) обеднен большинством малых элементов, в том числе, и редкоземельными. Близко и немного выше кларка содержание P, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr. На порядок выше содержание Co, Ni, As, Se, Te, Ba, Au, Bi. Аналогичная тенденция отмечалась для озерных Mn-образований в сравнении с морскими и океаническими [6].

Геохимические исследования горных пород склонов Байдарской долины (известняки различной структуры) не выявили в их составе повышенных концентраций Mn. Однако, в имеющихся публикациях есть указание на локализацию марганцеворудных проявлений в верхнеюрских известняках холма Азис-Баир, расположенного в центральной части долины (см. рис. 1б). По результатам химических анализов рудопроявление представляет собой смесь псиломелана и гидрогетита [12]. Псиломелан содержит небольшое количество примесей других элементов и характеризуется значительной обводненностью.

Во время полевого сезона 2022 г удалось опробовать коренные породы упомянутого выше холма Азис-Баир (обнажение № 685, см. рис. 1б). В брекчиевидных известняках марганцевые минералы формируют небольшие линзы вишнево-бурого и буровато-коричневого цвета толщиной от долей мм до 5 мм, протяженностью от первых мм до 7-8 см. При изучении образцов на СЭМ оказалось, что оксиды марганца формируют мелкие гнезда, сложенные пластинчатыми кристаллами размерами до 7-8 мкм и располагающиеся между кристаллами кальцита. В участках, где они концентрируются, содержание их не превышает 10-15%, и рентгенофазовый анализ показывает наличие основной фазы – кальцита и лишь следы марганцевых минералов. Однако, после растворения карбоната, анализ нерастворимого остатка показал, что наряду с кварцем, полевыми шпатами, слюдой диоктаэдрического типа, хлоритом, каолинитом, смектитом и иллит-смектитом, составляющими глинисто-терригенную примесь известняков, в образцах обнаружены оксиды-гидроксиды марганца – тодорокит и бернессит (?). Для целей идентификации минералов марганца в последнее время широко используется Рамановская спектроскопия. Полученные микроспектры комбинационного рассеяния света темных включений в образцах показали широкую полосу с максимумом около 635-640 см⁻¹, форма которой подобна спектрам тодорокитов [15-16].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Ширина наблюдаемой полосы порядка 140 см^{-1} , что не исключает присутствия других оксидов марганца голландитовой субгруппы, а именно бернессита и бузерита [15].

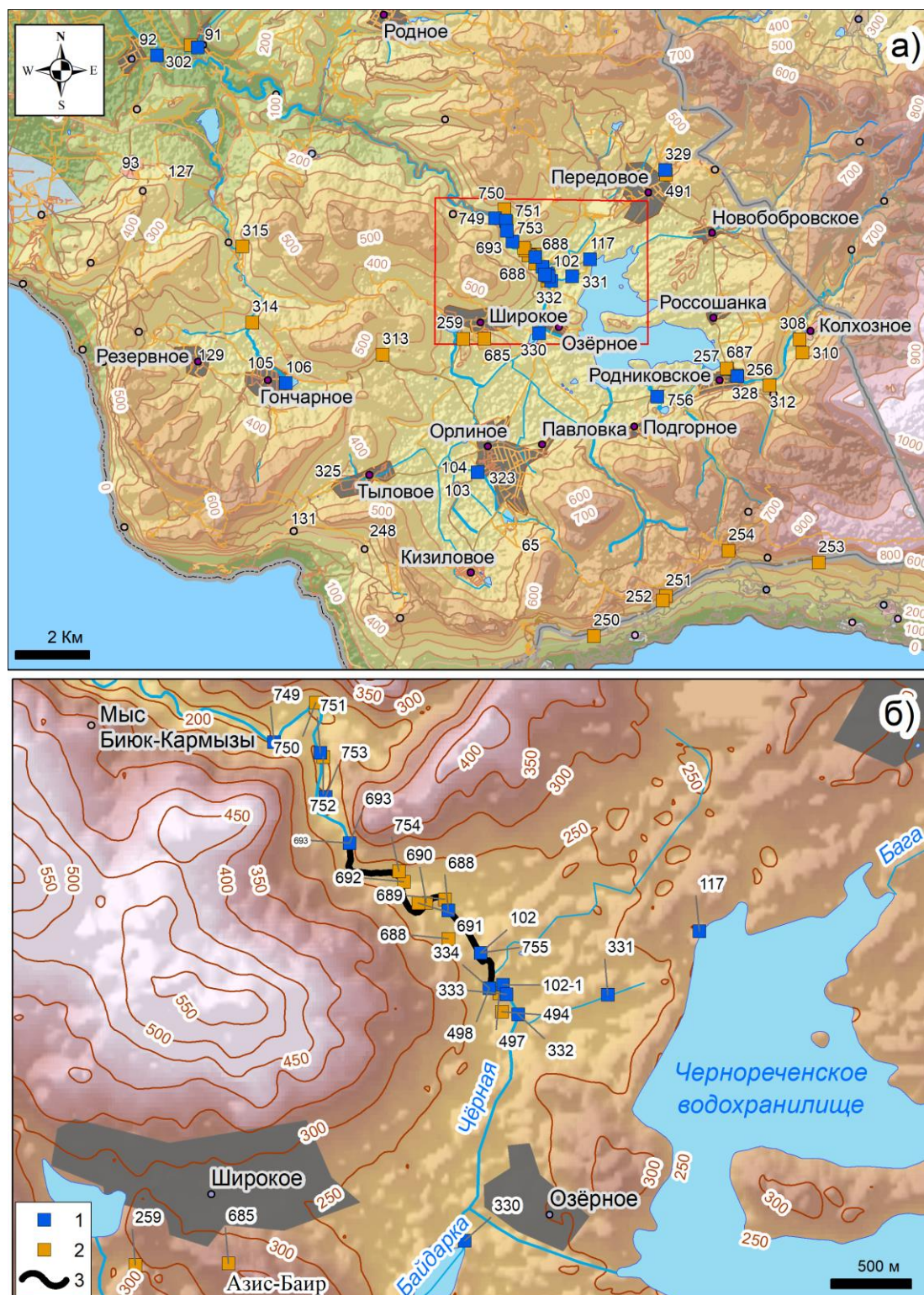


Рис. 1. Карта фактического материала.

Места отбора проб: 1 – поверхностных вод (речные и озерные), 2 – горных пород (обнажения и донные отложения реки Черная); 3 – интервал марганцевого проявления реки Черной

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

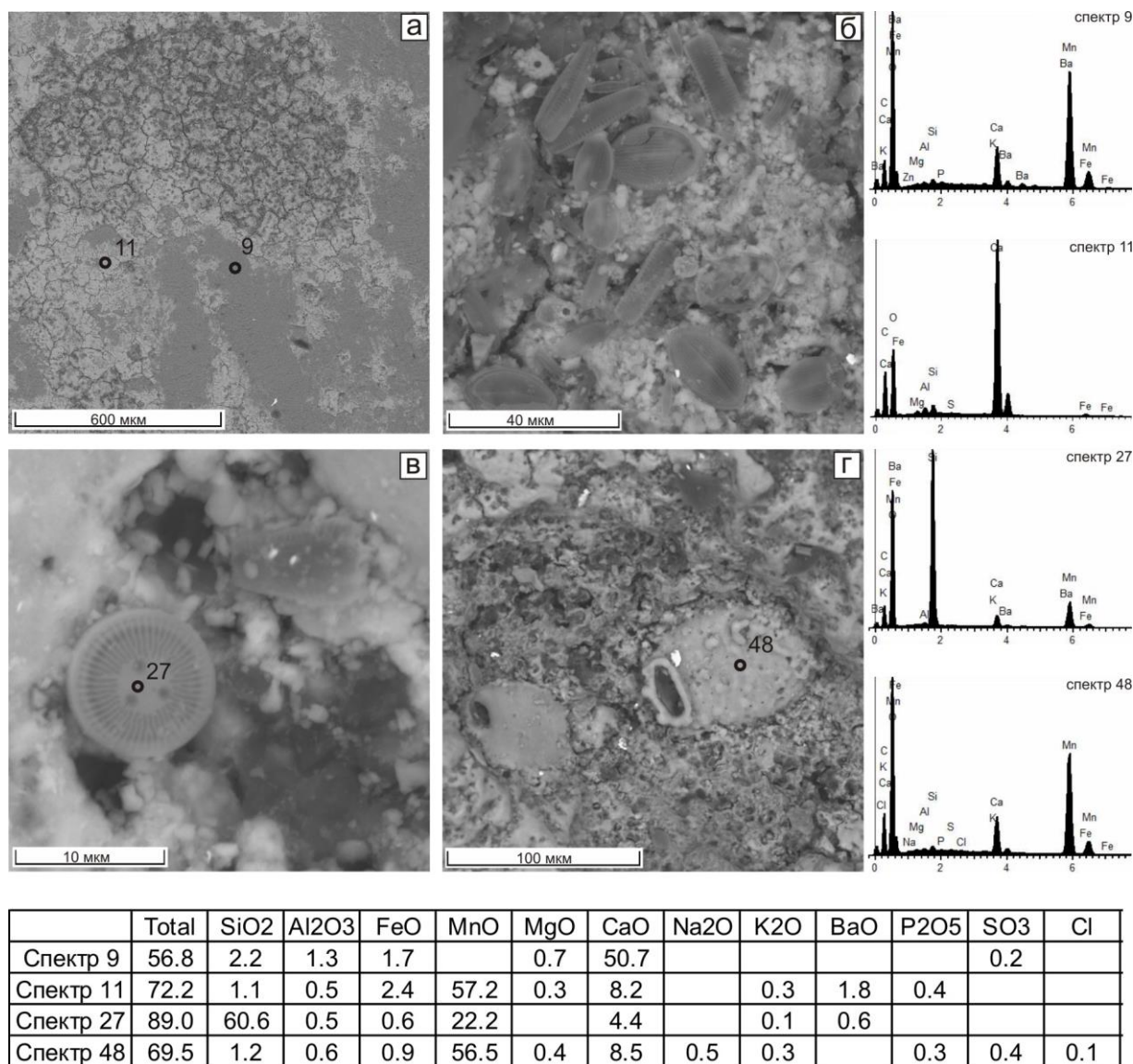


Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального микроанализа марганцевой корочки галек реки Черная (юго-запад Крымского полуострова)

Геохимические особенности природных вод юго-запада Крымского полуострова, включая Байдарскую долину изучались авторским коллективом начиная с 2018 года [1-5, 7-8, 10]. Воды реки Черной характеризуются в основном гидрокарбонатным кальциевым составом с величиной общей минерализации 209 – 308 мг/дм³ и содержанием кремния 0,67 – 1,44 мг/дм³. Геохимические параметры среды отвечают окислительной обстановке с Eh +73 – +226 мВ, со слабощелочным и щелочным pH (7,9 – 8,6) и содержанием растворенного кислорода 6,35 – 11,33 мг/дм³. Установлена интересная закономерность в росте концентраций Mn в речных водах в ряду от сухих сезонов к водообильным, когда средние концентрации возрастают от 0,045 до 0,12 мг/дм³ соответственно. За пределами Байдарской долины у с. Черноречье (14,6 км ниже по течению от водопункта № 752) концентрации марганца в речных водах снижаются до 5,76·10⁻³ – 7,32·10⁻³ мг/дм³. Максимальные концентрации Mn в речных водах установлены в непосредственной близости от холма Азис-Баир – до 1,25 мг/дм³ в 2021 г и до 0,46 мг/дм³ в 2022 г. При этом, абсолютный максимум по Mn за период 2018-2022 гг. выявлен в 2022 г в водах реки Календа – до 2,88 мг/дм³ (см. № 756, рис. 1, а)

Численное физико-химическое моделирование в среде программного комплекса HydroGeo показало, что практически все изученные воды речной сети Байдарской долины пересыщены относительно марганцевых минералов родохрозита, манганита, пиролюзита и курнакита (рис. 3), что при помощи биоты приводит к их осаждению в виде корочек на аллювии. Марганец мигрирует в виде свободного иона Mn²⁺. Среди комплексных соединений встречаются – с органическими веществами гумусового ряда и с карбонатными ионами CO₃²⁻.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

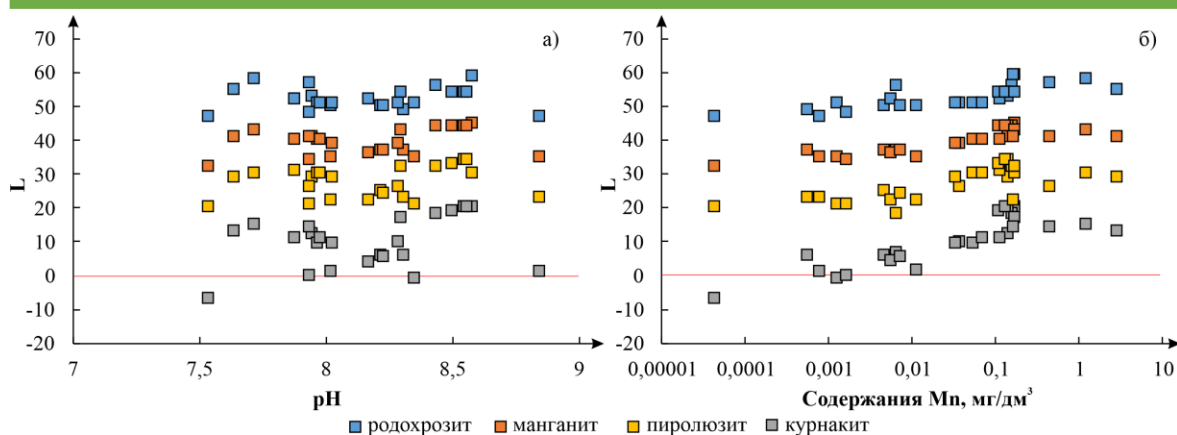


Рис. 3. Расчетная степень насыщения речных и озерных вод Байдарской долины некоторыми марганцевыми минералами при стандартных условиях

Гипергенное марганцевое проявление реки Черной не является исключением. Подобные рудопроявления выявлены в небольших ручьях на востоке [17] и юго-востоке США [14], речной системе Кикукава в Японии [18] и других. При обсуждении генезиса марганцеворудных проявлений в корах выветривания верхнеюрских известняков Крыма исследователи ссылаются на работы С.П. Попова первой половины XX века [12]. В указанных работах все окисные рудопроявления отнесены к контактово-метасоматическим, возникающим вследствие выполнения пустот и трещин в известняках. Первичноосадочные концентрации марганца в известняках вымывались циркулирующими водами и, мигрируя в форме $Mn(HCO_3)_2$, при выходе на поверхность окислялись, реагируя с известняками. Коллоидальная MnO_2 кристаллизовалась и уплотнялась, образуя гнезда псиломелана и других минералов. Е.Ф. Шнюков несколько детализирует протекание этого процесса, отмечая, что мигрирующие в известняках растворы переносили и железо в виде бикарбоната, которое выпадало в виде гидроокислов Fe несколько позднее, чем минералы марганца. Это обуславливает их совместное накопление, часто фиксирующееся в рудопроявлениях Байдарской долины. Решающая роль окислительной среды, в которой проходит процесс определяет приуроченность рудопоявлений к горизонтам выветривания известняков. В некоторых исследованиях, также указывается на важную роль микроорганизмов в окислительно-восстановительном цикле Mn и осаждении карбонатных минералов Mn, что, возможно, является универсальным явлением геологической эволюции [19]. Помимо этого, мы отмечаем резкий геохимический барьер между разгружающимися подземными водами, сформированными в восстановительной среде с высоким содержанием Mn и речными водами с высоким содержанием кислорода, где и происходит осаждение марганцевых минералов при участии биоты.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014 и FSWW-2023-0008.

Литература

1. Геохимические типы природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хвощевская // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – № 17. – С. 401-405.
2. Геохимия природных вод урочища Кастрополь (Южный берег Крымского полуострова) / А.А. Максимова, Д.А. Новиков, А.А. Хвощевская, М.Ю. Коростелев // Устойчивое развитие горных территорий. – 2022. – Т. 14. – № 3. – С. 391-400.
3. Качество природных вод Севастопольской городской агломерации / А.В. Черных, Д.А. Новиков, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хвощевская, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко, Т.А. Яхин // Подземная гидросфера: Материалы XXIII Всероссийского совещания по подземным водам востока России с международным участием. – Иркутск: ИЗК СО РАН, 2021. – С. 552-556.
4. Новые изотопно-гидрогеохимические данные по составу природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.Н. Пыряев, А.А. Хвощевская, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.А. Яхин // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62. – № 12. – С. 1705-1726.
5. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь / Д.А. Новиков, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 8. – С. 105-122.
6. Пальчик, Н.А., Мороз, Т.Н., Григорьева, Т.Н., Мирошниченко, Л.В. Состав и структура марганцевых минералов пресного озера Миассово // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 5. – С. 681-688.
7. Первые данные о распределении урана и тория в природных водах Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Т.В. Корнеева, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хвощевская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – № 4. – С. 461-471.
8. Роль системы "вода – порода" в процессах формирования состава природных вод Севастопольской городской агломерации / А.А. Хвощевская, Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, И.В. Сметанина, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 1. – С. 118-128.
9. Тищенко, А.И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ. – 2015. – 304 с.
10. Токсичные элементы в природных водах Севастопольской городской агломерации: распределение, фон, аномалии / Д.А. Новиков, А.В. Черных, А.А. Хвощевская, А.А. Максимова, А.С. Деркачев, Ф.Ф. Дульцев, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко, Т.А. Яхин // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 19-92.
11. Школьник, Э.Л., Жегалло, Е.А., Батулин, Г.Н. и др. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методом сканирующей электронной микроскопии. – М.: Эслан. – 2012. – 472 с.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

12. Шнюков, Е.Ф., Орловский Г.Н. Марганцеворудные проявления Горного Крыма // Минералогия осадочных образований. – Киев: Наукова думка. – 1977. – Вып.4. – С. 104-110.
13. Шнюков, Е.Ф., Соболевский Ю.В., Кутний В.А. Генетические особенности марганцеворудной и фосфатной минерализации Баракольской котловины (Восточный Горный Крым) // Геологический журнал. – 1993. – № 1. – С. 3-9.
14. Carpenter, R.H., Pope, T.A., Smith, R.L. Fe–Mn oxide coatings in stream sediment geochemical Surveys // Journal of Geochemical Exploration. – 1975. – Vol. 4. – P.349-363.
15. Lafuente, B., Down, R.T., Yang, H., Stone, N. The power of databases: the RRUFF project, in: T. Armbruster and R.M. Danisi (Eds.), Highlights in Mineralogical Crystallography, Berlin, Germany. W. De Gruyter, Berlin. – 2015. – P. 1-30.
16. Post, J.E., McKeown, D.A., Heaney, P.J. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures // American Mineralogist. – 2020. – Vol. 105. – P. 1175-1190.
17. Robinson, G.D. Major-element chemistry and micromorphology of Mn-oxide coatings on stream alluvium // Applied Geochemistry. – 1993. – Vol. 8. – P. 633-642.
18. Tani, Y., Miyata, N., Iwahori, K., Soma, M., Tokuda, S., Seyama, H., Theng, B.K.G. // Biogeochemistry of manganese oxide coatings on pebble surfaces in the Kikukawa River System, Shizuoka, Japan // Applied Geochemistry. – 2003. – Vol. 18. – P. 1541-1554.
19. Zhang, B., Cao, J., Hu, K., Liao, Z., Zhang, Y., Shi, C. Microbially-mediated Mn redox cycling and Mn carbonate precipitation in the Marinoan glacial aftermath, South China // Global and Planetary Change. – 2022. – Vol. 217. – 103950.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ТОРЕЙСКИХ ОЗЕР КАК РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА Дребот В.В., Лепокурова О.Е.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Томск, Россия

Формирование химического состава подземных вод является сложным гидрогеохимическим процессом, который зависит от большого количества разнообразных факторов. Именно поэтому в последние десятилетия ученые по всему миру на примерах различных территорий и экспериментальных данных пытаются установить соподчиненность этих факторов, чтобы объяснить образование того или иного химического состава воды. Наиболее убедительно с точки зрения авторов выглядит развиваемое Сибирской гидрогеохимической школой положение о равновесно-неравновесном характере взаимодействия в системе вода–порода, сформулированного С.Л. Шварцевым [2], который в качестве определяющего фактора выделяет степень равновесия воды с минералами вмещающих пород. В рамках настоящей работы характер такого взаимодействия будет исследован с помощью данных по концентрациям редкоземельных элементов. Редкоземельные элементы (РЗЭ) в составе природной воды широко используется в качестве индикаторов геохимических процессов взаимодействия в системе вода-порода, в том числе реконструкции условий образований подземных вод [1, 3, 9]. Обусловлено это тем, что профиль распределения РЗЭ в воде в целом повторяет профиль распределения этих элементов в водовмещающих породах. Однако однозначная интерпретации поведения РЗЭ в природных водах осложняется различными процессами, такими как формирование водных комплексов, коллоидный транспорт, ионный обмен и адсорбция, что приводит к фракционированию этих элементов в водных растворах по сравнению с материнской породой [11].

Объектом исследования являются подземные воды, а также связанные с ними поверхностные воды (озерные, речные) и атмосферные осадки, отобранные на прилегающей территории озер Зун- и Барун-Торей. Озера расположены на юго-востоке Забайкальского края, южная граница участка совпадает с государственной границей Россия-Монголия (рис. 1).



Рис. 1. Обзорная карта района исследований с нанесением точек опробования

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Район характеризуется недостаточностью увлажнения и островным распространением вечной мерзлоты [8]. Абсолютные отметки рельефа понижаются с севера на юг – в сторону наиболее крупных озер Зун и Барун-Торей (самая низкая отметка находится на дне озера Барун-Торей – 591.4 м н.у.м). Территория приурочена к Торейской впадине неправильно-изометрической формы, большая часть которой занята одноимёнными озёрами. Впадина заполнена современными осадочными отложениями, чаще всего представленными аллювиальными или озёрными песками, алевритами, галечниками и суглинками. Широкое распространение имеют осадочно-вулканогенные образования мела, представленные трахиандеизабазальтами, туфами, алевролитами, песчаниками и т. д. [12].

Характерной особенностью исследуемых подземных вод является поэтапная сменяемость химического состава вод от $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ на самых высоких отметках рельефа за пределами водосборного бассейна Торейских озёр (область питания) через $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ на самых низких отметках (область разгрузки на водосборе Тореев), сопровождающаяся ростом общей минерализации воды (рис. 2) [14].

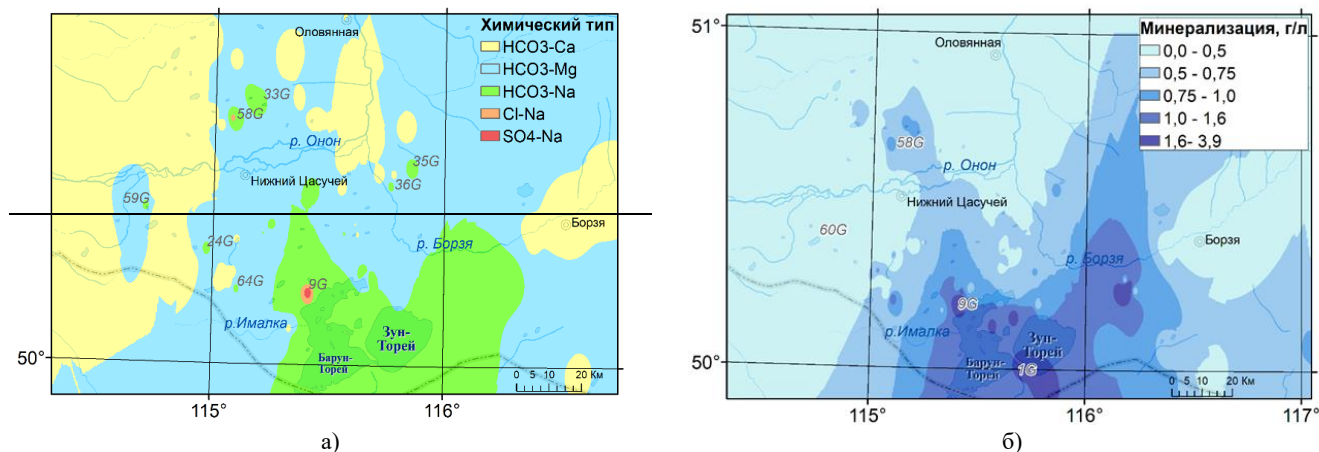


Рис. 2. Распределение химических типов (а) и общей минерализации (б) исследуемых подземных вод

В основу исследования легли данные по микрокомпонентному составу 59 проб подземных вод верхней динамической зоны: родники, колодцы и скважины глубиной до 70 м, отобранных совместно с учеными из Института природных ресурсов экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН, г. Чита) в летние полевые сезоны 2017–2019 и 2021 гг. Для изучения источников питания подземных вод и особенностей миграции химических элементов было отобрано 6 проб атмосферных (дождевых) осадков. Для выявления возможной взаимосвязи с поверхностными водами территории дополнительно опробовали реки (9 проб) и озера разного состава (10 проб). Одновременно отбирали образцы вмещающих горных пород и продуктов выветривания. Микрокомпонентный состав вод определялся масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ (г. Томск) и Аналитическом центре ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Пробы воды отбирались в стерильные пластиковые или стеклянные тары, предварительно трижды промытые исследуемой водой. Исследования образцов водовмещающих горных пород были выполнены в Аналитическом центре геохимии природных систем ТГУ (г. Томск) петрографическим, рентгеноструктурным и рентгенофлуоресцентным методами, а также масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и растровой электронной микроскопией. Все полученные данные были статистически обработаны в программном пакете Statistica с учетом закона распределения. Геообработка и картографический материал подготовлены в программном комплексе ArcGIS. Для построения обзорной карты были использованы и доработаны готовые цифровые модели района исследования с сайта ВСЕГЕИ от 2015 и 2019 года листов М-50-ХIII, XIV, XV, XX, XXI Даурской [5,6] и Приаргунской [7] серии.

Общее количество редкоземельных элементов в исследуемых природных водах варьирует в широких пределах: от 0,01 мкг/л до 1,0 мг/л (табл.). Распределение РЗЭ в разных типах природных вод региона продемонстрировано на рис. 3. Нормирование было выполнено относительно североамериканского сланца (NASC). Содержание РЗЭ в водах разных типов отличаются. Высокие значения характерны для солёных озёр и углекислого источника. В пресных подземных водах обрамления Торейской впадины показатели РЗЭ ниже, а в подземных водах водосборного бассейна, которые характеризуются более высокой минерализацией, рН и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ составом – самые низкие.

РЗЭ поступают в воду в результате растворения калиевых полевых шпатов, плагиоклазов и пироксенов, поэтому графики распределения РЗЭ в растворе нередко повторяют спектры для водовмещающих пород и почв, которые содержат эти минералы [10]. В районе исследования магматические породы основного состава представлены преимущественно базальтами и метадолеритами, в которых преобладают плагиоклазы, кислого состава – гранитами и гранодиоритами, основная масса которых сложена калиевыми полевыми шпатами, альбитом, роговой обманкой. Метаморфические породы представлены сланцами и кварцитами, состоящими преимущественно из глинистых минералов и частиц кварца. В качестве осадочных образований использован состав отобранного на побережье Тореев алевроглинистого осадка, матрица которого состоит из глинисто-слудистых агрегатов с обломками зерен альбита, полевых шпатов и барита. Для удобства сравнения спектров образцов пород также был использован стандарт NASC, т. к. он традиционно применяется для изучения РЗЭ в природных водах (рис. 4).

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

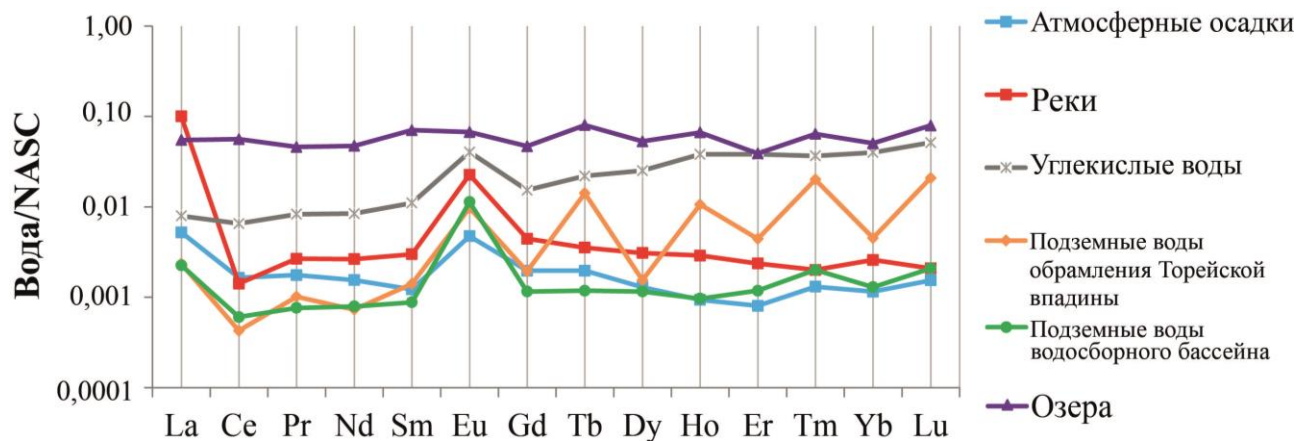


Рис. 3. Нормализованные относительно NASC графики РЗЭ в природных водах района

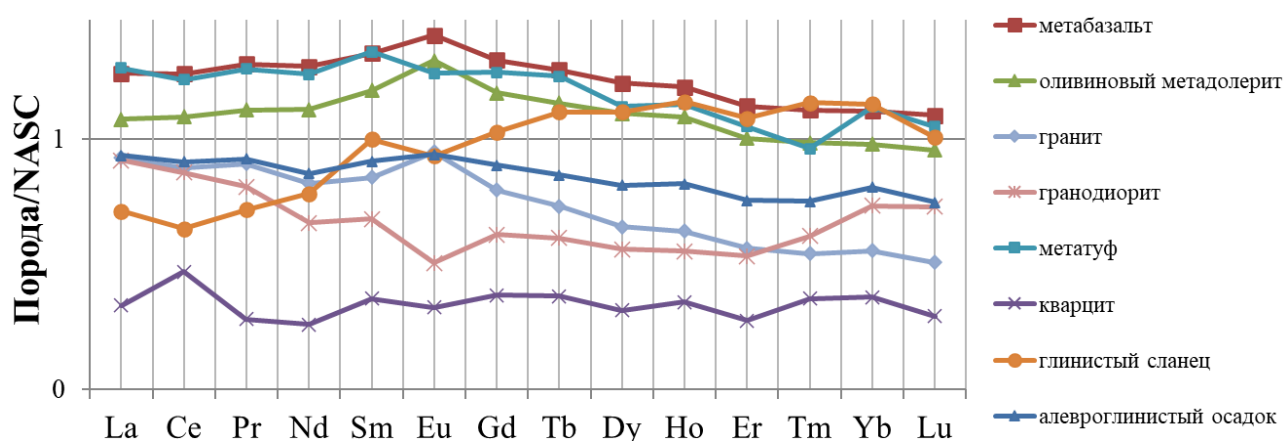


Рис. 4. Нормализованные графики РЗЭ в породах района Торейских озер

Анализ распределений РЗЭ в природных водах и водовмещающих магматических породах показал схожесть спектров, выражаемую в незначительном преобладании легких лантаноидов над тяжелыми с положительным европиевым максимумом. Европиевая аномалия контролируется главным образом полевыми шпатами, особенно плагиоклазом, т. е. в текущих условиях, вероятно, происходит растворение этих минералов водой. Отрицательная цезиевая аномалия в водах, вероятнее всего, связана с его удалением из раствора вследствие окисления [10, 13].

При этом характер профилей распределения РЗЭ (при разных уровнях концентраций) для всех типов вод схож, за исключением подземных вод обрамления Торейской впадины (оранжевая линия) (рис. 3). Для них же характерно изменение соотношения легких/тяжелых РЗЭ (рис. 5). Это факт представляет явный интерес.

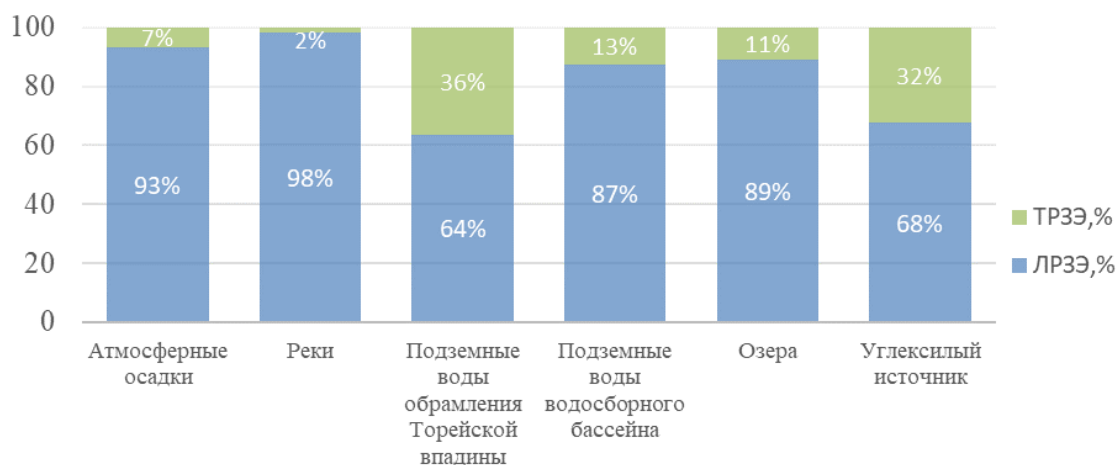


Рис. 5. Соотношения легких и тяжелых РЗЭ в природных водах района Торейских озер

Таблица

Содержание редкоземельных элементов в природных водах района Торейских озер, мкг/л

| Химический элемент | Атмосферные осадки | | | Реки | | | Углекислый источник | Подземные воды | | | | | | Озера | | |
|--------------------|--------------------|---------|-------|-------|---------|-------|---------------------|------------------------------|---------|-------|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | | Обрамления Торейской впадины | | | Водосорного бассейна | | | | | |
| | Сред. | Мин. | Макс. | Сред. | Мин. | Макс. | | Сред. | Мин. | Макс. | Сред. | Мин. | Макс. | Сред. | Мин. | Макс. |
| La | 0,17 | 0,02 | 0,30 | 3,20 | 0,05 | 10,1 | 0,25 | 0,08 | 0,002 | 5,79 | 0,07 | 0,002 | 3,67 | 1,75 | 0,002 | 194 |
| Ce | 0,12 | 0,03 | 0,23 | 0,10 | 0,01 | 0,30 | 0,47 | 0,03 | <0,0005 | 3,00 | 0,04 | 0,002 | 5,98 | 4,08 | 0,002 | 403 |
| Pr | 0,01 | 0,004 | 0,03 | 0,02 | 0,001 | 0,06 | 0,06 | 0,01 | <0,0005 | 0,33 | 0,01 | <0,0005 | 0,62 | 0,36 | <0,04 | 48,1 |
| Nd | 0,05 | 0,01 | 0,09 | 0,09 | 0,004 | 0,22 | 0,28 | 0,02 | 0,002 | 1,24 | 0,03 | 0,002 | 2,32 | 1,56 | 0,002 | 182 |
| Sm | 0,01 | 0,003 | 0,009 | 0,02 | 0,001 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | <0,0005 | 0,22 | 0,01 | <0,0005 | 0,45 | 0,40 | <0,04 | 35,4 |
| Eu | 0,01 | 0,003 | 0,01 | 0,03 | 0,002 | 0,06 | 0,05 | 0,01 | 0,002 | 0,13 | 0,01 | 0,0005 | 0,14 | 0,08 | <0,04 | 6,94 |
| Gd | 0,01 | 0,003 | 0,02 | 0,02 | 0,005 | 0,06 | 0,08 | 0,01 | 0,005 | 0,18 | 0,01 | 0,03 | 0,51 | 0,24 | 0,01 | 35,7 |
| Tb | 0,002 | <0,0005 | 0,002 | 0,003 | 0,0001 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | <0,0005 | 0,03 | 0,001 | <0,0005 | 0,08 | 0,07 | <0,04 | 4,76 |
| Dy | 0,01 | 0,002 | 0,01 | 0,02 | 0,001 | 0,04 | 0,13 | 0,01 | <0,0005 | 0,14 | 0,01 | 0,001 | 0,46 | 0,28 | <0,04 | 25,0 |
| Ho | 0,001 | 0,0004 | 0,002 | 0,003 | 0,0001 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | <0,0005 | 0,03 | 0,001 | <0,0005 | 0,06 | 0,07 | <0,04 | 4,38 |
| Er | 0,003 | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,0005 | 0,02 | 0,13 | 0,02 | <0,0005 | 0,06 | 0,004 | <0,0005 | 0,16 | 0,13 | <0,04 | 11,8 |
| Tm | 0,001 | <0,0005 | 0,001 | 0,001 | 0,0001 | 0,002 | 0,02 | 0,01 | <0,0005 | 0,03 | 0,001 | <0,0005 | 0,02 | 0,03 | <0,04 | 1,45 |
| Yb | 0,004 | <0,0005 | 0,004 | 0,01 | <0,0005 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | <0,0005 | 0,05 | 0,004 | <0,0005 | 0,16 | 0,16 | <0,04 | 8,60 |
| Lu | 0,001 | <0,0005 | 0,001 | 0,001 | <0,0005 | 0,002 | 0,02 | 0,01 | <0,0005 | 0,03 | 0,001 | <0,0005 | 0,03 | 0,04 | <0,04 | 1,20 |
| ∑РЗЭ | 0,36 | 0,08 | 0,66 | 3,46 | 0,06 | 10,8 | 1,18 | 0,16 | 0,01 | 10,7 | 0,17 | 0,01 | 13,2 | 8,24 | 0,01 | 870 |
| ТРЗЭ | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,15 | 0,56 | 0,09 | 0,005 | 0,53 | 0,02 | 0,03 | 1,47 | 1,01 | 0,01 | 92,8 |
| ∑РЗЭ | 0,39 | 0,08 | 0,70 | 3,52 | 0,07 | 11,0 | 1,75 | 0,25 | 0,01 | 11,2 | 0,19 | 0,03 | 14,7 | 9,25 | 0,02 | 962 |

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Подземные воды обрамления Торейской впадины воды находятся на начальном этапе взаимодействия вод с вмещающими породами, интенсивность протекания которого, по-видимому, привела к мощному фракционированию в системе вода-порода с депленированием в сторону тяжелых РЗЭ из пород в воду [4]. Затем скорость процесса выщелачивания замедлилась и уже для вод водосбора профиль выровнялся и стал коррелировать с другими водами района. В углекислом источнике ТРЗЭ, вероятно, формируются комплексы с карбонат ионом, т.е. происходит фракционная миграция РЗЭ из вмещающих пород, характеризуемая увеличением миграционных способностей от ЛРЗЭ к ТРЗЭ.

Таким образом, первые исследования распределения редкоземельных элементов в составе природных вод района Торейских озер показали, что РЗЭ всех природных вод накапливаются по-разному. Суммарные концентрации РЗЭ в подземных водах ниже, чем в озерных (на 1-2 порядка) и даже речных и атмосферных осадках, что обусловлено более высокими значениями pH и менее окислительной средой. Хуже всего РЗЭ мигрируют в $\text{HCO}_3\text{-Na}$ подземных водах [4], что и видно для вод водосбора Тореев. В то время как в обрамлении характерно фракционирование в системе вода-порода с депленированием в сторону тяжелых РЗЭ из пород в воду и изменение соотношения легких/тяжелых РЗЭ. Несмотря на то, что в озерах показатель pH тоже высокий, окислительная среда и большая соленость вод являются хорошей средой для накопления РЗЭ. При этом наибольшие содержания РЗЭ в подземных водах фиксируются в точках 30G и 43G (обрамления Торейской впадины) и 70G (на водосборе), для которых также характерны высокие концентрации Ga, Be, Fe, Ag, As, Al и Cu, что может указывать на общий источник, представленный первичными алюмосиликатами водовмещающих пород (полевые шпаты и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФНИ РАН (№0266-2022-0016).

Литература

1. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов [Текст] / Ю. А. Балашов. – Москва: Наука, 1976. – 267 с.
2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 т. Т. 2: Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза / В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокурова, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
3. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий [Текст] / О. В. Чудаев, Н. А. Харитоновна, Г. А. Челноков, И. В. Брагин, Е. Г. Калитина, Владивосток: Дальнаука. – 2017. – 152 с.
4. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-алинской складчатой области (Дальний восток России) [Текст] / Н. А. Харитоновна, Е. А. Вах, Г. А. Челноков, О. В. Чудаев, И. А. Александров, И. В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68–82.
5. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Издание второе. Серия Даурская. Лист М-50-XIII (Новый Дурулгуй). Объяснительная записка / А.В. Куриленко [и др.]. – М: Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2019b. – 102 с.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Издание второе. Серия Даурская. Лист М-50-XIV (Ниж. Цасучей), XX (Соловьевск). Объяснительная записка; под ред. Е. В. Нечпаев / А.В. Куриленко [и др.]. – М: Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2019. – 98 с.
7. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Издание второе. Серия Приаргунская. Лист М-50-XV, XXI (Борзя, Даурия). Объяснительная записка / В.В. Павлова [и др.]. – М : МФ ВСЕГЕИ, 2015. – 206 с.
8. Давыдова Н. Д. Изменения в компонентах степных геосистем Юго-восточного Забайкалья в условиях потепления климата [Текст] // Аридные экосистемы. – 2022. – Т. 28. – № 1 (90). – С. 3–10.
9. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) [Текст] / Е. А. Вах, А. С. Вах, Н. А. Харитоновна // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т 32. – № 1. – С. 105–115.
10. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: её состав и эволюция / С. Р. Тейлор, С. М. Мак-Леннан, М: Мирс 1988. – 384 с.
11. Чудаев О. В., Чудаева В. А. Микроэлементы и элементы редкоземельной группы в минеральных водах Приморья [Текст]. – Владивосток: Дальнаука. – 2000. – С. 93–96.
12. Borzenko S. V., Shvartsev S. L. Chemical composition of salt lakes in East Transbaikalia (Russia) [Text] // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 103. – С. 72–84.
13. Geochemistry of Na– HCO_3 groundwater and sedimentary bedrocks from the central part of the Sikhote-Alin mountain region (Far East of Russia) [Text] / N.A. Kharitonova, G.A. Chelnokov, A.A. Karabtsov, V.I. Kiselev // Applied Geochemistry. – 2007. – V. 22. – № 8. – С. 1764–1776.
14. Main formation conditions of soda-type groundwater: A case study from south-eastern Transbaikal region (Russia) [Text] / S. V. Borzenko, V. V. Drebot, I. A. Fedorov // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 123. – С. 1–16.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД

Ершов В.В.

*Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск, Россия
Геологический институт РАН, г. Москва, Россия*

Грязевой вулканизм – это геологическое явление планетарного масштаба, в котором с переменной интенсивностью происходит фокусированная разгрузка подземных флюидов в разломных зонах земной коры. История изучения грязевого вулканизма насчитывает уже около 200 лет. Однако к настоящему времени многие аспекты этого природного явления не имеют удовлетворительного объяснения, оставаясь на уровне разного рода допущений и предположений. Это касается, в частности, вопросов генезиса грязевулканического вещества и его геохимической трансформации при миграции из грязевулканического очага на земную поверхность. Рассмотрим подробнее в данной работе некоторые из актуальных

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

вопросов формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод на примере Азербайджана – региона с наибольшим количеством крупных и активных наземных грязевых вулканов. Масштабные гидрогеохимические исследования грязевых вулканов проводились здесь в 2010 г. – опробовано более 30 вулканов [1]. В последующие годы они были дополнены нашими собственными исследованиями. В совокупности это позволило получить достаточно большую выборку данных, размер которой уже позволяет выявить значимую информацию при анализе этих данных.

На современном этапе научного познания грязевого вулканизма принято считать, что первичным источником грязевулканических вод являются седиментационно-погребенные морские воды. Впоследствии эти воды смешиваются в разной пропорции с дегидратационными водами, выделяющимися из глинистых минералов при катагенетическом процессе превращения смектита в иллит. Мы тоже придерживаемся такой же интерпретации в своих работах [2, 3]. Однако по мере накопления геохимических данных мы приходим к выводу, что общепринятая интерпретация зачастую не удовлетворяет эмпирическим данным и требует уточнений, дополнений, изменений. Поиск и анализ таких проблемных вопросов является начальным этапом перехода к новым концепциям в геохимии грязевого вулканизма.

На сегодняшний день известно очень мало о содержании микроэлементов и закономерностях их поведения в грязевулканических водах. Отметим, что определение концентрации микроэлементов в грязевулканических водах из-за ее высокой минерализации является нетривиальной химико-аналитической задачей. В данной работе впервые представлены данные (опробовано 14 вулканов) о содержании широкого перечня элементов в грязевулканических водах Азербайджана (рис. 1). Химический анализ проб выполнен в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН (основные анионы и катионы) и Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Полученные данные нормированы на элементный состав морской воды из работы [9]. При статистической обработке данных использовались методы непараметрической статистики [6].

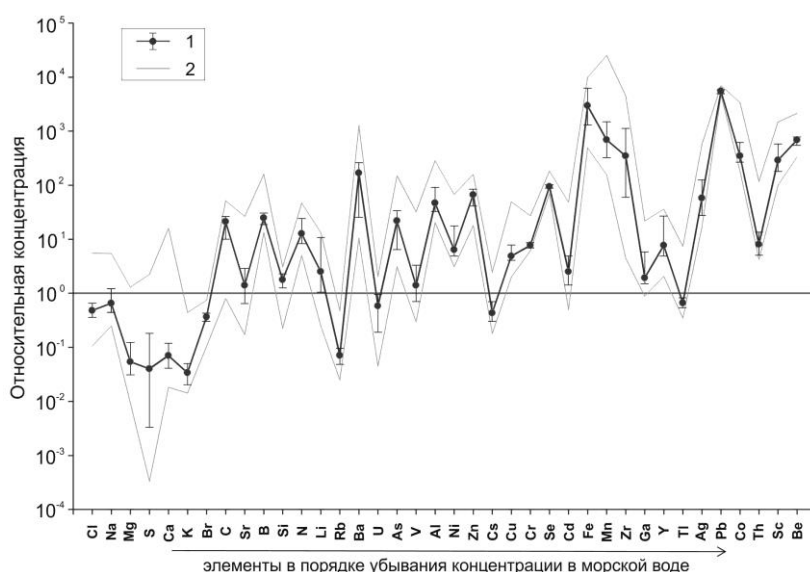


Рис. 1. Элементный состав вод грязевых вулканов Азербайджана, нормированный на элементный состав морской воды: 1 – медианное значение по анализируемой выборке данных и 90 % доверительный интервал для медианы; 2 – максимальное и минимальное значение по анализируемой выборке данных

Концентрации многих микроэлементов в водах грязевых вулканов Азербайджана существенно – в десятки, сотни и тысячи раз – выше, чем в морской воде. При этом концентрации Cl и Na в грязевулканических водах сопоставимы с таковыми в морской воде, т.е. испарительное концентрирование не может быть причиной указанного превышения. Заметим также, что грязевулканические воды обеднены K, Ca, Mg и SO₄ относительно морской воды. В литературе встречаются предположения о причинах обогащенности грязевулканических вод микроэлементами: десорбция из обменного комплекса глин [5]; увеличение концентрации HCO₃ ускоряет взаимодействие вода-порода и приводит к повышению содержания микроэлементов в воде [7]. Используя метод ранговой корреляции Спирмена, нами установлено, что для вод грязевых вулканов Азербайджана наблюдаются статистически значимые положительные корреляционные связи между концентрацией HCO₃ и концентрацией большинства микроэлементов, нормированных на концентрацию Cl.

Считается, что смешение в грязевулканических очагах соленых седиментационно-погребенных морских вод с пресными дегидратационными водами находит отражение в изотопном и химическом составе разгружаемых вод – происходит увеличение содержания кислорода-18 с одновременным уменьшением концентрации Cl. Фигуративные точки на графике $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ в целом вписываются в эту гипотезу (рис. 2), поэтому такие графики повсеместно используются в геохимических исследованиях грязевых вулканов (в том числе, для расчета доли дегидратационных вод). Однако поведение фигуративных точек на графике $\delta\text{D}-\text{Cl}$ совсем не укладывается в эту гипотезу (рис. 2). На таком графике для грязевулканических вод Азербайджана мы видим области с тремя разными тенденциями: при высокой солености значения δD примерно одинаковые, при средней солености – увеличиваются, при низкой солености – уменьшаются.

Нельзя также считать обоснованным и метод определения доли дегидратационных вод в составе грязевулканических вод, предложенный в работе [11] и используемый затем в работах [7, 8]. Данный метод сводится к следующему приему: на графике $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$ через фигуративную точку, соответствующую изотопному составу дегидратационных вод из аккреционной призмы Nikurangi, была проведена линия, параллельная глобальной линии

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

метеорных вод Крейга (рис. 3). Затем проводится еще несколько параллельных линий, которые в зависимости от расстояния между линией дегидратационных вод и линией метеорных вод присваивается соответствующее процентное содержание дегидратационных вод в смеси вод разного генезиса. По сути здесь используется хорошо известная закономерность, когда на графике $\delta^{18}\text{O}$ – δD фигуративные точки каолиновых глин, сформировавшихся в контакте с метеорными водами, располагаются параллельно линии метеорных вод, т.е. образуют тем самым так называемую каолиновую линию. Причем смещение каолиновой линии относительно линии метеорных вод связано с коэффициентами фракционирования кислорода-18 и дейтерия, которые являются температурно зависимыми. Используя температурные зависимости из работы [12] можно построить каолиновые линии для разных температур (рис. 3). Соответственно можно построить подобные линии и для других глинистых минералов (иллита, смектита). Следовательно, линии с разным процентным содержанием дегидратационных вод можно рассматривать и как линии для вод, которые выделяются при дегидратации глин, сформировавшихся при различных температурах. Кроме того, изотопные показатели дегидратационных вод варьируют в широком диапазоне (рис. 3), поэтому саму идею определения доли дегидратационных вод с помощью одной линии нельзя признать состоятельной.

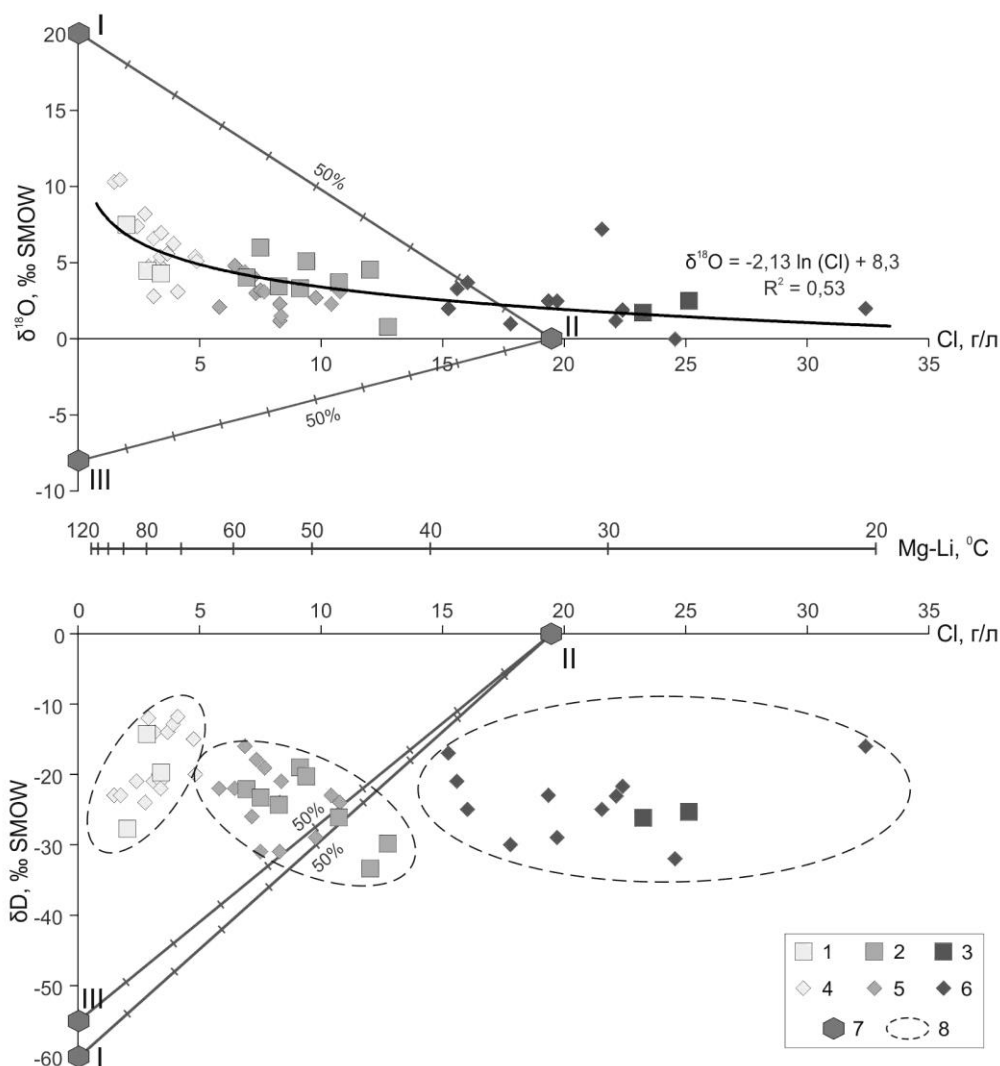


Рис. 2. Содержание кислорода-18, дейтерия и хлорид-иона в водах грязевых вулканов Азербайджана: 1-3 – собственные данные для проб с концентрацией $\text{Cl}^- < 5$ г/л (1), $5 < \text{Cl}^- < 15$ г/л (2) и $\text{Cl}^- > 15$ г/л (3); 4-6 – данные из работы [1] для проб с концентрацией $\text{Cl}^- < 5$ г/л (4), $5 < \text{Cl}^- < 15$ г/л (5) и $\text{Cl}^- > 15$ г/л (6); 7 – конечные члены смешения вод разного генезиса (I – дегидратационная, II – морская, III – метеорная); 8 – области на графике δD – Cl^- , в которых группируются пробы с одинаковой тенденцией в поведении показателя δD

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

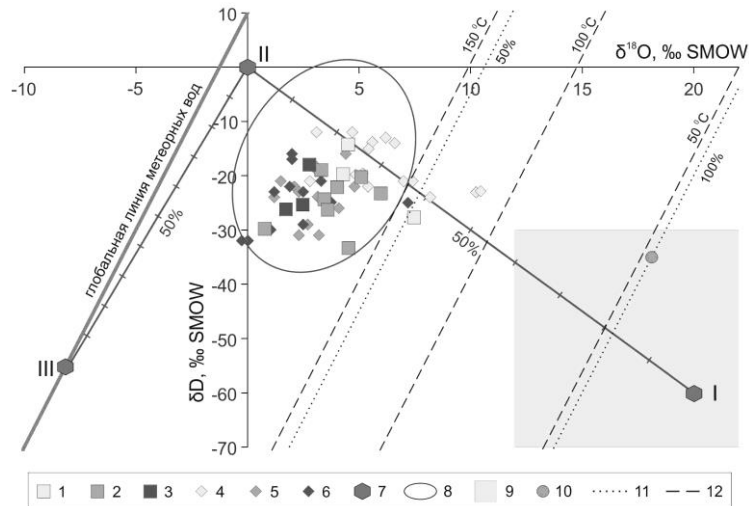


Рис. 3. Соотношение между содержанием кислорода-18 и дейтерия в водах грязевых вулканов Азербайджана: 1-7 – аналогично условным обозначениям на рис. 2; 8 – область, в которой согласно работе [2] группируется большинство проб из грязевых вулканов мира; 9 – поле, которое согласно работе [11] соответствует дегидратационным водам; 10 – изотопный состав дегидратационных вод из аккреционной призмы *Nikrangı* согласно работе [11]; 11 – линия дегидратационных вод согласно работе [11]; 12 – линия каолинита в равновесии с метеорными водами при разных температурах согласно работе [12]

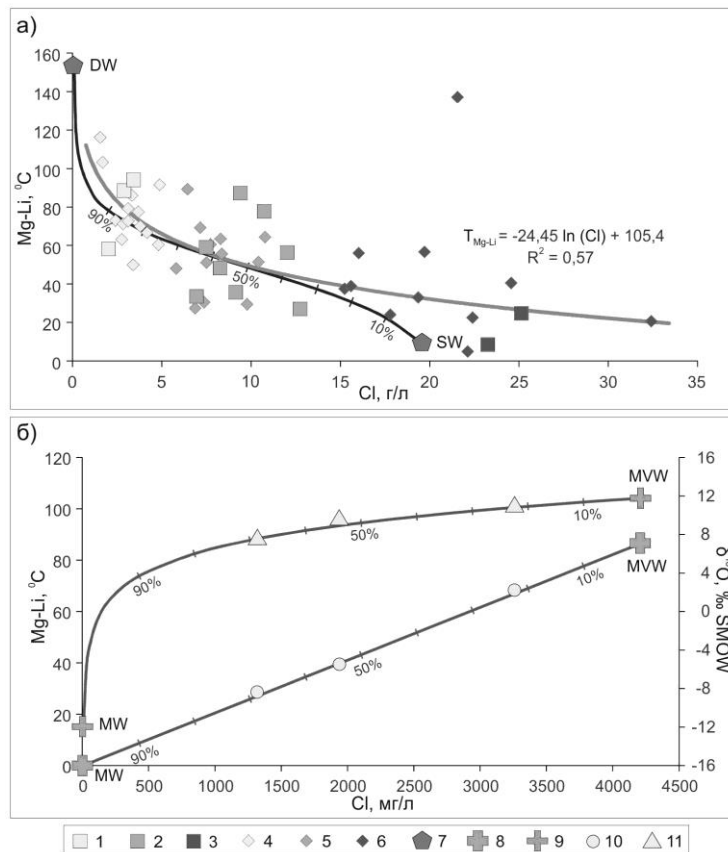


Рис. 4. Пластовые температуры, рассчитанные по *Mg-Li*-геотермометру [10]: а) воды грязевых вулканов Азербайджана; б) воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана по данным гидрогеохимического мониторинга 2015 г. [4]. 1-6 – аналогично условным обозначениям на рис. 2; 7 – конечные члены смешения вод разного генезиса (DW – дегидратационная, SW – морская); 8-9 – соответственно изотопные и температурные показатели вод разного генезиса (MVW – неразбавленные воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана; MW – метеорные воды); 10-11 – соответственно изотопные и температурные показатели, наблюдаемые при смешении вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана с метеорными водами

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Многие гидрогеохимические показатели для грязевулканических вод Азербайджана коррелируют между собой. Как известно, сама по себе корреляция не говорит о причинно-следственной связи. Для интерпретации результатов корреляционного анализа необходимо сделать какое-то базовое предположение и привязаться к какому-либо параметру, который будет считаться опорным и относительно которого в дальнейшем можно будет выстроить логическую цепь рассуждений. В качестве такого параметра удобно было бы взять пластовую температуру грязевулканических вод, которую затем можно пересчитать на глубину залегания грязевулканических очагов. Эту температуру оценивают косвенным способом по гидрохимическим геотермометрам. Mg-Li-геотермометр [10] считается наиболее адекватным для грязевулканических вод [1]. Для грязевулканических вод Азербайджана этот геотермометр дает температуры преимущественно в диапазоне от 25 до 90 °С (рис. 4а). Однако Mg-Li-геотермометр не лишен недостатков: в частности, его формула содержит отношение корня из концентрации Mg к концентрации Li. Поэтому, например, при обычном разбавлении пресной воды, когда концентрации Mg и Li в грязевулканических водах будут пропорционально уменьшаться, значения рассчитанной по геотермометру температуры не будет оставаться неизменной. Эти теоретические выкладки подтверждаются натурными данными (рис. 4б). Если рассчитать линию смещения гипотетической дегидратационной воды с морской водой, то для грязевулканических вод Азербайджана эта линия неплохо совпадает с наблюдаемой линейно-логарифмической зависимостью между рассчитанными пластовыми температурами и концентрацией Cl (рис. 4а). Конечно, нам трудно представить, что в течение длительного времени существования грязевого вулкана результат обсуждаемого смещения не будет в значительной степени скорректирован другими геохимическими процессами (например, растворение-осаждение и сорбция-десорбция при взаимодействии в системе вода-порода). Тем не менее, остается неясной степень искажения пластовых температур, рассчитываемых по Mg-Li-геотермометру, при смешении вод, т.е. непонятно насколько эти температуры будут близки к своим истинным значениям. Соответственно ко всем последующим рассуждениям, привязанным к температурам и глубинам, следует относиться с осторожностью.

Таким образом, в данной работе освещен ряд вопросов, на которые в настоящее время нет убедительных ответов. Мы считаем, что эти вопросы необходимо поставить в ближайшую повестку геохимических исследований грязевого вулканизма и стимулировать тем самым поиск и разработку гипотез для удовлетворительного объяснения полученных фактов. При этом предпочтение следует отдавать такой гипотезе, которая могла бы объяснить сразу совокупность фактов, а не искать разные объяснения для каждого факта по отдельности. Наиболее подходящими для этого являются большие наборы данных (региональные и мировые обобщения), которые позволяют выявить устойчивые закономерности и не дают возможности объяснить непонятные факты какими-то индивидуальными, действующими локально, особыми условиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-47-00035.

Литература

1. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования [Текст] / В. Ю. Лаврушин, И. С. Гулиев, О. Е. Киквадзе, Ад. А. Алиев, Б. Г. Покровский, Б. Г. Поляк // Литология и полезные ископаемые. – 2015. – № 1. – С. 3–29.
2. Никитенко, О. А. Глобальные закономерности формирования изотопного состава ($\delta^{18}\text{O}$, δD) грязевулканических вод [Текст] / О. А. Никитенко, В. В. Ершов // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2017. – № 2. – С. 49–60.
3. Никитенко, О. А. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод [Текст] / О. А. Никитенко, В. В. Ершов // Геохимия. – 2021. – Т.66. – № 10. – С. 887–903.
4. Никитенко, О. А. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности [Текст] / О. А. Никитенко, В. В. Ершов, Б.В. Левин // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 5. – С. 586–589.
5. Лаврушин, В. Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления [Текст] / В. Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
6. Холлендер, М. Непараметрические методы статистики [Текст] / М. Холлендер, Д. Вулф. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 518 с.
7. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone [Text] / E. V. Sokol, S. N. Kokh, O. A. Kozmenko, V. Yu. Lavrushin, E. V. Belogub, P. V. Khvorov, O. E. Kikvadze // Chemical Geology. – 2019. – V. 525. – P. 58–81.
8. Chelnokov, G. A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia) [Text] / G. A. Chelnokov, I. V. Bragin, N. A. Kharitonova // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 559. – P. 942–953.
9. Chester, R. Trace elements in the oceans [Text] / R. Chester // Marine Geochemistry. – Dordrecht: Springer, 1990. – P. 346–421.
10. Kharaka, Y. K. Deep Fluids in Sedimentary Basins [Text] / Y.K. Kharaka, J.S. Hanor // Treatise on Geochemistry. – Oxford: Elsevier Ltd, 2014. – P. 471–515.
11. Reyes, A. G. Sources of solutes and heat in low-enthalpy mineral waters and their relation to tectonic setting, New Zealand [Text] / A.G. Reyes, B.W. Christenson, K. Faure // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2010. – V. 192(3–4). – P. 117–141.
12. Sheppard, S. M. F. Stable Isotope Geochemistry of Clay Minerals [Text] / S. M. F. Sheppard, H. A. Gilg // Clay Minerals. – 1996. – V. 31(1). – P. 1–24.

ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

Зиппа Е.В.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, г. Томск, Россия

Формирование состава термальных вод является дискуссионным и актуальным вопросом современной гидрогеохимии. Решению этого вопроса посвящён широкий спектр исследований учёных [1-3, 6, 7], которые базируются на разных подходах. Наше исследование основывается на концепции д.г.-м.н., профессора С.Л. Шварцева о геологической эволюции системы вода-порода. Суть концепции заключается в равновесно-неравновесном состоянии системы вода-порода, которое подразумевает, что вода всегда неравновесна относительно эндогенных минералов, которые растворяет, но равновесна к определённому набору минералов, которые формирует. При этом, состав подземных вод определяется разностью между количеством элементов, поступающих в раствор путём растворения горных пород, и количеством

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

элементов, связываемых образующимися вторичными минералами. Система вода-порода развивается непрерывно и поэтапно. Каждый этап эволюционного развития системы вода-порода характеризуется определённым геохимическим типом вод, набором образованных вторичных минералов и определённой геохимической средой [5].

Настоящая работа является частью большого исследования, направленного на изучение термальных вод Байкальской складчатой области, оценку их равновесно-неравновесного состояния на основе новых данных о составе терм. Полученные результаты позволят восстановить процессы и механизмы формирования термальных вод, что в дальнейшем послужит основой и для построения концептуальной модели формирования состава терм интрузивных пород. В этой связи, целью настоящего исследования является оценка равновесно-неравновесного состояния термальных вод Байкальской складчатой зоны с дальнейшим выявлением процессов и механизмов взаимодействия в системе вода-порода.

Исследование основано на результатах гидрохимического опробования, проведённого в 2022 г на территории Байкальской складчатой области в пределах Республики Бурятия. Непосредственно на месте пробоотбора был определён ряд показателей: pH и температура измерены с помощью pH-метра HI 9911300, Eh – с помощью ОВП-метра HM Digital ORP 200. Анализ проб по определению химического состава проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск). Химический анализ осуществлён методом титрования при помощи анализатора жидкости «Анион 7-51» (Россия) (HCO_3^- , CO_3^{2-}), атомно-абсорбционным методом (Ca^{2+} и Mg^{2+}), методом ионнообменной хроматографии с использованием хроматографа ICS-1000 «Dionex» (США) (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer, США) (Si). Изотопный анализ воды (D, ^{18}O) проводили с использованием изотопного масс-спектрометра с анализатором элементов TC/EA-IRMS (Finnigan MAT 253, Thermo Scientific, США) в Центре химического анализа и физических испытаний (ECUT, Наньчан, Китай). Состав свободных газов определен методом газовой хроматографии в лаборатории Производственно-геологической компании «Сибгеоком» (Иркутск, Россия). Характер равновесия термальных вод с минералами горных пород оценён по известным методикам, разработанным в [10] и проиллюстрирован на диаграммах устойчивости минералов. Графики проведены для 25 и 100 °С. Индексы насыщения (SI) для термальных вод рассчитаны с помощью программы Geochemist's Workbench [8] при температуре источников.

Территориально исследуемые термы Байкальской складчатой области сосредоточены в пределах в северо-восточной части Республики Бурятия (рис. 1), которая характеризуется широким распространением термальных вод, активно используемых местным населением в бальнеологических целях. В геологическом отношении исследуемая территория расположена на границе докембрийской Сибирской платформы и Байкальской складчатой области и характеризуется широким распространением глубинных разломов, сформированных в результате рифтогенных процессов [3]. Выходы термальных вод Республики Бурятия приурочены в основном к баргузинскому комплексу, представленном интрузивными породами протерозойского возраста [9]. Баргузинский комплекс гранитоидов состоит из двух фаз: 1) среднезернистых порфириовидных (часто гнейсовидных) биотитовых, биотит-роговообманковых и роговообманковых гранитов, граносиенитов, гранодиоритов, сиенитов, диоритов и 2) средне- и мелкозернистых массивные и гнейсовидные (иногда порфириовидные) биотитовые граниты [2, 9].



Рис. 1. Расположение термальных вод Байкальской складчатой области

По результатам анализа газового состава тип термальных вод Республики Бурятия меняется от $\text{N}_2\text{-CH}_4$ до N_2 , однако, следует отметить, что термы преимущественно обогащены азотом. Содержание N_2 варьирует от 34 до 99 об.%. Термы с содержанием N_2 более 85 об.% относятся азотным термальным водам. Также выявлены два источника, где доминирование переходит от азота к CH_4 . Концентрации N_2 ниже 40 об.%, а содержание CH_4 около 61-62 об.%. В данном случае эти два источника относятся к термальным водам $\text{N}_2\text{-CH}_4$. Содержание остальных газов не превышает 1 об.%, за исключением O_2 и CO_2 , концентрации которых достигают 7 и 3 об.% соответственно [11].

Результаты анализа химического состава представлены в табл. 1, из которой видно, что исследуемые термальные воды являются пресными, величина общей минерализации едва достигает 1 г/л и варьирует от 266 до 858 мг/л. При этом, термальные воды являются щелочными, значения pH колеблются от 8,2 до 9,7, что является характерной особенностью азотных терм, отличающих их от большинства других природных вод. Величина Eh преимущественно колеблется

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

от -350 до -110 мВ, но есть исключения, родники Гусихинский и Алгинский, где значения Eh выше 0 и составляют соответственно 38 и 124 мВ [2]. Температуры терм в местах разгрузки варьируют от 21 до 72 °С. Самые низкие значения температуры отмечены для источников Толстихинский и Алгинский (29 и 21 °С соответственно). Вероятно, температура терм понизилась в результате смешения более холодными водами, поскольку рассматриваемые источники разгружаются в непосредственной близости рек [2].

Анионный состав исследуемых терм характеризуется попеременным доминированием SO_4^{2-} и HCO_3^- . Концентрации SO_4^{2-} и HCO_3^- соответственно составляют от 40 до 365 мг/л и от 27 до 154 мг/л. Содержание Cl^- варьирует от 3,5 до 40,5 мг/л. Катионный состав характеризуется преобладанием Na^+ , концентрации которого варьируют от 104 до 211 мг/л. Исключение составляет Алгинский источник, где преобладание от Na^+ переходит к Ca^{2+} и достигают максимального значения 81,7 мг/л. Содержание Ca^{2+} в исследуемых термах изменяется в пределах широкого диапазона от 1,6 до 81,7 мг/л. На фоне основных катионов, Mg^{2+} и K^+ содержится в наименьших количествах, не превышающих соответственно 2,5 и 6 мг/л, за исключением родника Гусихинского (K^+ достигает 12 мг/л). Наряду с основными ионами, для термальных вод Республики Бурятия характерны высокие концентрации F^- и SiO_2 , соответственно варьирующие от 3 до 20 мг/л и от 47 до 125 мг/л. По химическому составу исследуемые термы относятся преимущественно к $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$, реже к $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$ (рис. 2) [2].

Таблица 1

Химический состав термальных вод Байкальской складчатой области

| Название источника | T, °C | pH | Eh, мВ | M* | CO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | SiO ₂ | F ⁻ |
|--------------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|
| Горячинский | 51 | 9,0 | -206 | 685 | 15,6 | 42 | 365 | 6,2 | 34,7 | 2,44 | 149 | 4,3 | 63 | 3 |
| Золотой ключ | 45 | 8,8 | -110 | 526 | 10 | 60 | 210 | 19,6 | 12,9 | 1,22 | 123 | 4,2 | 78 | 7 |
| Кулиные болота | 51 | 9,4 | -115 | 628 | 25,8 | 137 | 133 | 32,6 | 2,1 | 0,73 | 154 | 3,4 | 121 | 19 |
| Змеиный | 37 | 9,6 | -350 | 582 | 25,2 | 144 | 122 | 40,5 | 4,4 | 0,24 | 146 | 2,2 | 88 | 9 |
| Гусихинский | 72 | 8,5 | 38 | 858 | 9,4 | 106 | 356 | 33,5 | 17,2 | 0,98 | 211 | 12 | 101 | 11 |
| Толстихинский | 29 | 9,7 | -240 | 453 | 19,5 | 128 | 92 | 20,8 | 3,2 | 1,22 | 114 | 2,5 | 62 | 10 |
| Алгинский | 21 | 8,2 | 124 | 664 | 3 | 63 | 338 | 15,5 | 81,7 | 1,59 | 104 | 5,6 | 47 | 4 |
| Аллинский | 43 | 9,2 | -339 | 556 | 28,5 | 154 | 88 | 14,3 | 8,6 | 0,73 | 122 | 4,3 | 125 | 12 |
| Умхеский | 48 | 9,5 | -275 | 506 | 42 | 134 | 79 | 12,4 | 1,7 | 0,85 | 125 | 1,9 | 95 | 14 |
| Кучигерский | 38 | 9,5 | -300 | 465 | 29,4 | 110 | 90 | 15,0 | 2,3 | 0,92 | 118 | 1,5 | 86 | 12 |
| Сеюйский | 53 | 9,4 | -244 | 456 | 35,7 | 100 | 85 | 11,0 | 2,0 | 0,31 | 130 | 1,6 | 72 | 19 |
| Хакусский | 47 | 8,4 | - | 266 | 7,2 | 27 | 90 | 3,5 | 17,2 | 0,49 | 72 | 1,0 | 45 | 3 |
| Котельниковский | 63 | 9,5 | - | 375 | 31,2 | 112 | 40 | 19,1 | 2,0 | 0,71 | 93 | 2,7 | 55 | 20 |
| Гоуджекит | 52 | 9,6 | - | 475 | 39,6 | 142 | 76 | 20,6 | 1,6 | 0,49 | 114 | 4,2 | 57 | 19 |
| Мин. | 21 | 8,2 | -350 | 266 | 3 | 27 | 40 | 3,5 | 1,6 | 0,24 | 72 | 1,0 | 45 | 3 |
| Макс. | 72 | 9,7 | 124 | 858 | 42 | 154 | 365 | 40,5 | 81,7 | 2,44 | 211 | 12 | 125 | 20 |
| Сред. | 46 | 9,2 | -183 | 535 | 23 | 104 | 154 | 18,9 | 13,7 | 0,92 | 126 | 3,7 | 78 | 12 |

Термальные воды Байкальской складчатой зоны являются метеорными, что подтверждается полученными данными по изотопному составу воды терм и сравнительным их анализом с изотопным составом атмосферных осадков региона [4]. Изотопный состав характеризуется достаточно низким содержанием D и ¹⁸O, которое колеблется соответственно от -156,3 до -124,5 ‰ и от -22,1 до -17,3 ‰. На рис. 3 видно, фигуративные точки термальных вод расположились вдоль локальной линии метеорных вод, что свидетельствует об их метеорном происхождении [11].

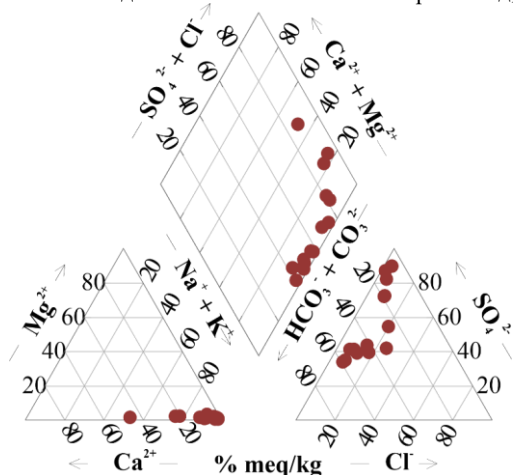


Рис. 2. Химические типы термальных вод Республики Бурятия

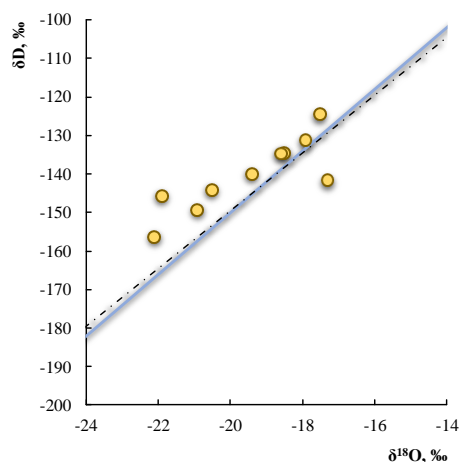


Рис. 3. Соотношение изотопного состава кислорода и водорода термальных вод Байкальской складчатой зоны

Изучение характера равновесия термальных вод по отношению к минералам горных пород необходимо для понимания процессов и механизмов формирования термальных вод. Результаты термодинамического расчёта показали,

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

что термальные воды Байкальской складчатой зоны находятся в равновесии с одними минералами и неравновесны с другими. Результаты расчётов равновесия с карбонатными минералами на примере кальцита (рис. 4а) и магнезита (рис. 4б) представлены на рис. 3, из которого видно, что исследуемые термальные воды насыщены по отношению к кальциту (SI от 0.2 до 1.1) и частично к магнезиту (SI от -1.8 до 0.4), несмотря на низкую минерализацию и низкое содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} . Равновесие с кальцитом и доломитом становится геохимическим барьером, препятствующим накоплению Ca^{2+} и Mg^{2+} в рассматриваемых водах.

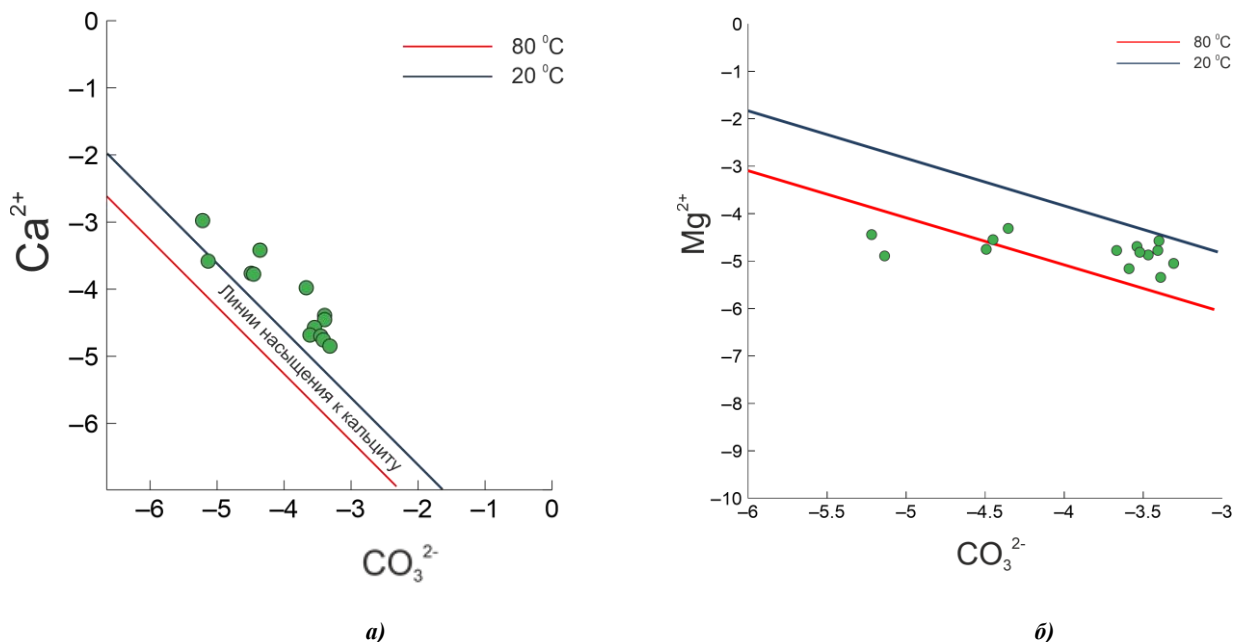


Рис. 4. Равновесие термальных вод Байкальской складчатой области с кальцитом (а) и магнезитом (б)

Кроме того, получено равновесие термальных вод с флюоритом (SI от -0.4 до 0.7). Причём насыщение флюорита достигается при более низких температурах, чем карбонатов. Мы не будем подробно останавливаться на источниках фтора и механизмах его накопления, поскольку это было рассмотрено ранее [6, 7]. Но вкратце отметим, что высокая концентрация F^- в изученных термальных водах является результатом гидролиза алюмосиликатов и длительного взаимодействия терм с первичными минералами.

В отличие от насыщенности карбонатными минералами, для исследуемых терм характер равновесия с алюмосиликатными минералами более сложных (рис. 5). Термальные воды были насыщены альбитом, ломонитом, микроклином, глаукофаном, хлоритом и др. Кроме того, термальные воды не были равновесными с первичными алюмосиликатными минералами, например, анортитом, анальцитом, форстеритом и др.

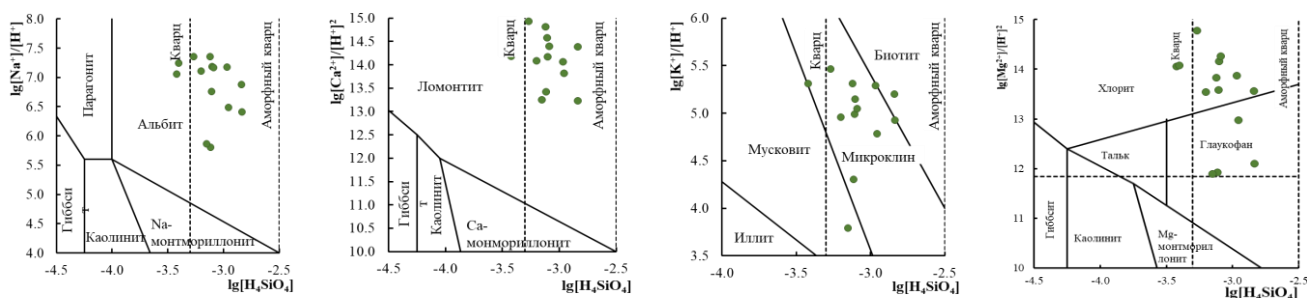


Рис. 5. Равновесие термальных вод Байкальской складчатой области с алюмосиликатными минералами

Взаимодействие азотных термальных вод с горными породами происходит по механизму гидролиза и сопровождается поступлением катионов в раствор, образованием вторичных минералов и гидроксильной группы OH^- , что в свою очередь приводит к росту pH раствора. На начальных стадиях эволюционного развития системы вода-порода азотные термы формируют каолинит, далее монтмориллониты и кальцит.

Согласно последовательности образования вторичных минералов [5], после кальцита образуется флюорит, поскольку после насыщения раствора к кальциту, геохимическая обстановка становится особенно благоприятной для роста содержаний F^- в растворе. Отсутствие кислот в системе, приводит к накоплению OH^- и, соответственно, росту значений величины pH на протяжении всего времени взаимодействия с горными породами. Наряду со значениями величины pH, увеличиваются и масштабы вторичного минералообразования. Поэтому система азотные термальные воды-горные породы после достижения равновесия с флюоритом продолжает своё эволюционное развитие. С повышением температуры, на следующем этапе взаимодействия, вода становится насыщенной по отношению к альбиту, биотиту и микроклину. Это

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

позволяет нам предположить, что азотные термальные воды Байкальской складчатой зоны находятся на более поздней стадии развития системы вода-порода.

Таким образом, термальные воды Байкальской складчатой области являются метеорными, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Na}$ типа, обогащены преимущественно N_2 , щелочные, с низкой минерализацией, высокими концентрациями HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Si и низким содержанием Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Термальные воды и водовмещающие породы представляют собой уникальную равновесно-неравновесную систему. Это означает, что термальные воды неравновесны с минералами, которые непрерывно растворяются (анортит, анальцит, форстерит и другие), и равновесны с другими минералами (кальцит, магнезит, флюорит, альбит, и т.д.), которые формируются в ходе длительного взаимодействия с горными породами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-1408.2022.1.5

Литература

1. Замана, Л.В. Особенности формирования карбонатной системы азотных термальных вод Забайкалья / Л.В. Замана, Е.В. Пиннекер // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 366. – № 6. – С. 803-805.
2. Зиппа, Е.В. Химический состав и геотермальный режим термальных вод Байкальской складчатой области (Республика Бурятия) [Текст] / Зиппа Е.В., Пургина Д.В., Дребот В.В. // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 12 – С. 110-115.
3. Плюснин, А.М. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюснин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647-664.
4. Чижова, Ю.Н. Изотопный состав снежного покрова Байкальского региона [Текст] / Чижова Ю.Н., Васильчук Д.Ю., Йошикава К., Буданцева Н.А., Голованов Д.Л., Сорокина О.И., Станиловская Ю.В., Васильчук Ю.К. // Лёд и Снег. – 2015. – 55(3). – С. 55-66. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2015-3-55-66>
5. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
6. Шварцев, С.Л. Равновесие азотных терм байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования / С.Л. Шварцев, Л. В. Замана, А. М. Плюснин, О. Г. Токаренко // Геохимия. – 2015. – № 8. – С. 720-733.
7. Шварцев, С.Л. Механизмы концентрирования фтора в азотных термах / С.Л. Шварцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 105-115.
8. Bethke, C.M. The Geochemist's Workbench, Version 12.0: GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions. [Text] / C.M. Bethke, B. Farrell, S. Yeakel // LLC, Champaign, Illinois, US. – 2018. 243 p.
9. Ferronsky, V.I. Isotopes of the earth's hydrosphere [Text] / V.I. Ferronsky, V.A. Polyakov // Springer, Berlin. – 2012. – 567 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2856-1>
10. Garrels, R.M. Solutions, Minerals, and Equilibria [Text] / R.M. Garrels, C.L. Christ // Harper and Row. New York. – 1965. – 450 p.
11. Zippa, E. The chemical and isotopic compositions of thermal waters and gases in the Republic of Buryatia, Russia [Text] / E. Zippa, A. Plusnin, S. Shvartsev // E3S Web Conf. – 2019. – V. 98. – 6 p.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИДКОЙ, ТВЕРДОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ (КРЫМСКО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН) ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Лаврушин В.Ю.¹, Айдаркожина А.С.¹, Челноков Г.А.¹, Ермаков А.В.¹, Латыпова М.Р.²

¹Геологический институт РАН (ГИН РАН), г. Москва, Россия

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Грязевые вулканы представляют собой естественные очаги разгрузки воды, газов, а иногда и нефти, вместе с которыми на поверхность Земли выносятся большие объемы глинистого материала. Твердые продукты деятельности вулканов называют грязебрекчиями, и именно они являются основным геологическим результатом деятельности таких вулканов, формируя хорошо выраженные формы рельефа (конуса, потоки т.п.).

Все современные проявления грязевого вулканизма приурочены к краевым частям крупных осадочных нефтегазоносных бассейнов, контактирующих с молодыми горными сооружениями или тектонически-активными зонами. Считается, что для формирования грязевулканических систем необходимо обязательное сочетание целого ряда факторов: большая мощность осадочного чехла (не менее 6-10 км), его нефтегазоносность, воздействие на осадочные толщи активного тектоногенеза, а также наличие в разрезе осадочных бассейнов многокилометровых пачек глинистых пород [2, 6]. Именно такие условия сложились в южной части Западно-Кубанского прогиба, примыкающей к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма. Общая мощность осадочного чехла мезозойско-кайнозойского возраста здесь достигает 10-12 км, из которых до 5-6 км приходится на глинистые отложения майкопской серии (олигоцен – ранний миоцен) [5]. Здесь сформировалась одна из крупнейших грязевулканических областей мира – Керченско-Таманская, в которой насчитывается не менее 40 постоянно действующих грязевых вулканов [2, 5].

Предполагается, что исследование грязевых вулканов позволяет изучить не только изотопно-геохимическую специфику флюидных систем нефтегазоносных бассейнов, но и литологический состав слагающих их пород. Однако механизмы и условия формирования таких систем и, собственно, различных составляющих грязевулканических выбросов до сих пор остаются дискуссионными. Например, достоверно не известно, поступают ли флюиды из единого глубинного резервуара или с разных уровней геологического разреза. Наиболее дискуссионен вопрос о происхождении разжиженной глинистой пульпы. Не понятно, то ли она поступает непосредственно с большой глубины из грязевулканического резервуара (не совсем ясны механизмы разжижения глинистого материала на глубинах несколько километров), или это полностью «мусорная» порода, состоящая из материала, заимствованного флюидами со стенок грязевулканического канала. Однако, несмотря на такую неопределенность, существует много исследований минерального и химического состава глинистой пульпы, которые в такой ситуации не понятно, что характеризуют.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Целью данной работы было провести наряду с изучением изотопно-геохимических особенностей газовой и жидкой составляющих грязевулканических выбросов, пиролитические исследования рассеянного органического вещества (ОВ), присутствующего в свежей глинистой пульпе. Наряду с водородным и кислородным индексами последние позволяют охарактеризовать не только тип керогена, но и температуру его деструкции (T_{\max}). Последний параметр можно рассматривать в качестве самостоятельного геотермометра, отражающего температурные условия преобразования ОВ, присутствующего в твердой части грязевулканических выбросов. Таким образом, появляется возможность исследовать наличие/отсутствие зависимостей между показаниями различных геотермометров (для разных фаз выбросов вулканов) и сравнить их с другими температурно-зависимыми характеристиками флюидных систем грязевых вулканов.

Методы исследования

Объектами данного исследования послужили грязевые вулканы Керченско-Таманской области, из которых наряду с пробами воды и газа, было отобрано 22 образца свежей глинистой пульпы (разжиженного глинистого материала). Результаты геохимических исследований ($\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O , $\delta^{13}\text{C}$ в HCO_3 , CO_2 и CH_4 , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$ и др.) жидкой и газообразной составляющих грязевулканических выбросов этих вулканов были опубликованы ранее [1, 3, 4].

Образцы пульпы отбирались из действующих сальз вулканов. Перед пиролитическими исследованиями они высушивались в сушильном шкафу при $t = 110$ °C и за тем анализировались на приборе HAWK Wildcat Technologies (аналог Rock-Eval). Также помимо образцов пульпы тем же методом исследовано органическое вещество из пород майкопской серии, слагающих береговые обнажения Черного и Азовского морей.

Результаты пиролитических исследований органического вещества

Пиролитические исследования показали, что содержание общего органического углерода (ТОС) в глинистой пульпе меняется от 0.5 до 3 % (преобладают значения от ~1 до 2 %). При этом содержания рассеянного керогена (S2) варьировали от 0.2 до 2 мгУВ/г. Значения T_{\max} всех образцов были в диапазоне 425-440 °C, что указывает на самые ранние стадии его преобразования (ПКЗ-МК1).

Отмечено, что по пиролитическим параметрам ОВ вулканы Таманского и Керченского полуостровов заметно различаются на уровне средних, как по ТОС – 1.44 и 0.88 %, так и по S2 – 1.45 и 0.48 мгУВ/г, соответственно. Также они различаются и по значениям индексов N_i и O_i (рис. 1). Вероятно, при наблюдаемых значениях T_{\max} , подобные различия отражают пространственную изменчивость первичного состава органического вещества.

В целом, проведенные пиролитические исследования показали, что ОВ глинистой пульпы по соотношению значений N_i и O_i , а также с учетом полученных значений T_{\max} относится к III типу керогена (континентальному). При этом образцы глинистых пород майкопской серии, отобранные из естественных обнажений Таманского и Керченского полуостровов, по характеристикам ОВ, практически не отличаются от образцов глинистой пульпы.

Обсуждение результатов

Оценки пластовых температур формирования солевого состава грязевулканических вод, выполненные по Mg-Li-гидрохимическому геотермометру, дают диапазон температур от 40 до 134 °C [3]. Это при геотермических условиях Керченско-Таманской области соответствует интервалу глубин заложения «корней» вулканов от ~ 1 до 4-5 км и соответствует интервалу залегания здесь отложений майкопской серии.

Проведенные ранее исследования пространственных вариаций и взаимоотношений Mg-Li-температур с другими геохимическими характеристиками флюидных систем ($\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O , $\delta^{13}\text{C}$ в HCO_3 , CO_2 и CH_4 , $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 , а также концентрациями HCO_3 и Cl^- ионов) [4] были сопоставлены с аналогичными данными по скважинам, пробуренным в различных нефтегазоносных бассейнах [7]. Это позволило разработать непротиворечивую геохимическую модель формирования флюидных систем грязевых вулканов Керченско-Таманской области.

Было показано, что все наблюдаемые геохимические особенности грязевулканических флюидов (высокие концентрации иона HCO_3 и концентраций бора в солевом составе вод, наличие зон опреснения, присутствие в газах изотопно-тяжелой по $\delta^{13}\text{C}$ углекислоты, тенденции изменения с ростом пластовых температур значений $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 и $\delta^{15}\text{N}$ в N_2 , а также значений $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O и др.) характерны для верхних этажей нефтегазоносных бассейнов – находящихся в диапазоне температур от 30 до 100 °C. Таким образом, не только показания Mg-Li-геотермометра, но и весь комплекс геохимических данных указывает на примерно однотипные температурные условия формирования флюидных систем грязевых вулканов, что существенно повышает доверие к оценкам пластовых температур по этому геотермометру.

Оценки температур деструкции керогена (T_{\max}), присутствующего в пульпе, с некоторыми допущениями могут быть использованы в качестве самостоятельного геотермометра. Он отражает температурные условия преобразования одной из компонент твердой составляющей грязевулканических выбросов – органического вещества. Однако для использования T_{\max} в этой роли может быть несколько препятствий первичного и вторичного характера. К первичным – может относиться поступление в майкопские отложения на этапе седиментации переотложенного древнего ОВ, подвергнувшегося в исходных породах более интенсивному, чем в майкопе, термическому воздействию. К вторичным – заражение ОВ грязевулканической пульпы, поступающей из глубинного грязевулканического резервуара, «низкотемпературным» органическим веществом, заимствованным со стенок грязевулканического канала. В результате этого, учитывая довольно низкое содержание $C_{\text{орг}}$ в пульпе, характеристики глубинного – «резервуарного $C_{\text{орг}}$ » могут легко искажаться.

Таким образом, если грязевулканическая пульпа является полностью «мусорной» породой, обобщившей в своем составе весь перекрывающий грязевулканический резервуар разрез, или в ней содержится значительное количество первичного переотложенного органического материала, то определения пиролитических характеристик ОВ не имеет никакого геологического смысла! Напротив, если ОВ пульпы имеет первичный генезис, то определенные нами пиролитические характеристики ОВ могут отражать вариации пластовых температур, наблюдаемые в разнотемпературных грязевулканических резервуарах. Критерием, представительности/не представительности значений T_{\max} может быть наличие/отсутствие корреляций с показаниями других, например, гидрохимических геотермометров или с некоторыми температурно-зависимыми геохимическими характеристиками водной или газовой составляющих грязевулканических выбросов.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Оказалось, что значения T_{\max} коррелируют с оценками пластовых температур по Mg-Li-геотермометру (рис. 2). Таким образом, два геохимически независимых геотермометра показывают сходные тенденции изменения. Это является важным доводом в пользу того, что пульпа происходит примерно с тех же глубин, что и грязевулканические воды. Довольно большой разброс фигуративных точек вулканов на рис. 2 может быть объяснен небольшим загрязнением глубинного ОВ материалом, заимствованным со стенок грязевулканического канала с одной стороны, а с другой – неточностями оценок температур по гидрохимическим геотермометрам. Последние могут быть связаны с погрешностями химического анализа солевого состава вод, а также с влиянием, например, процессов упаривания или разбавления воды на поверхности земли или другими процессами, искажающими показания гидрохимических геотермометров.

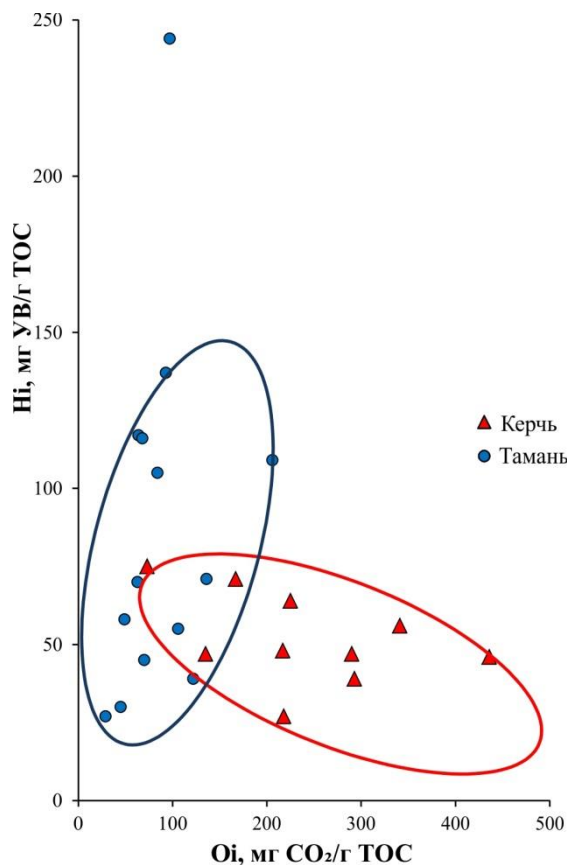


Рис. 1. Значения индексов Ni и Oi в органическом веществе из пульпы вулканов Керченского и Таманского полуостровов (группы точек околнурены овалами).

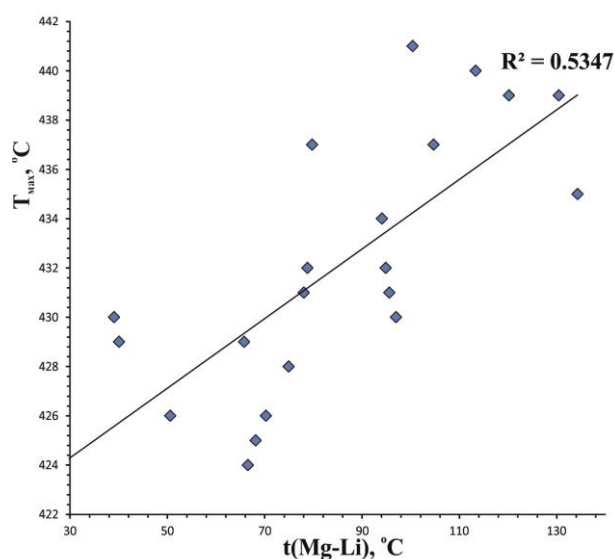


Рис. 2. Соотношение значений T_{\max} керогена и величин пластовых температур, оцененных по Mg-Li-геотермометру

Важно также отметить, что корреляцию значений T_{\max} и $t(\text{Mg-Li})$ обеспечивают фигуративные точки вулканов, располагающихся в разных районах Керченско-Таманской области. Например, самыми высокими Mg-Li-температурами и T_{\max} характеризуются вулканы, локализованные не только в южных районах Таманского полуострова (в предгорьях Кавказа), но и в восточной части Керченского полуострова, прилегающей к побережью Керченского пролива. Последний район характеризуется максимальной мощностью (до ~6 км) отложений майкопской серии.

Также вполне логичное объяснение получает зависимость значений T_{\max} от изотопных характеристик углерода в метане (рис. 3). На рисунке видно, что значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ имеют тенденцию к росту в диапазоне $T_{\max} = 424\text{--}432$ °C. В этом диапазоне значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются от -63 до -38 ‰. Причиной таких широких вариаций являются низкие температуры флюидогенерации (до 80 °C), способствующие развитию разного рода микробальной активности, включая как процессы метанового брожения, так и процессы его окисления. При более высоких T_{\max} и $t(\text{Mg-Li})$ диапазон значений $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ существенно сужается, меняясь от -43 до -30 ‰. Т.е. метан приобретает «нормальные» значения $\delta^{13}\text{C}$, характерные для термодиссоционного метана, часто встречаемого в скважинных газах Крымско-Кавказского региона.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Также было установлено, что пиролитические исследования органического вещества дают новую информацию об участии вод разного генезиса в формировании грязевулканических систем. В частности, сопоставление значений T_{\max} и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O показывает, что все грязевулканические воды Керченско-Таманского региона могут быть разделены на 2 группы (рис. 4). Первая – характеризуется значениями $\delta^{18}\text{O} > +5$ ‰ и формирует хорошо выраженный тренд. Во второй группе значения $\delta^{18}\text{O} < +4.4$ ‰, и они ни как не зависят от вариаций T_{\max} . Ранее было показано [3], что в водном балансе грязевулканических систем Керченско-Таманской области наряду с седиментационными большую роль играют дегидратационные воды, которые предположительно выделяются при перекристаллизации смектита в иллит. Они характеризуются высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до +16 ‰) и низкой концентрацией хлор-иона. Вместе с тем, на результаты изотопных определений O и H в воде иногда влияет подмешивание дождевых или грунтовых вод, а также испарение воды, происходящее в бессточных салъзах на поверхности земли. Очевидно, сопоставление значений $\delta^{18}\text{O}$ и T_{\max} позволяет выделить воды с искаженными изотопными характеристиками O и H. Мы предполагаем, что привлечение данных пиролиза ОВ глинистой пульпы к анализу массива данных по химическому и изотопному составу грязевулканических вод позволяет получить дополнительный критерий, позволяющий выявить влияние не только процессов преобразования солевого состава грязевулканических вод в катагенезе, но и влияние на их изотопные характеристики внешних факторов, например, разбавления грязевулканических вод дождевыми или грунтовыми водами.

Также обнаруживаются положительные корреляции значений T_{\max} с концентрациями B, Li и отрицательные с концентрацией SO_4 и U. Они, как и корреляции с Mg-Li-температурами, значениями $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O и $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 указывают на единые геохимические и термодинамические условия формирования глинистой пульпы, солевого и газового состава, а также водного баланса грязевулканических вод.

Заключение

Выполненные определения пиролитических характеристик рассеянного органического вещества, содержащегося в глинистой пульпе грязевых вулканов Керченско-Таманской области, а также их сопоставление с полученными ранее результатами изотопно-геохимических исследований газовой и водной составляющих грязевулканических выбросов выявило серию значимых корреляций и тенденций между температурно-зависимыми характеристиками различных фаз продуктов грязевулканической деятельности. Их наличие дает основание считать, что глинистая пульпа, вода и газ формируются в однотипных P-T-условиях. Иными словами, все компоненты грязевулканических выбросов формируются в едином геохимически-уравновешенном резервуаре.

Таким образом, не смотря на то, что глинистая пульпа хоть и может содержать некоторое количество примеси пород, заимствованных со стенок грязевулканического канала, но в целом, ее нельзя считать полностью «мусорной» породой. По крайней мере, органическое вещество, содержащееся в пульпе, минимально загрязнено посторонними источниками ОВ. Это создает широкие перспективы для проведения различного рода минералогических и геохимических исследований твердых продуктов выбросов грязевых вулканов, которые могут дать адекватную информацию о литологических и геохимических особенностях глубоких частей нефтегазоносных бассейнов.

Можно также сделать следующие выводы:

1. Проведенные пиролитические исследования показали, что органическое вещество, поступающее из глубинных грязевулканических резервуаров, характеризуется таким же, как и в майкопе, Ш-м типом керогена.
2. Отмечены различия ОВ из вулканов Керченского и Таманского полуостровов. Например,

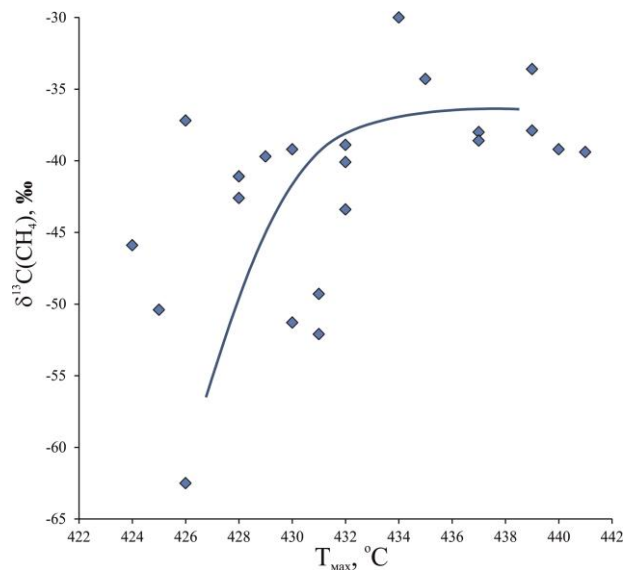


Рис. 3. Соотношение значений T_{\max} в глинистой пульпе и значений $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 в газах грязевых вулканов

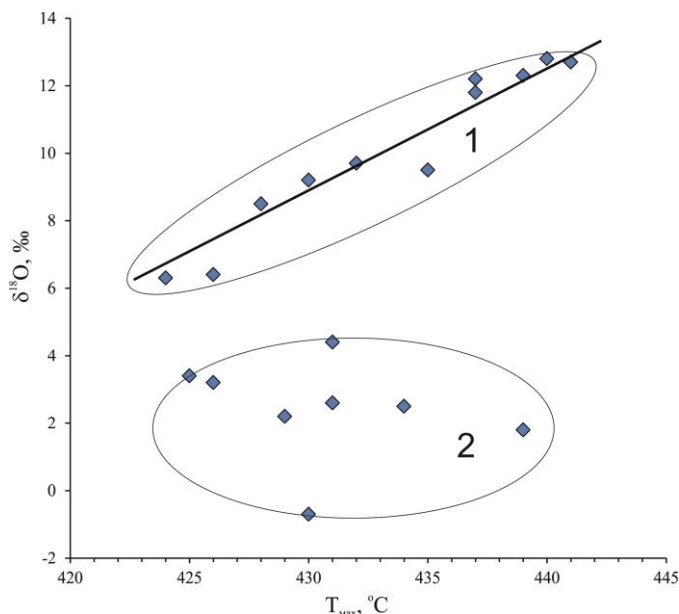


Рис. 4. Соотношение значений T_{\max} органического вещества и $\delta^{18}\text{O}$ воды грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Овалами и цифрами обозначены две группы точек (пояснения в тексте), линией показан тренд для первой группы точек

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

для вулканов Керченского полуострова характерно более низкое содержание ОВ, но более высокие значения кислородного индекса.

3. Показано, что степень зрелости ОВ пульпы соответствует стадиям катагенеза ПКЗ-МК1, что совпадает с оценками пластовых температур по Mg-Li-геотермометру. При этом значения T_{\max} коррелируют с показаниями этого гидрохимического геотермометра.
4. Также доказано, что значения T_{\max} коррелируют с некоторыми температурно-зависимыми геохимическими характеристиками газовой ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$) и водной ($\delta^{18}\text{O}$, концентрации SO_4 , В, Li и др.) составляющих выбросов, что отражает сходные P-T условия преобразования всех типов выбросов вулканов.
5. Показана возможность использования значений T_{\max} для оценки представительности изотопно-химических данных, характеризующих воды грязевых вулканов.

Благодарности: данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-47-00035.

Литература

1. Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю., Кузнецов А.Б., Сокол Э.В., Крамчанинов А. Ю. Изотопный состав стронция в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // ДАН. – 2021. – Т. 499. – № 1. – С. 19–25.
2. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. – Баку. Изд-во «Nafta-Press», 2015. – 322 с.
3. Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полезные ископаемые. – 2021. – № 6. – С. 485-512.
4. Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2: генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полезные ископаемые. – 2022. – № 1. – С. 3-27.
5. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И., Науменко П.И., Кутний В.А. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. – 148 с.
6. Kopf A. Significance of mud volcanism // Reviews of Geophysics. – 40, X / Month. – 2002. – Pp. B-1–B-49
7. Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // Organic Geochemistry. – 2011. – V. 42. – Pp. 184–207.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ГЛИНИСТЫХ ПЕРВИЧНО МОРСКИХ ТОЛЩАХ

Мусин Р. Х., Хамитов А. Д.

Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Глины являются одними из наиболее распространенных осадочных пород со своей спецификой инженерно-геологических и гидрогеологических свойств. Развитие в верхней части геологического разреза мощных глинистых толщ в первую очередь определяет значительные проблемы в организации хозяйственно-питьевого водоснабжения. В статье приводятся данные по юго-западной части Республики Татарстан (РТ), где с поверхности залегает 390 м преимущественно глинистая толща морского генезиса мезозойского возраста.

Данная территория отличается сельскохозяйственной направленностью производственной деятельности, здесь отсутствуют крупные населенные пункты и промышленные предприятия. Рассматриваемый район расположен в пределах Волго-Уральской антеклизы Русской платформы. Это правобережье р. Волги (Куйбышевского водохранилища), северная оконечность Приволжской возвышенности. В границах РТ площадь развития мезозонд составляет 2970 км². Они представлены юрскими и меловыми отложениями. Полная мощность первых составляет 120 м, а меловых – 270 м. Оба стратиграфических подразделения характеризуются преобладанием в разрезе сероцветных глинистых пород и близкими условиями формирования состава подземных вод (ПВ), которые в настоящее время определяются взаимодействием атмосферных осадков с водовмещающим минеральным матриксом. Особенности залегания юрской толщи предопределили максимально широкие вариации состава локализованных здесь ПВ. Именно они далее и рассматриваются.

Юрские образования с разрывом перекрывают комплекс полигенных сульфатно-терригенно-карбонатных пермских отложений. Рельеф территории пологоволнистый, изрезанный довольно многочисленными речными долинами низких порядков. Его диапазон 53 м (уровень водохранилища) – 280 м. Структурный план по основанию юры характеризуется равномерным снижением в южном и юго-западном направлениях в интервале гипсометрических отметок от 216 м до минус 113 м (средний уклон – 0,0037). На значительной площади (~1300 км²) юрские отложения залегают первыми от поверхности, перекрываясь маломощным чехлом современных элювиально-делювиальных суглинков и в отдельных долинах комплексом аллювиальных плиоцен-четвертичных образований. В южной части района они с небольшим разрывом перекрываются меловым комплексом.

Стратиграфический диапазон юрских отложений – от батского яруса средней юры до волжского (титонского) яруса верхней юры. Они представлены преимущественно морскими сероцветными глинами, содержащими маломощные прослой тонко- мелкозернистых песков и мергелей. Глины в основании разреза безызвестковые, в средней и верхней части известковые. Они часто содержат мелкую вкрапленность пирита, железистые конкреции. Практически по всему разрезу участками отмечаются выделения гипса в виде мелких зерен и корочек по трещинам, а также лимонит-гипсовых конкреций. Пески обычно глауконит-кварцевые, серые и зеленовато-серые. Мощности их прослоев могут достигать 8 м, но в большинстве случаев они редко превышают 0,5–1,0 м. Максимальная обогащенность псаммитовым материалом отмечается в основании и прикровельной части юрских отложений – на уровне батского (мощность до 14 м) и волжского (мощность – 10 м) ярусов. В пределах последнего также встречаются глины с маломощными прослоями горючих сланцев. Общая мощность глин с такими сланцами – 2–5 м. Дополнительной характерной чертой юрских образований является

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

широкое распространение фаунистических остатков, растительного детрита, наличие примазок битумов. Преобладающие в разрезе известковые глины сложены каолинитом, иллитом, хлоритом и смешаннослойными глинистыми минералами. А известковое вещество, содержание которого составляет 26-55%, часто представлено кокколитофорами [6].

Юго-западная часть РТ детальному геолого-гидрогеологическому изучению была подвергнута во второй половине 1990-х гг. В это время на части территории проведена геологическая съемка масштаба 1:50000 (Зорина С.О. и др., 1999), и весь рассматриваемый район был охвачен эколого-гидрогеологической съемкой масштаба 1:200000 (Солнцев А.В., 2001). В 2019–2020 гг. проведен мониторинг качественного состояния ПВ. Отмеченные работы сопровождались довольно масштабным опробованием ПВ, при этом существенных изменений их состава во времени не выявлено [7]. Далее все построения и выводы будут базироваться на фактическом материале эколого-гидрогеологической съемки. Это связано с его более высокой плотностью и равномерным характером пространственного распределения, а также более широким спектром аналитических данных по составу ПВ. Последние включают следующие параметры и компоненты: pH, сухой остаток, кремнекислота, перманганатная окисляемость, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $(Na+K)^+$, NH_4^+ . В пробах родниковых вод дополнительно анализировались *F, I, Br, B*, а в гидропробах со скважин – *Al, As, B, Be, Br, Cd, Cu, F, Feобц, I, Mn, Mo, Pb, PO4, Se, Sr, Zn* и нефтепродукты.

Довольно широкие вариации состава ПВ юрского комплекса (табл. 1) в первую очередь определяются природными факторами. Из них первостепенное значение имеют: интенсивность водообмена (длительность взаимодействия в системе “вода-порода”), минералого-геохимические особенности водовмещающих и разделяющих пород и тип питания. Влияние антропогенного фактора заметно лишь в пределах населенных пунктов, которые являются основными источниками негативного воздействия на ПВ, и на их окраинах.

Юрский комплекс является областью развития межпластовых безнапорных и напорных вод. Областями его питания являются водоразделы и их склоны, а разгрузки – понижения в рельефе, где возможны субаэральная, субаквальная и субфлювиальная формы разгрузки, а также нижележащие пермские отложения. В северной зоне области своего распространения комплекс залегает первым от поверхности и обладает атмосферным питанием. В центральной зоне комплекс в средних и верхних частях водораздельных склонов перекрывается меловым комплексом и имеет смешанное питание – атмосферное и в виде нисходящего перетекания из вышележащих отложений. В южной зоне юрский комплекс не имеет поверхностных выходов и его основное питание приходится на перетекание из мелового комплекса.

Роль питания и интенсивности водообмена в формировании состава ПВ хорошо демонстрируется таблицей 1, но их можно проиллюстрировать и данными по родникам, характеризующимся разным местоположением (табл. 2). Северная зона развития юрского комплекса отличается его варьирующей от 5–10 до 100–120 м мощностью. В первой строке данных таблицы 2 отражены параметры для участков с мощностью юрских отложений не более 20-30 м, родники дренируют здесь батские отложения.

Таблица 1

Некоторые гидрогеодинамические и гидрогеохимические данные по юрскому комплексу

| Тип водопунктов | Кол-во объектов (проб) | Абс. отметки уровня, м | Напор, м | Дебит родников, уд. дебит скважин, л/с | Сухой остаток, мг/л | Жесткость, ммоль/л | Преобладающий тип воды | Кол-во некондиционных проб |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|---|----------------------------|
| Родники | 113 | 70–200 134±31,0 130,0 | 0 | 0,008–2,4 0,22±0,47 0,040 | 188-1195 459±151 435,5 | 2,96–15,1 7,54±2,05 7,17 | HCO ₃ /Ca, Mg-Ca, Na-Ca; SO ₄ -HCO ₃ /пестрый по катионам с преобладанием Ca | 66 (58,4%) |
| Скважины | 40 | 65–170 104±24 102 | 0–106 33±29 22,3 | 0,008–0,8 0,24±0,28 0,10 | 420-3306 969±644 789 | 1,52–26,3 7,55±4,88 7,10 | HCO ₃ , SO ₄ -HCO ₃ /пестрый по катионам с преобладанием Na | 35 (87,5 %) |

Примечание. В этой и последующих аналогичных таблицах в первой строке данных – предельные значения (min-max), во второй – среднее±стандартное отклонение, в третьей – медиана; типы воды – согласно ОСТ [4]; в последней графе – количество проб, в которых концентрации компонентов превышают ПДК для питьевых вод.

Таблица 2

Особенности состава родниковых вод

| Месторасположение родников | Кол-во объектов | Абс. отметки уров., м | Сухой остаток, мг/л | Жесткость, ммоль/л | Преобладающий тип воды | Кол-во некондиционных проб | Параметры, лимитирующие питьевое качество |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|----------------------------|---|
| Северная зона | 11 | 130–200 163±25 170,0 | 188–879 348±190 288,9 | 2,96–7,95 5,47±1,5 5,41 | HCO ₃ /Mg-Ca | 2 (18%) | Ж–1,1; NO ₃ –4,0 |
| Северная и центральная зоны | 102 | 70–195 131±30 130,0 | 284–1195 471±142 438,2 | 3,94–15,1 7,76±1,98 7,47 | HCO ₃ /Ca и Mg-Ca, реже Na-Ca; SO ₄ -HCO ₃ /Mg-Ca, реже Na-Mg-Ca | 64 (63 %) | Ж–1,9; реге В–6,5; редко NO ₃ –4,7 |

Примечание. В последней графе: Ж – жесткость, цифры после символов – максимальные коэффициенты превышения ПДК для питьевых вод.

Особенности состава родниковых вод определяются относительно короткими путями фильтрации, преимущественно алюмосиликатным составом водовмещающего матрикса, его обогащённостью органическим веществом и проявлениями сульфидной (в основном пирит) и гипсовой минерализации. Основным параметром, лимитирующим питьевое качество ПВ, является жесткость. В населенных пунктах она иногда сопровождается сверхнормативными концентрациями нитратов. Относительно высокодебитные родники используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Основная часть скважин расположена в центральной и южной зонах области развития юрского комплекса. Увеличение времени взаимодействия в системе “вода-порода” приводит к закономерному увеличению минерализации и доли сульфатов в анионном составе, в катионном составе начинает преобладать натрий, а жесткость снижается с глубинного уровня 100 м (табл. 3). Другой особенностью рассматриваемых ПВ являются относительно повышенные концентрации гидрокарбонатов и бора (табл. 4). Весьма информативными являются и корреляционные связи параметров и компонентов состава ПВ (рис.).

Кластер-диаграмма наглядно отражает увеличение минерализации ПВ с ростом глубины их залегания. Это увеличение происходит в первую очередь за счет сульфатов, хлоридов и натрия. Коэффициенты парной корреляции (r) данных компонентов с минерализацией составляют, соответственно: 0,97; 0,43; 0,85; а с глубинным параметром: 0,46; 0,44; 0,56. Сама минерализация с глубиной коррелирует с $r=0,51$ (все отмеченные коэффициенты парной корреляции – значимые). Жесткость ПВ индифферентна к глубинному параметру $r=0,14$; а кремнекислота связана с ним отрицательно $r= - 0,41$. Интересным представляется кластер $B-(Na+K)-HCO_3-pH$. Он определяется значимыми связями бора с натрием и pH, соответственно, $r = 0,53$ и $0,54$; а также связью $r (HCO_3-pH) = 0,46$. Бор, очень часто фиксирующийся в сверхнормативных для питьевых вод концентрациях, также значимо положительно связан с минерализацией, окисляемостью и бромидом: $r = 0,37; 0,39; 0,33$. Эти данные позволяют наметить следующую схему формирования состава ПВ юрского комплекса.

Таблица 3

Особенности состава подземных вод юрских отложений по данным опробования скважин

| Глубин. интервал, м | Кол-во объектов | Абс. отметки уров., м | Сухой остаток, мг/л | Жесткость, ммоль/л | Преобладающий тип воды | Кол-во некондиционных проб | Параметры, лимитирующие питьевое качество |
|---------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|----------------------------|---|
| До 50 | 17 | 65–144 94±23 90,0 | 423–1204 678±267 562 | 2,1–10,2 6,37±2,05 6,73 | HCO ₃ /Mg-Na-Ca; HCO ₃ /Mg-Ca-Na; SO ₄ -HCO ₃ /Na | 12 (71%) | Ж – 1,5; В – 6,4; Fe – 7,7; реже С.о. – 1,2; Na – 2,1 |
| 50-100 | 14 | 80–137 105±19 99,5 | 420–2284 923±532 712 | 3,87–19,6 9,47±4,4 8,51 | HCO ₃ и SO ₄ - HCO ₃ /Mg-Ca-Na, реже Mg-Na-Ca | 14 (100%) | Ж – 2,8; В – 3,8; Fe – 6; реже С.о.–2,3; Na – 1,7; SO ₄ – 2,9; н/пр. – 8,4 |
| 100-150 | 12 | 90–170 114±26 102,6 | 420–3306 1330±899 1030 | 1,52–26,3 6,98±6,98 5,07 | SO ₄ -HCO ₃ и HCO ₃ - SO ₄ /Na, Mg-Ca-Na | 12 (100%) | С.о.–3,1; Na–2,3, В–9,2; реже SO ₄ –4, Ж–3,8; Fe – 2,8 |

Примечание. Скважины, фильтры которых значительно перекрывают граничные глубины, учитывались на двух глубинных интервалах; в последней графе: С.о. – сухой остаток, н/пр – нефтепродукты.

Таблица 4

Химический состав подземных вод юрских отложений по данным опробования скважин (мг/л)

| Глубин. интерв., м | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | (Na+K) ⁺ | В | pH |
|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| До 50 | 409–683 545,8±76,1 524,8 | 1,0–125,6 42,77±45,2 20,88 | 2,6–300 88,86±96,3 56,13 | 17,8–129 75,9±29,1 78,9 | 14,6–59,0 31,4±11,4 32,5 | 16,1–414 134,3±127 85,8 | 0,03–6,5 1,23±1,71 0,5 | 7,1–8,3 7,73±0,40 7,70 |
| 50-100 | 165–629 520,8±116 533,9 | 1,7–227,1 63,6±62,3 49,5 | 10,8–1459,1 261,2±400,9 96,8 | 47,8–230,1 112,6±49,4 102,1 | 18,1–98,7 46,9±25,3 39,2 | 5,5–347 148,1±99,1 122,1 | 0,03–1,91 0,77±0,57 0,73 | 7,0–8,0 7,55±0,3 7,5 |
| 100-150 | 183–726 503,1±184 546,1 | 1,7–133,6 85,1±37,5 88,2 | 10,8–2110,0 520,3±724,6 195,1 | 15,8–287,8 83,3±77,9 71,4 | 7,4–145,4 34,3±38,2 19,3 | 5,5–851 337,4±215 306,6 | 0,05–4,6 2,18±1,7 2,23 | 7,2–9,3 8,04±0,67 8,20 |

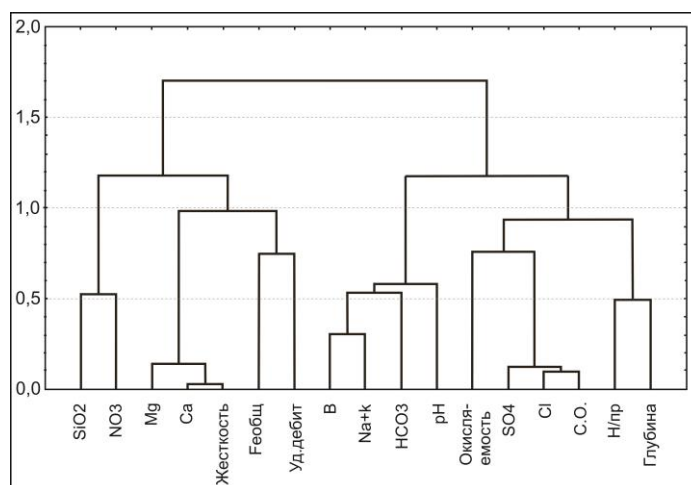


Рис. Кластер-диаграмма связей компонентов и параметров состава ПВ юрского комплекса с глубиной залегания и удельным дебитом (40 проб, мера связи – коэффициент корреляции Пирсона (1-r))

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Даже кратковременное взаимодействие атмосферных осадков с почвенным горизонтом и породами юрских отложений приводит к появлению довольно минерализованных ПВ. Их солесодержание обычно составляет 250-350 мг/л, а жесткость – 3-5,5 ммоль/л, при этом ионный состав – HCO_3^-/Ca и $HCO_3^-/Mg-Ca$. Этот состав в первую очередь определяется выщелачиванием известкового вещества песчано-глинистых пород. Относительно продолжительное действие этого процесса приводит к увеличению минерализации (по сухому остатку) до 700-720 мг/л, а жесткости до 8,8 ммоль/л при сохранении отмеченного ионного состава (хотя, в большинстве случаев, ПВ такого состава имеют минерализацию до 500 мг/л и жесткость до 8 ммоль/л). Параллельно в системе “вода-порода” протекают процессы гидролиза, выводящие в раствор Na , K , Ca , Mg , Fe , Si . Интенсивность их проявления нарастает со временем и глубиной. Это приводит к появлению ПВ $HCO_3^-/Na-Mg-Ca$ состава. Их минерализация превышает 410 мг/л. Несколько позднее начинают проявляться процессы выщелачивания гипсов, ПВ приобретают $SO_4-HCO_3^-$ анионный состав. Их катионная составляющая первоначально $Mg-Ca$, а по мере увеличения минерализации (более 750 мг/л) становится трехкомпонентной с преобладанием кальция или натрия. Минимальное значение минерализации ПВ $SO_4-HCO_3^-/Mg-Ca$ состава составляет 480 мг/л, а жесткости 7,5 ммоль/л. Наиболее минерализованные родниковые воды имеют солесодержание 1195 мг/л, а жесткость 15,1 ммоль/л. Параллельно с указанными гидрогеохимическими процессами активно протекает и выщелачивание органического вещества. Это может привести к формированию минеральных вод, лечебные свойства которых определяются повышенным содержанием органических веществ. Так за счет выщелачивания органики из пласта горючих сланцев, а также глин в разрезе волжского яруса сформировались воды торговой марки “Волжанка”, разливаемой в пос. Ундоры (Ульяновская область), расположенном на правом берегу Волги, в 4 км южнее административной границы РТ. “Ундоровский” тип минеральной воды имеет $SO_4-HCO_3^-/Mg-Ca$ состав, при минерализации 800–1200 мг/л и содержании органического углерода – 5–10 мг/л [1].

С увеличением глубины залегания отмеченные гидрогеохимические типы ПВ сохраняются, их минерализация постепенно возрастает, с глубинного уровня 50 м в катионном составе начинает преобладать натрий (табл. 3). Продолжают действовать вышеуказанные процессы, которые дополняются ионным обменом по схеме Гедройца (Mg и Ca ПВ замещают Na поглощенного комплекса), а также высаливанием карбонатов кальция и магния. Последнее иногда приводит к формированию содовых вод (HCO_3^-/Na). Причиной выпадения в осадок карбонатов щелочноземельных элементов, которое наиболее ярко проявлено на глубинном уровне 100-150 м, является пересыщенность ПВ этими компонентами за счет усиливающегося с глубиной выщелачивания гипсов, а также фиксируемые здесь более щелочные условия (табл. 4). Подтверждением этого являются значимые отрицательные корреляционные связи pH с параметром жесткости, а также концентрациями Ca и Mg , которые составляют, соответственно: $r = -0,58$; $-0,60$; $-0,53$. При этом гидрокарбонаты с жесткостью и ее составляющими связаны также значимо отрицательно: $r = -0,68$; $-0,70$; $-0,62$. Учитывая, что концентрации гидрокарбонатов по разрезу существенно не изменяются и их формирование во-многом связано с парциальной активностью углекислого газа, который в рассматриваемом разрезе непрерывно формируется за счет деструкции органического вещества, можно предположить, что нарастание щелочности с глубинного уровня 100 м связано с недостаточной генерацией углекислого газа для нейтрализации гидроксил-ионов, непрерывно формирующихся в ходе протекания гидролиза. При одинаковой интенсивности процессов гидролиза концентрации гидроксил-ионов должны увеличиваться с глубиной, что обуславливается снижением скорости водообмена.

Увеличение роли натрия с глубиной также может быть связано с сохранением в юрской толще части первичного морского ионно-солевого комплекса (такое сохранение высоковероятно под толщей меловых отложений). В какой-то степени это подтверждается довольно существенным ростом с глубиной концентраций хлоридов, бора и тесно связанного с ним брома ($r_{B-Br} = 0,33$). Для сравнения можно привести средние и медианные значения содержаний хлоридов, натрия, бора и HCO_3^- на глубинном уровне 100-150 м в разрезе пермских (уржумских) преимущественно континентальных карбонатно-терригенных отложений, слагающих верхнюю часть разреза немного севернее рассматриваемой области развития мезозой [3]. Эти содержания составляют (мг/л): Cl^- – 13,6 (среднее) и 16,0 (медиана); Na – соответственно, 164 и 111; B – 0,56 и 0,4; HCO_3^- – 341,3 и 353.

Гидрогеохимические особенности юрского комплекса в пределах РТ являются отражением проявления различных взаимосвязанных процессов. При этом возможно формирование ПВ с широко варьирующими составами и свойствами [5]. В последнее десятилетие здесь выявлены минеральные лечебные воды ундоровского типа, а также воды группы “без специфических компонентов и свойств” (Тарханское месторождение [1]). Кроме этого, юрский комплекс представляет интерес в плане выявления железистых вод, меловой комплекс – ПВ с повышенными содержаниями кремнекислоты, а подстилающие пермские отложения – сероводородных ПВ [2]. Другой стороной проявления различных гидрогеохимических процессов является вторичное минералообразование. Весьма вероятно, что вещество многих железистых, кремнистых, карбонатных конкреций и другого типа выделений есть вещество, выщелоченное подземными водами в верхней части разреза и отложенное в более нижней.

Литература

1. Минеральные воды Тарханского месторождения с. Большие Тарханы Тетюшского муниципального района Республики Татарстан [Текст] / В. Ю. Курочкин, А. А. Федоров, Е. И. Хорошавина, Т.Г. Бердников, Р. Л. Ибрагимов // Курортная медицина. – 2019. – № 4. – С. 10–17.
2. Мусин, Р. Х. Геохимия и условия формирования состава подземных вод в области развития мезозойских отложений в Республике Татарстан [Текст] / Р. Х. Мусин, А. Д. Хамитов, З.Г. Калкаманова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2023. – № 2. – С. 67-81.
3. Мусин, Р. Х. Характер и природа вертикальной гидрогеохимической зональности верхней части разреза в Предволжском регионе Татарстана [Текст] / Р. Х. Мусин, А. Д. Хамитов, А. Ю. Хаванов // Сборник научных трудов IV научно-практической конференции по вопросам гидрогеологии и водообеспечения. – Ижевск: «МарШак», 2022. – С. 20–28.
4. ОСТ 41-05-263-86. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре [Текст]. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. – 12 с.
5. Роль комплекса мезозойских отложений в формировании состава подземных вод в Республике Татарстан [Текст] / Р. Х. Мусин, А. Д. Хамитов, А. А. Ахметова, И. С. Нуриев // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-Порода-Газ-Органическое вещество: Процессы, Факторы, Этапы

Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Материалы XIV Межрегиональной науч.-практической конференции, Уфа, 23–26 мая 2022 г. – Москва: Изд-во «Перо», 2022. – С. 111–116.

6. Сводная геологическая карта долейстоценовых отложений Республики Татарстан масштаба 1:200000. Пояснительная записка [Текст] / под ред. С. А. Марамчина. – Казань: Изд-во «Арника», 1997. – 118 с.
7. Характер и динамика изменения во времени химического состава пресных подземных вод в Республике Татарстан [Текст] / Р. Х. Мусин, А. Р. Галиева, А. А. Ахметова, А. Д. Хамитов // Сборник научных трудов III научно-практической конференции по вопросам гидрогеологии и водообеспечения. – Ижевск: Изд-во типография «МарШак», 2021. – С. 45–52.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АБРАЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ БЕРЕГОВ БАЙКАЛА В СВЯЗИ С ПОДЪЕМОМ УРОВНЯ ПЛОТИНОЙ ИРКУТСКОЙ ГЭС

Плюснин А.М.

Геологический институт им. Н.Л. Дobreцова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Со строительством Иркутской ГЭС и образованием Иркутского водохранилища, уровень Байкала был искусственно поднят в среднем на 80 см. Был установлен нормальный подпорный уровень (НПУ) 457 м ТО. При этом произошло затопление низких берегов площадью 500 км², а в годы наиболее высокого уровня (1962-1973 гг.) затоплялось до 750 км² [Гидроэнергетика..., 1999].

По данным Б.П. Агафонова (1990) береговая линия Байкала составляет 2077 км, протяженность абрадируемых берегов около 1766 км (85%). Из абрадируемых берегов 568 км приходится на интенсивно разрушаемые уступы в аккумулятивных террасах и шлейфах, 592 км – на эпизодически размываемые низкие шлейфы, подтапливаемые в годы высоких уровней озера. В северной котловине интенсивно абрадируемые шлейфы и террасы преобладают на северо-западной стороне озера, а в средней и южной котловинах – на юго-восточной.

Исследованиями с помощью реперов установлено, что с 1962 по 1997 г размыв и разрушение берегов в некоторых местах достиг десятков и более сотни метров: п. Максимиха – 110-120 м, п. Катково 12.5 м, п. Безымянка – 23.9 м, п. Энхалук – 14.0-18.5 м, п. Гремячинск – 25-40 м, с. Сухая – 52.6 м, с. Посольск – 39.7-54.0 м, п. Поворот – 60-80 м, п. Нижнеангарск – 15-22 м. [Гидроэнергетика..., 1999]. Полученные экспериментальные данные указывают на значительное разрушение берегов, которое активизируется, когда уровень Байкала превышает НПУ.

Развитие абразионных процессов зависит от нескольких факторов: интенсивности волнения, геологического строения побережья, высоты подъема уровня воды и длительности стояния высокого уровня и др. В представленной статье предпринята попытка обосновать методику количественной оценки абразионного разрушения берегов на основе обобщения данных колебания уровня воды в Байкале и произошедших изменений побережья за длительный промежуток времени.

Абразионные процессы начинают протекать при высоте волн более 1.3 м. Волнение на Байкале у восточного побережья может достигать 4.5-5.5 м. В тоже время в заливах высота волн меньше, к примеру, в Баргузинском заливе волны, преимущественно, невысокие, летом около 20 см. Штормовые явления и высокие волны наблюдаются осенью, как правило, с конца сентября до ледостава. Высота волн достигает 3 м, поздней осенью сопровождается образованием наплесков и торосов высотой до 3,5 м. Период волнения совпадает с максимальным уровнем воды в Байкале.

До строительства Иркутской ГЭС Байкал за многовековой период выработал вдоль берега широкую пляжную полосу, которая является естественной защитой берегов от абразии. Пляж гасит энергию волн, которая расходуется на перемещение песчаных отложений. С подъемом уровня озера пляжи затопляются, и волны беспрепятственно достигают уступа берегов и со всей мощью ударяют в них, производя значительные разрушения.

Энергия волн описывается следующими уравнениями:

$$E = \rho g h^2 \lambda / 8$$

$$\lambda = 0,64 v^2$$

$$E = 0,08 \rho g h^2 v^2,$$

где E – энергия волны; ρ – плотность воды; g – ускорение силы тяжести; h – высота волны; λ – длина волны; v – скорость.

Энергия волны прямо пропорциональна квадрату высоты волны и квадрату скорости волны, которые зависят от протяженности водоема и его глубины (Чеботарев, 1960). Кроме того берега Байкала отличаются геологическим строением, значительным разнообразием типов берегов и береговых форм рельефа (Пинегин, 1977; Рогозин, 1993 и др.). Поэтому интенсивность абразионных процессов в разных местах побережья сильно различается.

Для количественной оценки интенсивности разрушения берега Байкала необходим длительный мониторинг на наблюдательных пунктах различающихся геологическим строением. Разрушение побережья необходимо коррелировать с уровнем воды, направлением и силой ветра, высотой волн, длительностью волнения и др. Получить такую информацию в ближайшем обозримом будущем, учитывая большую протяженность берега, наличие многочисленных заливов, бухт и разнообразие геологического строения, не представляется возможным. Необходим другой подход, который позволил-бы проводить приблизительную оценку разрушения берегов под воздействием абразионных процессов. Актуальность работы обусловлена большим практическим значением для обоснования строительства защитных инженерных сооружений в населенных пунктах, подсчетом ущерба наносимого угольям сельскохозяйственного назначения, землям, относящимся к лесному фонду и др.

За период, прошедший после строительства плотины ГЭС на Байкале, наблюдалось 18 наводнений, которые коррелируют с активизацией абразионных процессов. Многими авторами отмечено, что именно в эти годы, когда уровень превышал абсолютные отметки 457 м ТО, произошло катастрофическое преобразование берегов Байкала [Вика и др., 2006]. Абразия, протекавшая в эти годы, и сопутствующие ей обвалы, оползни, сльвы, солифлюкция определили облик побережья, который мы наблюдаем в настоящее время.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Наблюдения за изменением побережья показывают, что катастрофическое разрушение берегов происходит за короткий промежуток времени, когда уровень воды в Байкале выше абсолютной отметки 457 м. Такой уровень воды устанавливается, как правило, в конце лета, начале-середине осени. В этот период времени на озере возникает сильное волнение, шторм гонит волны к берегу и они производят разрушительную работу. В таблице 1 приведен годы, когда были достигнуты максимальные уровни воды в озере.

Таблица 1

Максимальный уровень воды в Байкале в многоводные годы

| | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Год наводнения | 1962 | 1963 | 1964 | 1966 | 1971 | 1973 | 1983 | 1984 | 1985 |
| Максимальный уровень, м. ТО | 457.27 | 457.13 | 457.25 | 457.01 | 457.11 | 457.37 | 457.07 | 457.18 | 457.29 |
| Год наводнения | 1986 | 1988 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 2020 | 2021 |
| Максимальный уровень, м. ТО | 457.1 | 457.37 | 457.23 | 457.1 | 457.05 | 457.11 | 457.31 | 457.12 | 457.23 |

Из таблицы видно, что различия в уровне воды незначительны, а разрушения, которые произошли в эти годы, сильно различаются. Из этого можно сделать вывод, что на интенсивность абразионных процессов оказывает влияние не уровень воды в озере, а другой фактор, который связан с уровнем воды. Наибольшее значение может иметь длительность стояния высокого уровня воды в озере. Ведь чем больше отрезок времени с высоким уровнем, тем больше вероятность, того что могут сложиться условия благоприятствующие возникновению абразии. На рисунке 1 приведены графики зависимости количества дней стояния уровня воды выше 457 м в Байкале от максимального уровня, которые наблюдались в разные годы.

Основная часть кривых, представленных на рисунке, имеет субпараллельный вид, что характерно для водоемов находящихся в естественных условиях. На значительных участках графиков наблюдается, линейная зависимость между уровнем и длительностью наводнения. Чем более длительное наводнение, тем более протяженные прямолинейные участки. Отдельные кривые имеют более крутой наклон зависимости между уровнем и длительностью стояния, что вероятно связано с увеличением сброса воды через плотину. Количество дней в году, когда уровень воды был выше 457 м, изменяется от 43 до 127. Минимальное количество дней с высоким стоянием уровня было при уровне 457.05 м, максимальное при уровне 457.37 м.

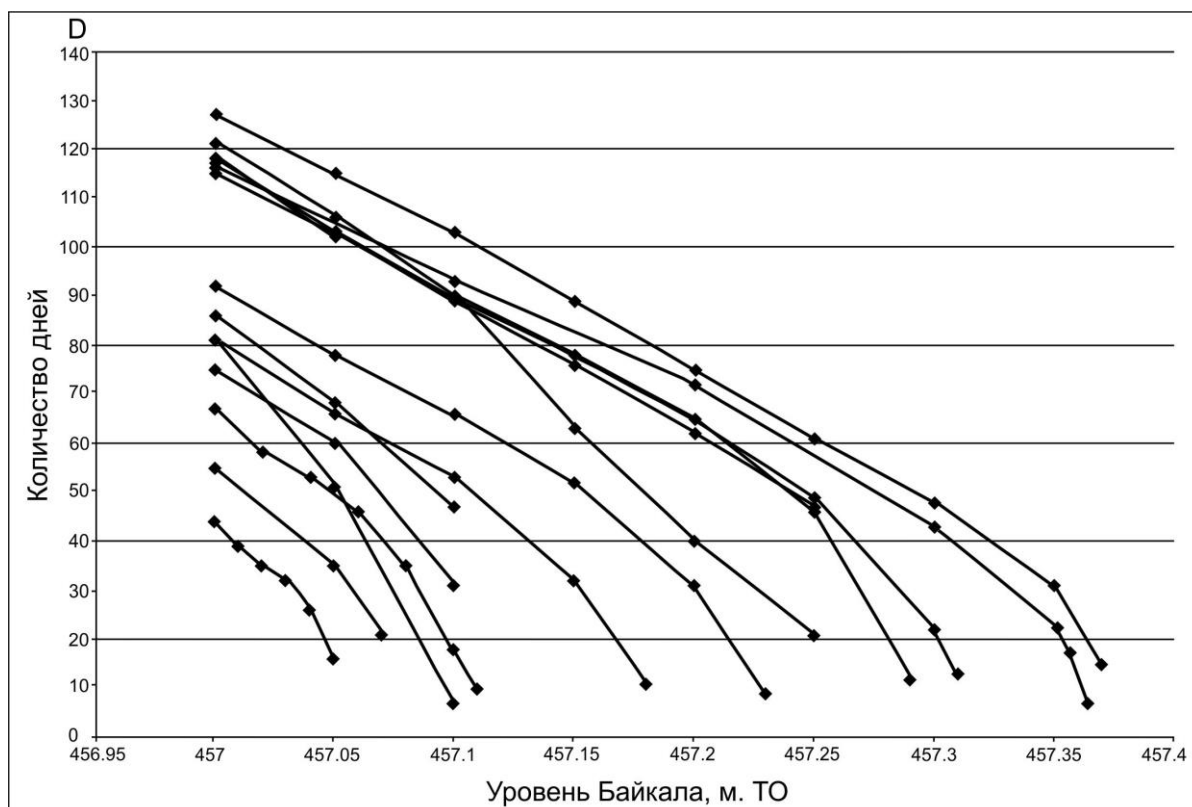


Рис. 1. Графики зависимостей количества дней высокого стояния воды в Байкале от его уровня в многоводные годы

На основании этих частных кривых зависимости длительности наводнения от максимального подъема уровня воды в озере нами построен обобщенный график зависимости продолжительности наводнения от максимального уровня воды в Байкале, который представлен на рисунке 2.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

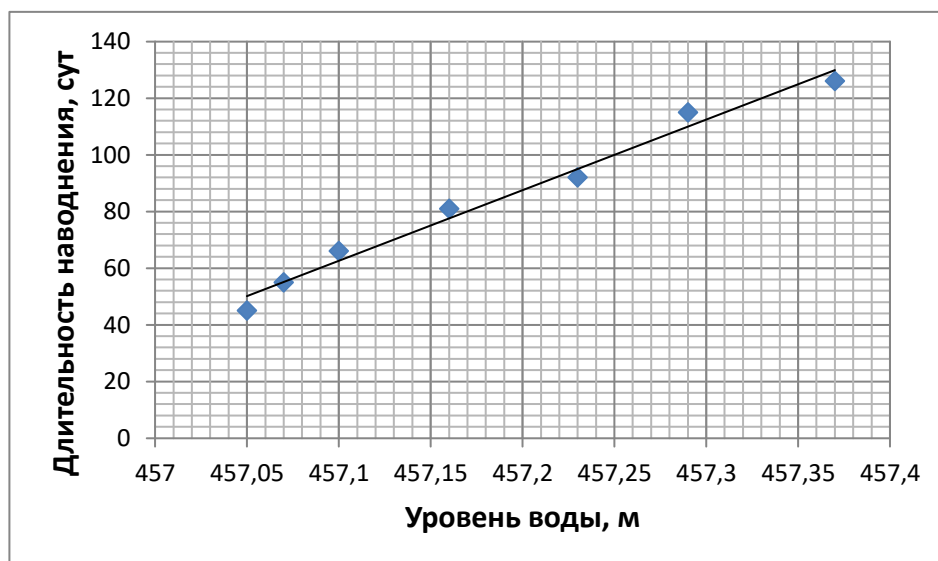


Рис.2. Зависимость длительности наводнения от максимального уровня воды в Байкале

Используя этот график можно определить продолжительность наводнения на Байкале, если будет известен максимальный подъем уровня воды во время этого наводнения. На основании установленной зависимости можно также сделать прогноз продолжительности наводнения для уровней, которых еще не было на Байкале. К примеру, при максимальном уровне 457.4 м наводнение будет продолжаться 128 дней, при уровне 457.5 м – 152 дня, при уровне 457.6 – 176 дней. Это необходимо для прогноза ущерба, который может быть нанесен берегу при подъеме уровня Байкала до абсолютных отметок значительно выше наблюдаемых в настоящее время.

Детально абразионное разрушение берега изучал П.А. Агафонов (1990). Он при помощи рейперов наблюдал разрушение берега Байкала в течение 7 лет, с 1969 по 1975 гг. Им установлено, что ширина полосы разрушения зависит от геологического строения берега, в точках наблюдения рассчитана средняя скорость отступления берега за 7 летний период. Получены интересные результаты, но они являются частным случаем протекания абразионного процесса и не отвечают на многие принципиальные вопросы. К примеру, если бы наблюдения продолжались с 1966 по 1975 год – десять лет, какова бы была скорость отступления берега в год – больше или меньше установленных. При таком подходе к протеканию абразии ответить на этот вопрос невозможно, тем более предсказать абразию при другом уровне стояния воды.

Рассмотрим график изменения уровня Байкала, который наблюдался в 1961-1975 годах на Байкале и сопоставим его с интенсификацией абразии и сопутствующих ей процессов (рис.3). За этот промежуток времени интенсивное разрушение берега произошло пять раз (Гидроэнергетика..., 1999). Как мы уже выяснили, абразия интенсифицируется, когда уровень Байкала превышает 457 м, а при более низких отметках ее воздействие на берег минимальное. Причем определяющим фактором ее развития является не абсолютные отметки уровня воды, а длительность стояния уровня выше 457 м.

Рассмотрим, как изменялся уровень Байкала за семь лет, когда проводился эксперимент. За этот промежуток времени уровень Байкала превышал 457 м два раза – в 1971 и 1973 гг. То есть разрушение берега, которое отмечено в эксперименте, произошло за эти два года, а не за семь лет. Более того оно произошло за время, когда держался уровень воды выше 457 м. На рисунке 4 приведен график изменения уровня воды в Байкале в 1971 году.

В 1971 году уровень 457 м был достигнут 11 августа и держался выше этой отметки до 25 октября (75 дней). Максимальный уровень достиг значений 457.11 м и держался 20 дней. В 1973 году уровень 457 м был достигнут 14 августа и держался выше этой отметки до 07 декабря (115 дней). Максимальный уровень достиг значений 457.37 м и держался 8 дней.

Основной вклад в абразионное разрушение побережья внесло волнение на озере в 1971 году – в течение 75 суток, а в 1973 году – в течение 115 суток. Суммарно абразия активно протекала в течение 190 суток. Таким образом, можно заключить, что абразионное разрушение берегов, установленное Б.П. Агафоновым, произошло за 190 суток, а не за 7 лет. На основании этих данных рассчитаем скорость отступления берега в точках наблюдения за сутки и, затем, абразионное разрушение берегов в 1971 и 1973 годах (табл. 2).

На основании выявленных закономерностей можно рассчитать интенсивность абразионных процессов при разных уровнях воды в Байкале по формуле:

$$A = k D,$$

где A – абразия за многоводный период года, см; k – скорость отступления берега в точке наблюдения, см/сут.; D – длительность многоводного периода (уровень выше 457 м), сут.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

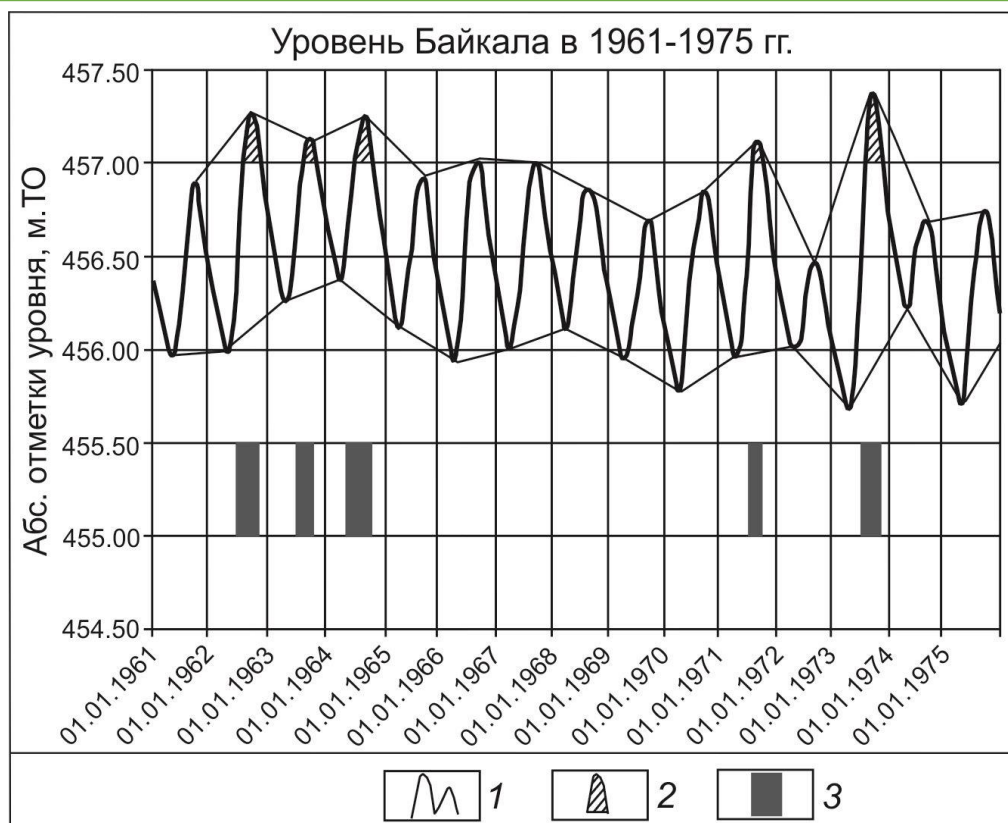


Рис. 3. Уровень воды в Байкале в 1961-1975 гг и интенсивность разрушения берегов. Условные обозначения: 1 – линия изменения уровня, 2 – уровень Байкала выше 457 м, 3 – протекание аномальной абразии, зафиксированное в опубликованной литературе.

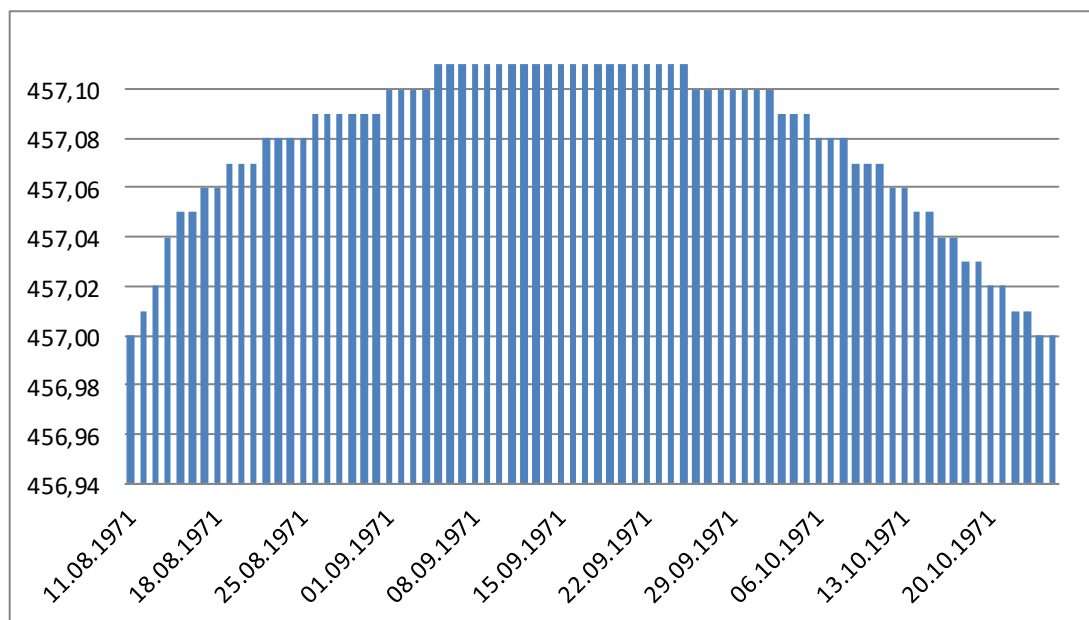


Рис. 4. Гистограмма распределения уровня Байкала в 1971 г.

Коэффициент k можно взять из таблицы 2 или из других источников, где проводился мониторинг. Для приближенной оценки абразии в местности с неизвестным значением k можно использовать метод аналогий. Значения этого показателя принимать на основании сопоставления геологических условий и состава пород по имеющимся геолого-геоморфологическим картам. Значение D определяется по графику, представленному на рисунке 2. Максимальный уровень воды в наводнения можно взять из таблицы 1.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Методика позволяет рассчитать уничтожение береговой полосы, которое произошло в прошлом и сделать прогноз разрушений в будущем при разных уровнях воды в Байкале.

Таблица 2

Отступление береговых абразионных уступов на юго-восточном побережье оз. Байкал за 1969–1975 гг.

| Местоположение | Скорость отступления, см/год (Агафонов, 1990) | Отступление за 7 лет, см (Агафонов, 1990) | Скорость отступления, см/сут | Отступление берега за 1971 год (см) | Отступление берега за 1973 год (см) | Отступление берега за 2 многолетних года, см |
|---------------------------------------|---|---|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| п. Ключевка | 105.7 | 740 | 3.89 | 3.89×75=292 | 3.89×115=447 | 739 |
| п. Малая Езовка | 64.5 | 452 | 2.37 | 178 | 273 | 451 |
| м. Облом | 1 | 7 | 0.037 | 2.8 | 4.4 | 7.2 |
| У сквозной долины к оз. Котокельскому | 2.8 68 | 19.6 476 | 0.1 2.5 | 7.5 188 | 11.5 287.5 | 19.0 475.5 |
| о. Лиственничный | 22.6 | 158 | 0.83 | 62.4 | 95.4 | 157.8 |
| губа Каткова | 2.5 18 | 17.5 126 | 0.09 0.66 | 6.9 49.7 | 10.3 75.9 | 17.2 125.6 |
| м. Горевой Утес | 8.9 | 62.3 | 0.33 | 24.6 | 37.9 | 62.5 |
| южнее мыса Горевой Утес | 23 2.4 | 161 17 | 0.85 0.09 | 63.6 6.7 | 97.7 10.3 | 161.3 17.0 |
| м. Нижнее Изголовье | 4 | 28 | 0.15 | 11.0 | 17.2 | 28.2 |
| У р. Шумилихи | 21.5 | 150 | 0.79 | 59.2 | 90.8 | 150.0 |
| У р. Шегнанды | 9 | 63 | 0.33 | 24.9 | 37.9 | 62.85 |
| Губа Амнундакан | 14.5 18 | 102 126 | 0.54 0.66 | 40.5 49.7 | 62.1 75.9 | 102.6 125.6 |
| Губа Аяя | 9.5 5.2 | 67 36.4 | 0.35 0.19 | 26.4 14.4 | 40.2 21.8 | 66.6 36.2 |

Работа выполнена по проектам АААА-А21-121011890033-1. Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока и Исследование негативных физико-геологических явлений на восточном побережье Байкала (121112400008-2).

Литература

1. Агафонов Б.П. Экзолитодинамика Байкальской рифтовой зоны [Текст]/ Б.П. Агафонов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 176 с.
2. Вика С. Эоловые и абразионные процессы побережий у залива Провал на Байкале [Текст] / Вика С., Иметхенов А.Б., Овчинников Г.И., Снытко В.А., Шипек Т. – Иркутск: Из-во Институт земной коры СО РАН, 2006. – 56с.
3. Гидроэнергетика и состояние экосистемы озера Байкал [Текст]/ А.А. Атутов, Н.М. Пронин, А.К. Тулохонов и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – 280 с.
4. Дельта реки Селенги – естественный биофильтр и индикатор состояния озера Байкал. [Текст]/ – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 314 с.
5. Пинегин А.В. Динамика берегов оз. Байкал при новом уровне режиме [Текст] / А.В. Пинегин, А.А. Рогозин, Ф.Н.Лещиков, Л.Я. Кулиш, А.А. Якимов – М.: Наука, 1976. – 88 с.
6. Рогозин А.А. Береговая зона Байкала и Хубсугула [Текст]/ А.А. Рогозин. – Новосибирск: Наука, 1993. – 168 с.
7. Чеботарев А.И. Общая гидрология [Текст]/ А.И. Чеботарев – Ленинград: Гидрометеорологическое изд-во. 1960. 540 с.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАРЫМШИНСКОГО И СЕВЕРНОГО УЧАСТКОВ (ПАРАТУНСКАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА, КАМЧАТКА)

Потурай В.А.

Научный руководитель ведущий научный сотрудник В.Н. Компаниченко

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, г. Биробиджан, Россия

Органическое вещество (ОВ) и вопросы его поведения и происхождения в Камчатских термальных водах рассматриваются во многих работах [1–5, 8–12, 16, 18–20, 29]. В них приводятся результаты исследования, растворенного ОВ в термальных водах и нефтепроявлениях Камчатки. Нами (автор вместе с В.Н. Компаниченко) было изучено среднелетучее ОВ в Мутновской и Узонской гидротермальных системах [7, 13–15, 24]. В термальных водах Паратунской гидротермальной системы ОВ практически не изучалось. В работе [19] приводится содержание общего органического углерода в Паратунских термальных водах (около 10 мг/дм³) и отмечается отсутствие карбоновых кислот. Паратунский район включает в себя Нижнепаратунский, Среднепаратунский, Верхнепаратунский, Северный, Микижинский и Карымшинский участки [6, 17]. Цель данной работы – определить состав и генезис органических соединений в термальных водах Северного и Карымшинского участков и сравнить полученные данные с другими гидротермальными системами Камчатки.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

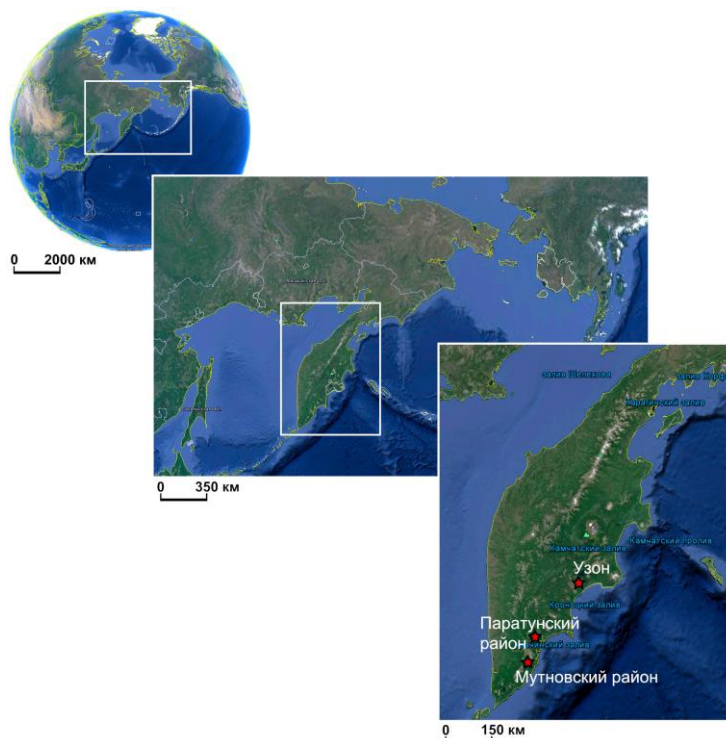


Рис. 1. Обзорная карта района исследования

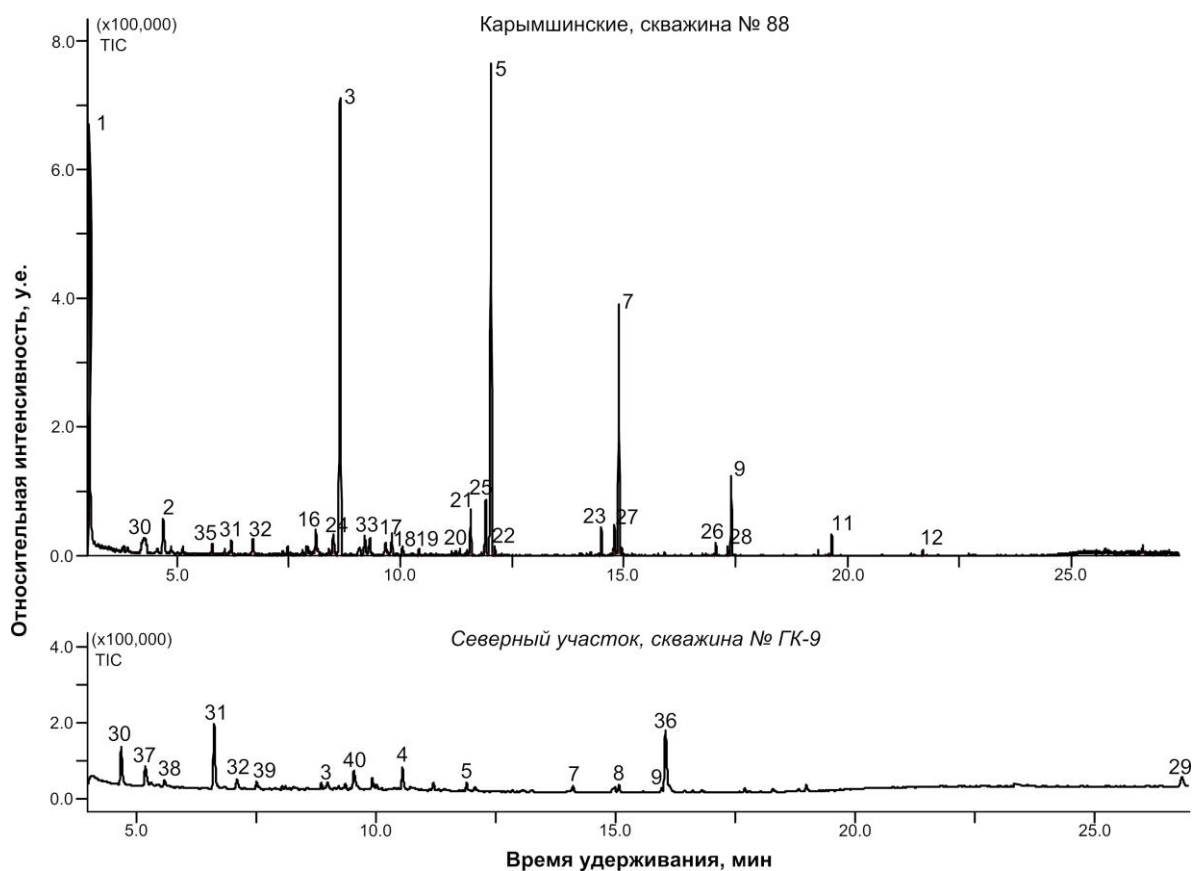


Рис. 2. Хроматограмма по полному ионному току (ТIC) термальных вод Паратунского геотермального месторождения

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Объекты и методы. Паратунский район располагается на п-ове Камчатка в 25 км западнее г. Петропавловск-Камчатский, севернее п. Паратунка (рис. 1). В данной работе будут рассмотрены источники Северного участка, вскрываемые скважиной № ГК-9 и Карымшинские термальные воды, выводимые на поверхность скважиной № 88. Термы имеют хлоридно-натриевый и хлоридно-сульфатно-натриевый состав [6]. Рассчитанные температуры глубинного резервуара Северных и Карымшинских источников – 112–113 °С [17]. Скважина № ГК-9 имеет глубину 1080 м, температура воды на устье скважины достигает 82,5 °С. Скважина № 88 – глубина 815 м, температура воды на устье скважины 88,5 °С. Для сравнения с Паратунскими пробами нами были выбраны следующие объекты: конденсат пароводяной смеси из скважины № 4Е Дачного термального поля (Мутновский район) с температурой и давлением на выходе 175 °С и 8,1 бара и рН 4, глубина скважины 1600 м; конденсат пароводяной смеси из скважины № 3 Северо-Мутновского термального поля (Мутновский район) с температурой на выходе 97 °С и рН 9, глубина скважины 1800 м; термальная вода из скважины № К-4 Восточного термального поля (Узонская гидротермальная система) с температурой на выходе 98,5 °С, глубина скважины 16 м. Пробы отбирались в темные стеклянные бутылки емкостью 500 мл. Пробоподготовка осуществлялась методом твердофазной экстракции непосредственно на месте отбора проб. Для анализа органических соединений использовали метод капиллярной газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010S в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС (аналитик – В.Л. Рапопорт) (рис. 2). Подробное описание методики приводится в работе [7].

Результаты исследования и их обсуждение. В воде из исследуемых скважин Паратунского геотермального района установлено 40 органических соединений, из них 34 углеводорода. Они были отнесены к 8 гомологическим рядам (таблица). Максимальное относительное содержание наблюдается у нормальных алканов и ароматических углеводородов (УВ). Ароматические УВ являются одними из доминирующих органических компонентов в термальных водах [25, 27, 30]. В исследуемых термальных водах эти соединения, вероятно, образовались в результате термогенных процессов (процессы, которые относятся как к термическому разложению высокомолекулярных органических компонентов на более простые, так и к перегруппировке соединений в условиях высоких температур и давления). Свободные ароматические соединения практически не встречаются в природе, так как большинство аренов токсично для живых организмов. Дегградация погребенной биомассы приводит к изменению состава ОВ и основными продуктами гидротермального разложения осадочного ОВ являются газообразные УВ и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [21, 26]. Кроме этого, в термальной воде Северного участка был установлен диэтилтолуамид (пик № 36 на хроматограмме рис. 2), а в Карымшинских источниках – хлорбензол (пик № 35 на хроматограмме, рис. 2), которые могут быть расценены как загрязнители. Диэтилтолуамид (ДЭТА) – известный репеллент, а галогенсодержащие органические соединения содержатся в пестицидах, (например пестицид пентахлорнитробензол). Однако следует отметить, что скважины, из которых производился отбор проб, расположены в водоохранной зоне, вдали от возможных источников загрязнения, а посуда, используемая при отборе, промыта хромовой смесью и дистиллированной водой. Происхождение гетероароматических углеводородов также может быть связано с преобразованием осадочного ОВ [21, 26], а галогенпроизводные органические соединения могут образовываться в процессе горения при лесных пожарах, а также в результате вулканических извержений или геотермальных процессах [4, 23, 28].

Таблица

Гомологические ряды органических соединений в термальных водах и пароводяной смеси Паратунского, Мутновского и Узонского геотермальных районов

| № п/п | Наименование гомологического ряда | Паратунский район | | Мутновский район | | Узон |
|---|-----------------------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | № 88 | № ГК-9 | № 4Е | № 3 | № К-4 |
| Содержание, отн.% (в скобках указано количество соединений) | | | | | | |
| | н-алканы | 82,7 (8) | 15,1 (11) | 13,7 (17) | 23,7 (14) | 41,9 (9) |
| | изоалканы | 6,2 (8) | – | 5,7 (5) | – | 11,6 (3) |
| | алкены | 5,4 (5) | – | – | – | – |
| | ароматические углеводороды | 5,7 (5) | 60,7 (5) | 72,3 (25) | 56,9 (5) | 46,5 (7) |
| | карбоновые кислоты | – | – | – | 2,9 (1) | – |
| | эфирь | – | 2,2 (1) | – | – | – |
| | спирты | – | 10 (2) | 5,7 (1) | 12,2 (2) | – |
| | альдегиды | – | – | 0,5 (1) | – | – |
| | кетонь | – | 7,2 (1) | 2,1 (1) | 4,3 (1) | – |
| | терпены (скавален) | – | 4,8 (1) | след (2) | – | – |
| | Итого | 100 (26) | 100 (21) | 100 (52) | 100 (23) | 100 (19) |

Нормальные алканы, изоалканы и алкены также широко представлены в Карымшинских термах, а в воде Северного участка из алифатических УВ установлены только н-алканы и скавален (пик № 29 на хроматограмме рис. 2). Особенности молекулярно-массового распределения нормальных алканов свидетельствуют о двух процессах, протекающих в термальных водах Северного участка: 1) происхождение низкомолекулярных н-алканов связано с термокаталитическим преобразованием органических остатков (ACL 12,9; TAR_{HC} 0,1; OEP_{15,17} 0,8–1,1); 2) высокомолекулярные н-алканы имеют, вероятно, бактериальный генезис (OEP₂₅ 1,6). Карымшинские термальные воды характеризуются специфическим молекулярно-массовым распределением нормальных алканов, выражающимся в присутствии только четных низкомолекулярных гомологов. В Северных источниках, кроме алифатических и ароматических УВ, были установлены низкомолекулярные кетонь, эфирь и спирты, которые, вместе со скаваленом, имеют, предположительно, биогенный генезис (однако не исключается вклад термокаталитических процессов в их происхождение). Например, как считают некоторые исследователи [22, 29], наличие терпенов в термальных водах, наряду с биогенным происхождением, может быть результатом термогенеза ОВ.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Как видно из таблицы состав ОВ в Паратунской, Мутновской и Узонской гидротермальных системах имеет схожие черты. При этом наиболее похожи термы Мутновского района и Северного участка Паратунского района (в основном за счет присутствия спиртов, кетонов и эфиров), а также Карымшинские и Узонские термы, где зафиксированы только УВ. В целом, в исследуемых водах хорошо заметно преобладание алифатических и ароматических УВ (более 80 отн.% в пробах) над остальными соединениями. Несмотря на общее сходство состава ОВ в рассматриваемых термальных водах, наблюдаются и определенные различия в составе этих групп. Так, среди ароматических УВ в Паратунских термах установлены только толуол, хлорбензол, нафталин, третбутилбензол, ксилолы и ДЭТА, а в Мутновском и Узонском районах кроме них присутствуют и другие ароматические соединения (бензолы, изомеры нафталина, фенантрена и бифенила, флуорен, этилбензол и другие). Кроме этого, только в конденсате пароводяной смеси Мутновского района обнаружены высшие карбоновые кислоты и альдегиды, а в термах Северного участка – сквален. Отсутствие карбоновых кислот в Паратунских термальных водах подтверждается и в работе [19].

Заключение. В термальных водах Северного и Карымшинского участков Паратунской гидротермальной системы найдено 40 органических соединений, из них 34 углеводорода. Доминируют ароматические и алифатические УВ, в сумме достигающие 100 отн.% в Карымшинских термах и 80 отн.% в термальных водах Северного участка. Ароматические УВ в исследуемых водах имеют, вероятно, термогенное происхождение (сформированные в результате термокаталитического преобразования органических остатков). Алифатические УВ в Карымшинских термах представлены н-алканами, изоалканами и н-алкенами, а в термальных водах Северного участка н-алканами и скваленом. Состав ОВ и молекулярно-массовое распределение УВ в Паратунском, Мутновском и Узонском геотермальных районах имеет общие черты. Прежде всего, это преобладание ароматических и алифатических УВ над другими соединениями. При этом наиболее похожи по составу ОВ термы Северного участка и пароводяная смесь Мутновского района, где, наряду с УВ термогенного происхождения, найдены биогенные кислородсодержащие соединения. В термальных водах Карымшинского участка, как и в Узонских термальных водах, установлены исключительно алифатические и ароматические УВ.

Автор благодарит кандидата геолого-минералогических наук Владимира Николаевича Компаниченко, под руководством которого проводились полевые исследования гидротермальных систем Камчатки, за помощь в обсуждении полученных результатов. Автор выражает благодарность ведущему инженеру Краевого центра экологического мониторинга и прогнозирования ЧС г. Хабаровска Владимиру Львовичу Рапопорту за помощь в выполнении анализов.

Литература

1. Бескровный, Н. С. Нефтепроявление в кальдере вулкана Узон [Текст] / Н. С. Бескровный, Б. А. Лебедев // Доклады академии наук СССР. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 953–956.
2. Самая молодая нефть Земли [Текст] / С. Д. Варфоломеев, Г. А. Карпов, Г. А. Синал, С. М. Ломакин, Е. Н. Николаев // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 3. – С. 345–347.
3. Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке [Текст] / Э. М. Галимов, В. С. Севастьянов, Г. А. Карпов, А. И. Камалева, О. В. Кузнецова, И. В. Коноплева, Л. Н. Власова // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1059–1068.
4. Исидоров, В.А. Летучие органические соединения в парогазовых выходах некоторых вулканов и гидротермальных систем Камчатки [Текст] / В. А. Исидоров, И. Г. Зенкевич, Г. А. Карпов // Вулканология и сейсмология. – 1991. – № 3. – С. 19–25.
5. Калинко, М.К. Генезис микронепфтепроявлений кальдеры вулкана Узон (Восточная Камчатка) [Текст] / М. К. Калинко // Преобразования органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов. – М., ВНИГНИ, 1975. – С. 50–58.
6. Условия формирования и моделирование эксплуатации Паратунского геотермального месторождения (Камчатка) [Текст] / А. В. Кирюхин, Н. П. Асаулова, Л. А. Ворожейкина, П. О. Воронин, Н. В. Обора, П. А. Кирюхин // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2017. – № 3. – С. 16–30.
7. Компаниченко, В. Н. Органические соединения в термальных водах Мутновского района и кальдеры Узон [Текст] / В. Н. Компаниченко, В. А. Потурай, Г. А. Карпов // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 5. – С. 35–50.
8. Коноплева, И. В. Исследование генезиса нефтей Восточной Камчатки по углеводородам-биомаркерам [Текст] / И. В. Коноплева, Л. Н. Власова, Т. Н. Немченко // Геохимия. – 2018. – № 7. – С. 709–717.
9. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) – уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза [Текст] / А. Э. Конторович, С. Б. Бортникова, Г. А. Карпов, В. А. Каширцев, Е. А. Костырева, А. Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 986–990.
10. Мархинин, Е. К. Вулканы и жизнь [Текст] / Е. К. Мархинин. – М., Мысль, 1980. – 196 с.
11. Мухин, Л. М. Синтез и эволюция органического вещества в вулканах и гидротермах [Текст] / Л. М. Мухин, В. В. Пономарев // Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. – М., Наука, 1977. – С. 104–110.
12. Аминокислоты в гидротермах Южной Камчатки [Текст] / Л. М. Мухин, В. Б. Бондарев, Е. А. Вакин, Н. И. Ильюхина, В. И. Калпниченко, Е. И. Милехина, Э. Н. Сафонова // Доклады академии наук СССР. – 1979. – Т. 244. – № 4. – С. 974–977.
13. Потурай, В. А. Органическое вещество в гидротермальных системах разных типов и обстановки [Текст] / В. А. Потурай // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 6–16.
14. Потурай, В. А. Состав и распределение н-алканов в азотных термах Дальнего Востока России [Текст] / В. А. Потурай // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 109–119.
15. Потурай, В. А. Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка) [Текст] / В. А. Потурай, В. Н. Компаниченко // Геохимия. – 2019. – Т. 64. – № 1. – С. 79–88.
16. Геохимия нафтидов из локализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса (Узон, Йеллоустон, Новая Зеландия) [Текст] / Е. А. Фурсенко, В. А. Каширцев, А. Э. Конторович, А. Н. Фомин // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5–6. – С. 918–930.
17. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки [Текст] / О. В. Чудаев, Г. А. Челноков, И. В. Брагин, Н. А. Харитонов, С. Н. Рычагов, А. А. Нурдаев, И. А. Нурдаев // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 6. – С. 102–119.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

18. Швец, В. М. Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки [Текст] / В. М. Швец, Ю. Б. Селецкий // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 182. – № 2. – С. 441–444.
19. Швец, В. М. Органические вещества в минеральных лечебных водах [Текст] / В. М. Швец, В. К. Кирюхин // Бюллетень МОИП. Отделение геологии. – 1974. – Т. 6. – С. 83–96.
20. Bazhenova, O. Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka [Text] / O. Bazhenova, O. Arefiev, E. Frolov // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 29(1–3). – P. 421–428.
21. Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters [Text] / J. Fekete, C. Sajgó, Á. Kramarics, Z. Eke, K. Kovács, Z. Kárpáti // Organic Geochemistry. – 2012. – V. 53. – P. 109–118.
22. Organic compounds in surface and groundwaters in the surrounding of a Mexican geothermal reservoir; case study Los Humeros, Puebla [Text] / B. García-Sánchez, G. Vara-Castro, Th. Kretzschmar, J. Sánchez-Avila // Applied Geochemistry. – 2022. – V. 147. – 105442. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105442.
23. Gribble, G. Halogenuros organicos [Text] / G. Gribble // Investigacion y ciencia. – 2005. – V. 346. – P. 78–84.
24. Kompanichenko, V. Organic matter in hydrothermal systems on the Russian Far East in the context of prebiotic chemistry [Text] / V. Kompanichenko, V. Poturay, V. Rapoport // Origin of Life and Evolution of Biospheres. – 2010. – V. 40(6). – P. 516–517. DOI: 10.1007/s11084-010-9215-0.
25. McCollom, T. Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions [Text] / T. McCollom, J. Seewald, B. Simoneit // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – P. 455–468.
26. Nye, J. A novel PARAFAC model for continental hot springs reveals unique dissolved organic carbon compositions [Text] / J. Nye, E. Shock, H. Hartnett // Organic Geochemistry. – 2020. – V. 141. – 103964. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.103964.
27. Distribution and origin of organic compounds in the condensates from a Mexican high-temperature geothermal field [Text] / J. Sánchez-Avila, B. García-Sánchez, G. Vara-Castro, T. Kretzschmar // Geothermics. – 2021. – V. 89. – 101980. DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101980.
28. Organic compounds in fluid inclusions of Archean quartz–analogues of prebiotic chemistry on early Earth [Text] / U. Schreiber, C. Mayer, O. Schmitz, P. Rosendahl, A. Bronja, M. Greule, F. Keppler, I. Mulder, T. Sattler, H. Schöler // PLoS One. – 2017. – V. 12(6). – P. 1–9. DOI: 10.1371/journal.pone.0177570.
29. Simoneit, B. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka [Text] / B. Simoneit, D. Deamer, V. Kompanichenko // Applied Geochemistry. – 2009. – V. 24. – P. 303–309.
30. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): geogenic source(s) vs. Biogeochemical processes [Text] / F. Tassi, S. Venturi, J. Cabassi, F. Capecchiacci, B. Nisi, O. Vaselli // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 56. – P. 37–49.

ВЛИЯНИЕ ПРИТОКА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ КальЦИЕВЫХ ВОД НА ПОКАЗАНИЯ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ ПРОДУКТИВНОГО РЕЗЕРВУАРА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Сергеева А.В.¹, Кирюхин А.В.^{1,2}, Тсучия Н.³, Усачева О.О.¹, Карташева Е.В.¹, Назарова М.А.¹, Кузьмина А.А.¹

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, Россия

²Кроноцкий государственный природный биосферный заповедник, Елизово, Россия

³Graduate School of Environmental Studies, Geomaterial and Energy Lab., Tohoku University, Sendai, Japan

В крупных гидротермальных системах, расположенных в районах кислого вулканизма [1, 2], в условиях крутого рельефа и проработки контактирующих пород разгружающимися термами, складывается обстановка, благоприятная для регулярных сходов селей и оползней. В ходе катастрофических склоновых процессов происходит перенос и перемешивание больших масс вторичных минералов, после чего контакт вторичных минералов и приповерхностных вод изменяет состав последних, что может отразиться на оценке резервуара. К вторичным минералам, которые могут оказывать влияние на состояние и/или оценку продуктивного резервуара, относятся цеолиты и монтмориллонит, слоистый силикат смектитовой группы. Расчеты показывают, что цеолитовые минералы образуются на стенках каналов гейзеров [1], преобладают в составе гейзеритовых плащей [3]. На термальных полях, на которых хорошо развиты глинистые плащи и сформированы толщи аргиллизитов, в основании глинистых плащей, сложенных каолинит-монтмориллонитовыми фазами, под влиянием напорных щелочных вод формируется широкий спектр цеолитов, от низкокремнистого ломонтита до высококремнистых морденита, гейландита и клиноптилолита [4, 5]. Смектит наряду с каолинитом обычно формируется в близповерхностных условиях термальных полей [6], где воды слабокислые или близнейтральные.

Контакт вод с ионообменными вторичными минералами приводит к изменению соотношения Na/K/Са и к искажению показаний геотермометров [7], например, к увеличению кажущейся температуры. Само же поступление холодных вод в продуктивный резервуар может снижать показатели теплоносителя и уменьшать поток углекислоты, так как растворимость газов с понижением температуры растет. Как результат, может наблюдаться парадоксальная ситуация, при которой кажущаяся геохимическая температура растет, и создается видимость разогрева резервуара, а в реальности продуктивный резервуар охлаждается поверхностными водами, что сопровождается уменьшением количества разгружающейся углекислоты. В работе рассмотрено поступление холодных речных/приповерхностных вод в продуктивный резервуар Долины Гейзеров, расположенной в Кроноцком заповеднике, на Камчатке, Россия. После схода селя и катастрофического обвала в 2007 и 2013 гг., наблюдалось повышение геохимически рассчитанной температуры продуктивного резервуара и изменение содержания углекислоты в составе сопутствующих газов. Поэтому было смоделировано влияние залива холодных вод в неглубокий резервуар Долины Гейзеров, для оценки последствий. Приповерхностные воды прогретых площадок, окружающих гейзеры, по сравнению с водами гейзеров, обогащены кальцием, как показано на рис. 1, также воды реки Гейзерной содержат более высокий процент кальция в катионном составе, чем воды гейзерных разгрузок. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию того, как соответствуют друг другу реальные и геохимические температуры резервуара в обстановке с поступлением холодных вод, обогащенных солями кальция.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

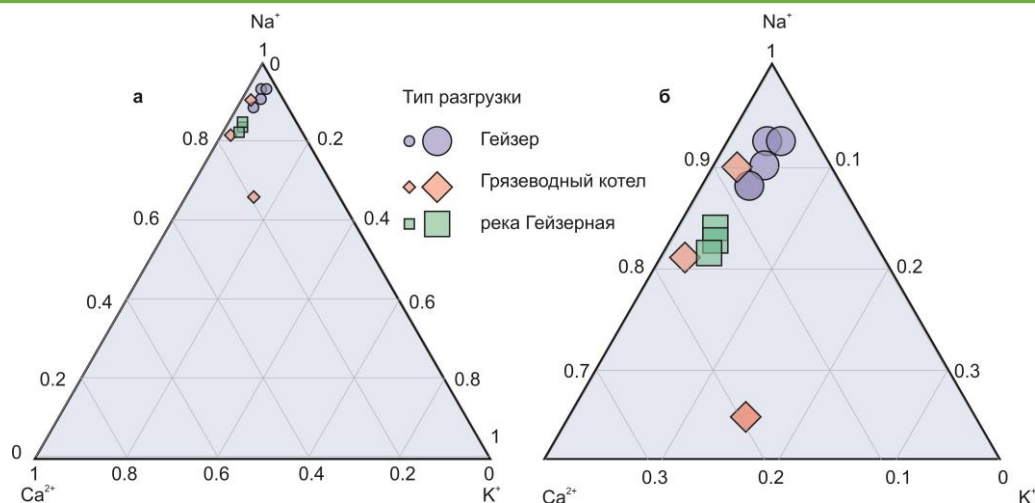


Рис. 1. Соотношение основных катионов в составе разгружающихся вод Долины Гейзерной, % экв; а – полный вид тройной диаграммы, б – масштабированная верхняя часть диаграммы, для удобства восприятия

Приток холодных метеорных вод наблюдается не только в Долине Гейзеров, а имеет мировое распространение на геотермальных площадках. Инфильтрация оказывает зачастую пагубное воздействие на выработку теплоносителя, охлаждая резервуар. В качестве примера можно привести месторождения Нигорикава (Япония). Там, согласно [8], произошло падение мощности с 50 до 10 МВт из-за значительного локального понижения давления в результате большого отбора теплоносителя, что привело к инфильтрации грунтовых вод и охлаждению продуктивных зон. Проникновение холодных вод в геотермальный резервуар зафиксировано в Серро-Приетто (Мексика) и в Тиви, Тонгонан (Филлипины). На месторождении Лардарелло (Италия) приток грунтовых вод регистрируется увеличением содержания трития. На месторождениях Элидар и Селфосс (Исландия) инфильтрация холодных вод регистрируется снижением температуры и снижением содержания кремниеслоты. В месторождении Селфосс приток поверхностных вод происходит через старые скважины. Аналогичным образом проникают грунтовые воды в резервуар Паужетского месторождения, Камчатка. По данным за 2005-2006 гг. очевидно существенное облегчение извлекаемого теплоносителя и смещение на линию метеорных вод. Еще одно разрабатываемое геотермальное месторождение в России – Мутновское, Камчатка. Спустя 4 месяца после начала эксплуатации Верхне-Мутновского участка отмечалось снижение давления с 46 до 28 Бар. Причиной такого резкого снижения давления может являться приток охлажденных вод из вышележащих горизонтов зоны неполного водонасыщения.

Для изучения влияния поверхностной инфильтрации холодной воды на продуктивный резервуар в Долине Гейзеров использовалась простая 2D модель (рис. 2), с размерами 500 м × 500 м × 300 м, состоящая из 100 элементов, 50 м × 50 м × 300 м каждый, созданная с помощью программного комплекса TOUGH2, с модулем EOS2. Подпитка модели была в нижней левой ячейке, где происходил приток горячих вод и CO₂. Были проанализированы два этапа: (1) – естественное устойчивое состояние, без притока поверхностных холодных вод; (2) – последующая 10-летняя циклическая сезонная инфильтрация холодных вод. Сезонный полуторамесячный приток поверхностных холодных вод был определен как зависящий от времени массовый расход в ячейках 2-99 модели. Начальная вода имеет тот же состав, что и вода Гейзера Великан, граничная вода 1 – приток глубинной воды, состав которой также соответствует Гейзеру Великан, граничная вода 2 – приток воды реки Гейзерная, с переменным содержанием кальция. Сброс или разгрузка определены в выходной скважине. Модельные сценарии №3, №4 и №5 включают приток холодной речной воды с различным содержанием кальция: 14.96, 149.6, 1496 ppm, соответственно. В таблице 1 показан химический состав воды, заданный в модели. В качестве исходных минеральных фаз было выбрано вулканическое стекло, а в качестве вторичных минералов для генерации были заданы цеолиты, опал, смектит.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

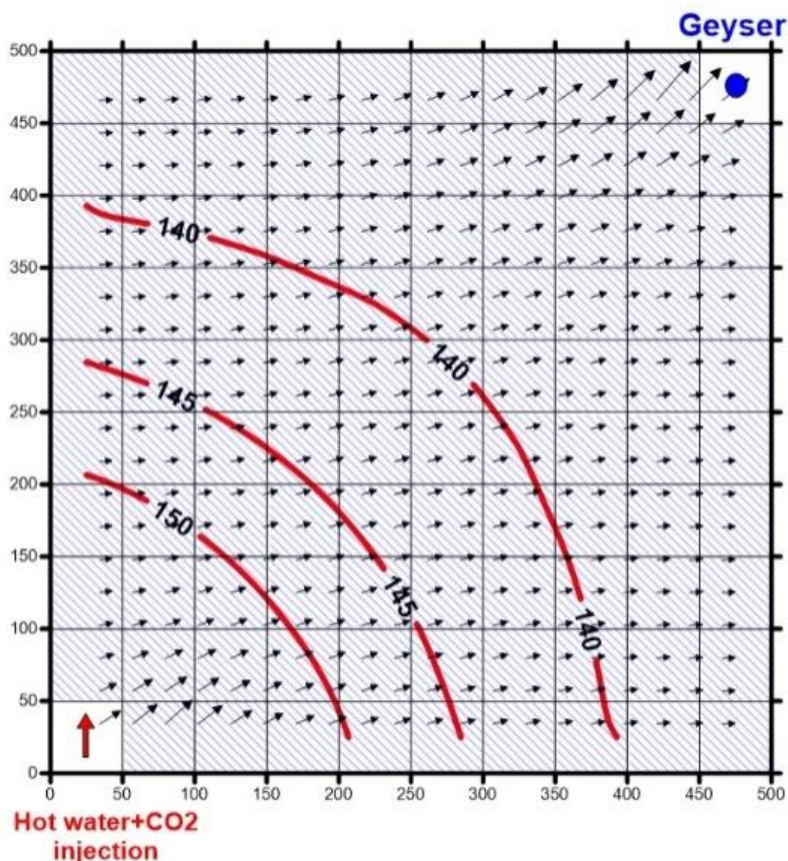


Рис. 2. Геометрия модели, сетка, профилирование, распределение стоков и источников. Заштрихованная область показывает ячейки с инфильтрацией холодной воды. Изолинии показывают распределение температуры при энтальпии родительского флюида $6.76E+05$ Дж/кг. Стрелками показаны потоки воды. Элемент модели № 89 использовался для мониторинга химических превращений, представленных на рисунках 2-5 ниже

Таблица

Состав граничной и исходной воды в модели 5, которая отличается от моделей 3 и 4 содержанием сульфата кальция (сульфат-ион не показан для простоты)

| Компонент | Initial water, гейзер Великан | Boundary water, река Гейзерная | Initial water, гейзер Великан | Boundary water, река Гейзерная |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | моль/кг | | ppm (г/т) | |
| Ca ²⁺ | 5.49E-04 | 0.0374 | 21.96 | 1496.00 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.00111 | 3.77E-04 | 67.71 | 23.00 |
| K ⁺ | 0.0012 | 1.53E-04 | 46.80 | 5.97 |
| Mg ²⁺ | 1.00E-07 | 1.00E-07 | 0.00 | 0.00 |
| Na ⁺ | 0.0263 | 0.00239 | 604.90 | 54.97 |
| SiO ₂ (aq) | 0.00482 | 9.16E-04 | 289.20 | 54.96 |
| AlO ₂ ⁻ | 1.00E-07 | 1.00E-07 | 0.01 | 0.01 |

На рисунках 3-6 показано, как изменяются параметры моделей по мере поступления кальция в систему. Ошибка в оценке температуры резервуара по геотермометрам увеличивается с увеличением содержания кальция в системе, рис. 3. Кажущаяся температура резервуара может достигать 200 °С, при этом реальная температура может составлять порядка 140 °С, содержание CO₂ уменьшается, рис. 4. В разгружающихся растворах уменьшается содержание гидрокарбоната HCO₃⁻, и как следствие – уменьшается pH, рис. 5. На рисунке 6 показана генерация смектита и кальцита, они идут вместе и коррелируют с увеличением поступления кальция (рис. 2а) в систему вместе с холодной речной водой.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

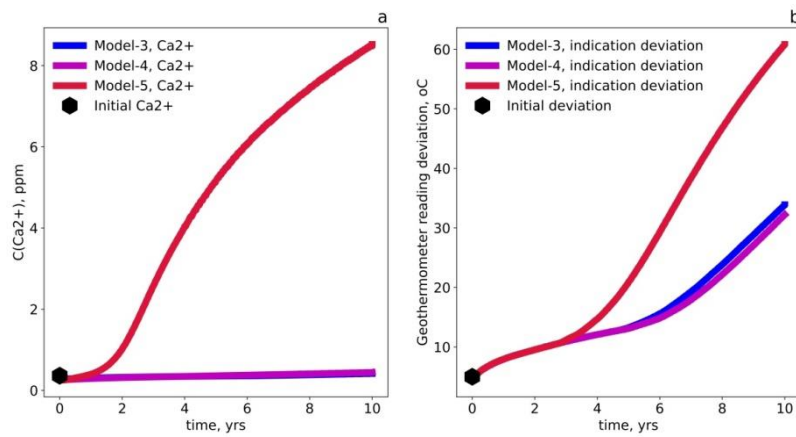


Рис. 3. Содержание кальция в системе (а) и абсолютные значения отклонения реальной температуры от оценки по геотермометрам (б)

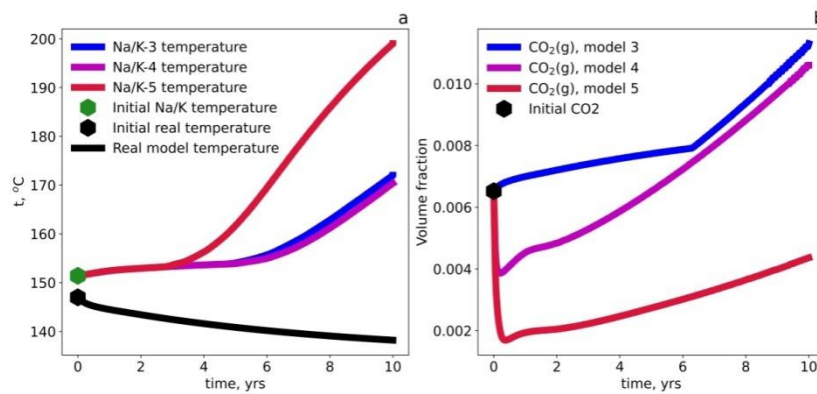


Рис. 4. Изменения реальной и геохимической температуры (а), содержание углекислого газа (б) в различных сценариях

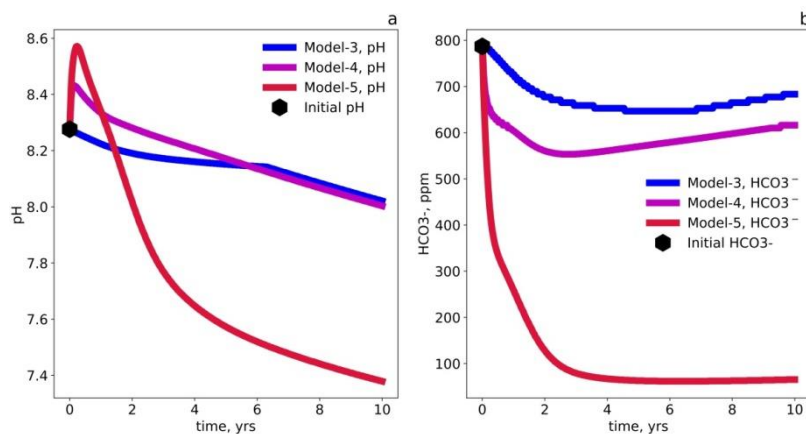


Рис. 5. Изменение pH (а) и концентрации гидрокарбоната (б) в различных моделях со временем

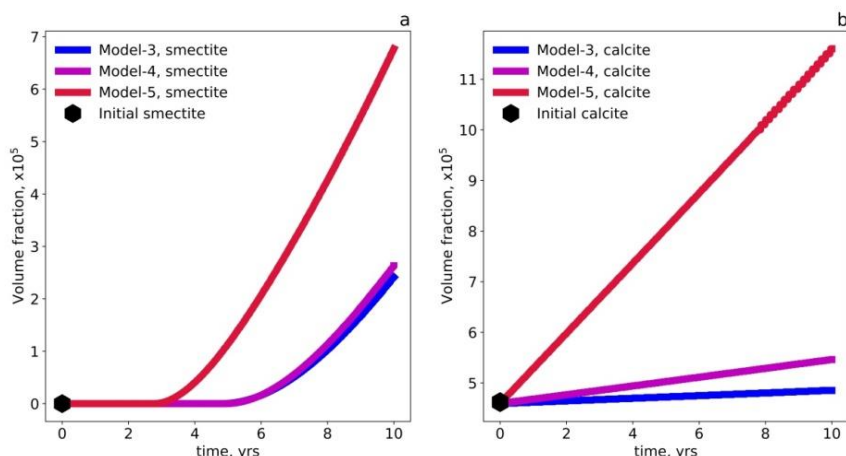


Рис. 6. Генерация смектита (а) и кальцита (б) в различных сценариях, со временем

В моделях наблюдается связь между поступлением в резервуар кальция вместе с холодными речными водами, и расхождением между фактической и геохимической температурами. Сбой геотермометра связан с системой равновесий, смещение которых влечет цепочку последствий. В отсутствие поступления кальция рН контролируется процессом $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, среда слабощелочная, благоприятная для образования цеолитов. При охлаждении растворимость CO_2 и его доля в водной фазе увеличивается, и за рН начинает отвечать равновесие $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, при этом рН понижается, и условия становятся благоприятными для образования смектита, который характеризуется низким отношением Na/K в контактных водах. Дополнительно рН понижается за счет связывания гидрокарбоната в кальцит $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$. Для классического полевошпатного геотермометра пониженные соотношения Na/K соответствуют высоким температурам, смектит же характеризуется довольно низкими соотношениями Na/K. Поэтому можно наблюдать кажущееся повышение температуры резервуара при одновременном уменьшении углекислоты в газовой фазе.

Использование геотермометров для определения температуры продуктивных резервуаров гидротермальных систем, расположенных в зоне кислого вулканизма, где регулярны катастрофические склоновые процессы, сопряжено с риском неправильных оценок из-за образования вторичных минералов. За счет связывания гидрокарбоната в кальцит поступающим кальцием, и растворения углекислоты в холодных приповерхностных водах, происходит снижение рН, и условия становятся благоприятны для образования смектита. В конечном итоге из-за образования смектита происходит снижение соотношения Na/K, что приводит к кажущемуся повышению температуры резервуара.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Научным и технологическим исследовательским советом Японии в рамках научного проекта РФФИ № 21-55-50003 ЯФ_а «Магматический флракинг и флюидные потоки в вулканических структурах».

Литература

1. Kiryukhin A. V., Rychkova T. V., Sergeeva A. V. Simulating the conditions of generation for permeable geyser channels in areas of acid volcanism //Journal of Volcanology and Seismology. – 2020. – Т. 14. – С. 71-82.
2. Kiryukhin A. Modeling and observations of geyser activity in relation to catastrophic landslides–mudflows (Kronotsky nature reserve, Kamchatka, Russia) //Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2016. – Т. 323. – С. 129-147.
3. Sergeeva A., Kiryukhin A. Secondary minerals in the geysers of the Geysers Valley (Kamchatka) //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2019. – Т. 98. – С. 08019.
4. Rychagov S. N., Sandimirova E. I., Chernov M. S., Kravchenko O. V., Sergeeva A. V. Mineral Formation at the East Pauzhetka Thermal Field (South Kamchatka) as an Indication of Influence of a Deep-Seated Alkaline Fluid and an Epithermal Ore-Forming System //Russian Geology and Geophysics. – 2023. – Т. 64. – №. 2. – С. 210-230.
5. Sandimirova E. I., Rychagov S. N., Sergeeva A. V., Chubarov V. M. Zeolite Mineralization in Mudstones of the East Pauzhetka Thermal Field As an Indicator of the Discharge of Alkaline Fluids in a Present-Day Hydrothermal System, Southern Kamchatka //Journal of Volcanology and Seismology. – 2022. – Т. 16. – №. 6. – С. 432-450.
6. Sergeeva A. V., Denisov D. K., Nazarova M. A. Clay mineral assemblages in recent thermal anomalies of Southern Kamchatka //Russian Geology and Geophysics. – 2019. – Т. 60. – №. 11. – С. 1267-1277.
7. Fournier R. O., Truesdell A. H. Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA //Geothermics. – 1970. – Т. 2. – С. 529-535.
8. Кирюхин А. В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф. Гидрогеология вулканогенов / Санкт-Петербург: Санкт-Петербургская издательско-книготорговая фирма «Наука», 2010. – 395 с. – ISBN 978-5-02-025319-3.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ИЗОТОПНЫЕ ВАРИАЦИИ УГЛЕРОДА, СЕРЫ В САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР РАЗНЫХ ЛАНДШАФТНЫХ ЗОН ЮГА СИБИРИ

Страховенко В.Д., Малов Г.И., Овдина Е.А., Малов В.И.

Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

В водах озер со слабопроточным режимом во всех ландшафтных зонах на юге Западной Сибири вод малых озер Сибири формируются сапропелевые залежи [Страховенко и др., 2016; 2019]. в результате биохимических, микробиологических, процессов, протекающих в озерных системах, создаются благоприятные условия массового развития живых организмов, способствующих массовому захоронению органического вещества на фоне механического накопления терригенного материала на дне озер. Зольность сапропелевой залежи определяется не только количеством терригенной составляющей, но и количеством аутигенных минералов, образующихся в результате биогеохимических процессов (аморфный кремнезем, карбонаты, пирит, иногда гипс, вивианит, гидрослюда). Геохимический состав сапропелевых залежей в малых озерах из различных ландшафтных зон юга Западной Сибири может значительно отличаться между собой, но эти различия того же порядка, что и внутри одной ландшафтной зоны.

При движении вещества между компонентами озерной системы с участием биоты происходит фракционирования стабильных изотопов кислорода, углерода, серы [Fushun et al., 2002; Johnston et al., 2005; Лейн и др., 2012; Leavitta et al., 2016; Hardenbroek et al., 2018]. В исследованиях современных экосистем водоемов предоставлены убедительные изотопные доказательства влияния как микробиологических, так и геохимических процессов на фракционирования стабильных изотопов, в том числе между изотопами серы аутигенных сульфидов донных илов и исходным составом сульфатов воды, поровых вод, органической серы и сульфидов, сульфатов терригенных минералов, поступающих в водоем [Галимов, 1991; Johnston et al., 2005; Hardenbroek et al., 2018 и др.]. Использование стабильных изотопов водорода, кислорода, углерода, азота, серы широко применяется при выявлении важной роли в геологическом процессе микроорганизмов, в частности сульфатредуцирующих микробных процессов.

Объекты исследования 25 озер, расположенных в таежной зоне (подзона южная тайга – 3 озера, подтайга – 4 озера), лесостепная – 12 (Барабинская низменность), степная – 6 (Барабинская низменность и Кулундинская равнина). Исследованные озера мелководные (глубина не превышает 5 м), среди обломочных минералов донного осадка доминируют кварц, полевые шпаты, мусковит, иллит. Использование современных методов исследования показало, что трансформация биологического материала и минеральной пыли, происходит на дне озера в результате жизнедеятельности бактерий и бентосных организмов [Страховенко и др., 2016; 2019; Strakhovenko et al., 2021 и др.].

Анализ изотопного состава углерода, кислорода, серы проведен в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск). Определение отношений стабильных изотопов серы проводили с использованием газового изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage в режиме двойного напуска, а углерода и кислорода на масс-спектрометре Finnigan MAT-253 с пробоподготовкой на линии Gas Bench II стандартными методами. Точность измерений содержания карбоната углерода и кислорода в материале контролировалась международным стандартом NBS19 ($\delta^{13}\text{C} = +1,9\%$, $\delta^{18}\text{O} = -2,2\%$) и составила 0,1% для значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Для органического вещества точность измерений изотопного состава углерода контролировалась с использованием международного стандарта NBS 22 ($\delta^{13}\text{C} = -30,03\%$). Погрешность полученных изотопных данных составила 0,5 %. Все значения δ для углерода и кислорода приведены в промилле по отношению к стандарту PDB. Процедуру подготовки проб при определении изотопов серы и масс-спектрометрических измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава: IAEA-S-1 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -0,3$), IAEA-S-2 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = +22,7$), IAEA-S-3 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -32,3$) и NBS-127 (барит с $\delta^{34}\text{S} = +20,3$), а также лабораторных стандартов. Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ не хуже 0,2 ‰ (2 δ). Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта VCDT [Han et al., 2002; Пальянова и др., 2016]. Предварительно во всех озерах проведен полный комплекс геохимических и минералогических исследований, данные опубликованы в статьях [Страховенко и др., 2016; 2019; Strakhovenko et al., 2021].

Воды озер относятся к Na-Ca-Mg гидрокарбонатным (с добавлением сульфат и хлорид анионов в небольших количествах), от пресных до соленых, за исключением вод оз. Курчье (Na -сульфатно-хлоридное, соленое), оз Цыбово (Na-Mg – сульфатно-хлоридное, солоноватое) и оз. Чистое (Na – сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатное, солоноватое) (табл.1). На дне всех изученных озер в донном осадке накапливаются органическое вещество, и либо биогенный кремнезём (створки диатомей) тогда это кремнистый класс сапропеля, либо аутигенные карбонаты (кальциевый класс сапропеля), но в разных количествах при разном соотношении. Во всех озерах уже в самой верхней части донного осадка присутствуют различные выделения пирита (иногда до 5% от общей массы минералов): фрамбоидры, отдельные кристаллы различного габитуса (рис.1).

Установлено, что величины изотопного состава углерода органического вещества донных осадков варьируют в пределах -22,3 ‰ для $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в озере Мостовое до -31,5 ‰ в озере Яков (табл. 2). Значительная составляющая органического материала, накапливающаяся в осадке, формируется при непосредственном участии микроорганизмов, а небольшие вариации в значениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, скорее всего, обусловлены различием генезиса компонентов органического вещества донных отложений, интенсивностью фотосинтеза в водоеме и его продуктивностью [Лейн и др., 2012; Hardenbroek et al., 2018; Страховенко и др., 2019 и др.]. Комплексом минералогических методов выявлены особенности генезиса аутигенных карбонатов, которые могут осаживаться тонкими корочками на биоте, образовывать отдельные кристаллы или зонально-концентрические выделения. Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов (в основном кальцита и низкомагнезиального кальцита, а также доломита) озер приведены в таблице 2. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от озера к озеру значительно варьирует от 2,5 в оз. Петухово до -28,5 в оз. Песчаное. В озерах, где общая минерализация вод соответствует соленым или рассолам значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ варьирует от 0,3 до 2,5, что указывает на преобладание хемогенного осаждения карбонатов. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ для других озер обогащены легким изотопом образованного при участии углекислого газа, который, формируется за счет бактериальной деструкции органического вещества [McKenzie, 1985; Юдович, Кетрис, 2010]. Эти данные хорошо согласуются с наблюдаемой высокой продуктивностью органического вещества в водах озер в летний период

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

и значительными содержаниями органического вещества в массе их донных осадков. В результате процессов брожения биоматериала, происходящие в анаэробных условиях в застойных водах озер образуется сероводород [Микробные..., 2017]. Далее при микробиологическом процессе разложения органического вещества (сульфатредукции), на границе раздела сред (вода-донный осадок), происходит восстановление Fe^{3+} при окислении H_2S . Образующиеся при этом агрегаты пирита имеют фрамбоидальную структуру, так как сера, при окислении сероводорода, имеет колломорфную структуру коагуляции коллоида [Нерадовский и др., 2009]. Известно, что при процессах сульфатредукции микробные сообщества изменяют распределение изотопов серы, в зависимости от окислительно-восстановительных условий. В окислительной среде в аутигенных сульфатах увеличивается содержание тяжелого изотопа до $\delta^{34}S = 20-24\%$, а восстановительная сера сульфидов обогащается легким изотопом до $\delta^{34}S (-15 \dots -20\%)$ [Bredly et al., 2016; Johnston et al., 2005].

Таблица 1

Состав воды (формула Курлова) изученных озер и общая минерализация (г/л).

| Озеро | Мин-ция | Формула Курлова | Озеро | Мин-ция | Формула Курлова |
|-----------|---------|--|----------------|---------|--|
| Качкуляня | 0,81 | HCO ₃ 71 [Cl 21 SO ₄ 8] | Цыбово | 1,6 | SO ₄ 43 Cl 35 [HCO ₃ 22] |
| | | Na 65 [Mg 24 Ca 11] | | | Na 60 Mg 25 [Ca 15] |
| Мальцево | 0,2 | HCO ₃ 63 [Cl 23 SO ₄ 14] | Кайлы | 0,8 | HCO ₃ 57 [SO ₄ 23 Cl 20] |
| | | Na 62 Ca 28 [Mg 10] | | | Na 59 Mg 29 [Ca 13] |
| Ярголь | 0,3 | HCO ₃ 90 [Cl 9] | Демкино | 2,1 | HCO ₃ 89 [Cl 9] |
| | | Na 54 [Mg 24 Ca 22] | | | Na 66 Mg 30 |
| Бергуль | 0,5 | HCO ₃ 88 [Cl 7] | Суеток | 0,2 | HCO ₃ 81 [SO ₄ 15] |
| | | Na 46 Mg 39 [Ca 15] | | | Na 56 Mg 31 [Ca 14] |
| Песчаное | 3,3 | Cl 43 HCO ₃ 35 [SO ₄ 22] | Данилино | 0,2 | HCO ₃ 88 [Cl 10] |
| | | Na 82 [Mg 16] | | | Ca 48 Mg 34 [Na 18] |
| Барчин | 0,6 | HCO ₃ 80 [Cl 11 SO ₄ 9] | Бугристое | 2,1 | HCO ₃ 45 Cl 34 [SO ₄ 21] |
| | | Na 56 Mg 30 [Ca 13] | | | Na 92 [Mg 3 Ca 4] |
| Мостовое | 0,4 | HCO ₃ 86 [SO ₄ 8 Cl 6] | Круглое | 0,2 | HCO ₃ 60 SO ₄ 26 [Cl 14] |
| | | Na 56 Mg 31 [Ca 12] | | | Na 50 Ca 34 [Mg 16] |
| Камбала | 0,5 | HCO ₃ 52 Cl 34 [SO ₄ 13] | Ленево | 2,2 | HCO ₃ 93 |
| | | Na 49 Mg 29 [Ca 22] | | | Ca 52 Mg 26 [Na 22] |
| Б.Кайлы | 1,6 | HCO ₃ 45 Cl 37 [SO ₄ 18] | Урманное | 2,2 | HCO ₃ 95 |
| | | Na 79 [Mg 13 Ca 9] | | | Mg 50 Ca 33 [Na 17] |
| Б.Курган | 0,6 | HCO ₃ 78 [SO ₄ 14 Cl 8] | Петухово (бор) | 62 | HCO ₃ 58 Cl 38 |
| | | Na 52 Mg 36 [Ca 12] | | | Na 99 |
| Яков | 0,2 | HCO ₃ 57 SO ₄ 30 [Cl 13] | Чистое | 1,6 | HCO ₃ 46 Cl 30 [SO ₄ 24] |
| | | Ca 42 Na 40 [Mg 18] | | | Na 85 [Mg 8 Ca 6] |
| Щучье Л | 0,4 | HCO ₃ 84 [Cl 10 SO ₄ 6] | Желтырь | 19 | SO ₄ 38 Cl 36 HCO ₃ 26 |
| | | Mg 77 [Na 13 Ca 10] | | | Na 99 |
| Сарбалык | 0,3 | HCO ₃ 94 [Cl 3 SO ₄ 3] | Куричье | 67 | Cl 76 [SO ₄ 23] |
| | | Na 58 Mg 26 [Ca 17] | | | Na 69 Mg 28 |

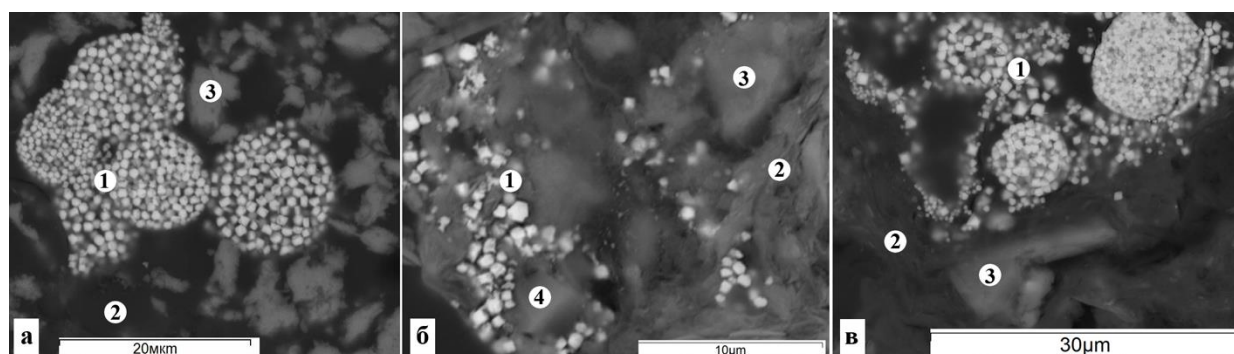


Рис. 1. Фото, выполненные с использованием СЭМ, донных отложений озер Ленево (а), Чистое (б), Суеток (в): (а) 1 –фрамбозды пирита, 2 –микрочешуйчатый агрегат иллита, 3 — кристаллики кальцита; (б) 1 – кристаллики пирита, микрочешуйчатый агрегат иллита, 3 — зерно пирита, 4 – зерно кварца; (в) 1 –1 –фрамбозды пирита, 2 – микрочешуйчатый агрегат иллита, 3 — зерно олигоклаза

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица 2

*Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) карбонатов и органического вещества из донных отложений
малых озер лесостепной и степной зон Сибири*

| озеро | Ландшафт | Зольность % | Si % | Ca % | S % | $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}(\text{VPDB}) \text{‰}$ | $\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}(\text{VPDB}) \text{‰}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) \text{‰}$ |
|--------------|----------|-------------|------|------|-----|--|--------------------------------|---|--|
| Качкульня | Л | 18 | 5 | 2 | 4,6 | -27,1 | 22,3 | н.о. | н.о. |
| Мальцево | Т | 18 | 10 | 1 | 1,5 | -30,6 | 5,9 | н.о. | н.о. |
| Ярголь, | Л | 38 | 17 | 3 | 5,4 | -25,4 | 8,6 | -17 | 12,3 |
| Бергуль | Л | 40 | 30 | 9 | 2,1 | -28,0 | 4,1 | -2,4 | 20,2 |
| Минзелинское | Л | 40 | 12 | 8 | 2,1 | -22,4 | 9,3 | н.о. | н.о. |
| Песчаное | Л | 41 | 9 | 17 | 2,7 | -23,4 | 3,7 | -28,5 | 14,7 |
| Барчин, | Л | 42 | 3 | 26 | 3,1 | -25,2 | 11,9 | -12 | 19,2 |
| Мостовое | С | 43 | 30 | 1 | 2,8 | -22,3 | 6,2 | н.о. | н.о. |
| Б.Кайлы | Л | 44 | 36 | 3 | 4,7 | -27,2 | 2,6 | -21,8 | 11,2 |
| Б.Курган | Л | 44 | 29 | 2 | 2,3 | -25,3 | 5,6 | н.о. | н.о. |
| Яково | Т | 46 | 21 | 1 | 2,9 | -31,5 | 11,4 | н.о. | н.о. |
| ЩучьеЛ | П | 46 | 6 | 22 | 1,9 | -32,8 | 5,9 | -1,9 | 20,6 |
| Сарбалык | Л | 48 | 32 | 2 | 2,4 | -26,6 | 4,8 | н.о. | н.о. |
| Цыбово | Л | 48 | 27 | 2 | 0,5 | -28,8 | -3,2 | -11,4 | 16,5 |
| Кайлы | С | 49 | 30 | 6 | 2,1 | -26,2 | 87,3 | -2,2 | 20,6 |
| Демкино | С | 49 | 8 | 13 | 1,7 | -25,7 | 17,8 | 2,9 | 25,2 |
| Суеток | Л | 60 | 40 | 2 | 1 | -29,0 | 2,1 | н.о. | н.о. |
| Данилино | П | 61 | 3 | 26 | 1,2 | -27,9 | 6,3 | 0,5 | 23,0 |
| Круглое | Т | 62 | 20 | 0,5 | 1,2 | -31,4 | 5,6 | н.о. | н.о. |
| Ленево | П | 66 | 2 | 28 | 2,1 | -26,2 | 24,6 | 0,3 | 23,7 |
| Урманка | П | 66 | 0,5 | 39 | 1,1 | -28,1 | 11,6 | 0,9 | 19,8 |
| Петухово | С | 68 | 39 | 2,4 | 2,3 | -29,4 | 4,4 | 2,5 | 25,6 |
| Чистое | Л | 70 | 44 | 2 | 1,0 | -29,2 | -3,3 | н.о. | н.о. |
| Жельтырь | С | 78 | 27 | 4,8 | 4,9 | -28,4 | 2,9 | 1,5 | 27,2 |
| Куречье | С | 80 | 17 | 14 | 3,8 | -29,2 | 7,8 | 0,7 | 26,1 |

Примечание: ландшафт Т – подзона южной тайги, П – подзона подтайги, Л – лесостепная зона, С – степная зона; н.о. – не определялся. Использован стандарт NBS-22 oil (50 дублей) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -30.03 \pm 0.2$; Использован стандарт NBS-19 limestone (40 дублей) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = +1.95 \pm 0.1$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +28.65 \pm 0.1$. Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта VCDT (троилит; халькозин, СССР-20 (пирит)). Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ не хуже 0.2 ‰ (2 δ).

Среди изученных вод озер, только в трех сульфат ион преобладал над гидрокарбонат ионном (оз. Куречье, оз. Цыбово и оз. Чистое) (табл.1). Во всех донных отложениях озер сера присутствует в биологическом материале, включая аминокислоты, цистеин, витамины группы В и др., и в виде агрегатов пирита, и лишь в оз. Куречьем происходит хемогенная садка гипса. В донных отложениях в озере Куречьем, величина $\delta^{34}\text{S} = 7,8\text{‰}$, и только в оз. Цыбово и Чистое сера пирита обогащается легким изотопом до $\delta^{34}\text{S} (-3,3\text{‰})$ (табл. 2 и рис. 2). Во всех остальных донных отложениях озер сера пирита имеет вариации величины $\delta^{34}\text{S}$ от 2,1 до 87,3 ‰ при этом никакой зависимости от количества органического вещества, минерализации вод, абсолютных содержаний серы в осадке, ландшафта не выявлено. Например, в донных отложениях оз. Бергуль и оз. Кайлы, которые находятся на расстоянии 50 км и имеют практически сходные все остальные названные параметры величина серы пирита изменяется от $\delta^{34}\text{S}$ 4,1 (Бергуль) до 87,3 ‰ (Кайлы). Согласно теоретическим расчетам ряда авторов и проведенным экспериментам при микробном восстановлении сульфата до сульфида фракционирование изотопов серы сильно варьируется в зависимости от скорости соответствующих реакций, доступности питательных веществ, особенно сульфат иона [Sim et al., 2011.] В озерах с дефицитом сульфат иона в воде, восстановлению подвергается ограниченное количество сульфата, преимущественный переход легкой серы в сульфидную форму нарушает изотопное соотношение в исходном сульфате, и он по мере хода реакции обогащается тяжелым изотопом серы [Виноградов, 1980]. В результате начиная с некоторого уровня восстановления возникающий сероводород имеет более тяжелый изотопный состав серы, чем в исходном сульфате.

Таким образом, в изученных озерах обогащение тяжелым изотопом серы аутигенных пиритов определяется дефицитом сульфат иона в воде озер и указывает на то, что их образование начинается в уже придонном слое воды. Карбонаты формируются в озерах в результате биохемогенных процессов, а также хемогенной садке.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

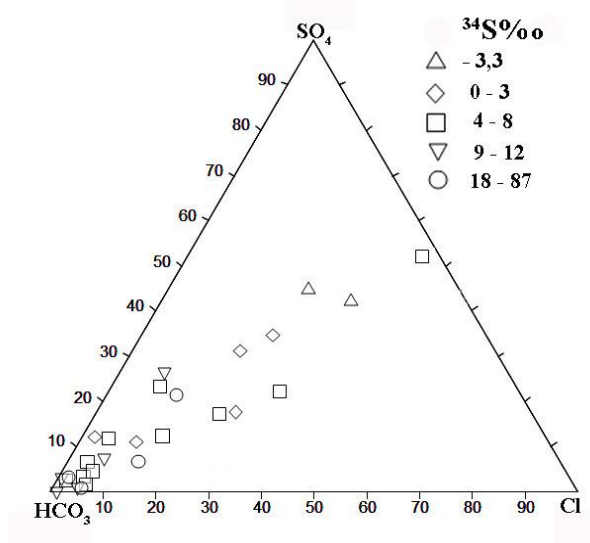


Рис. 2. Соотношение сульфат аниона в водах озер с гидрокарбонат и хлор анионами в % и содержание тяжелого изотопа $\delta^{34}\text{S}$ в промилле (‰) в верхнем слое донных отложений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (№122041400193-7) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Генезис органоминеральных отложений озер центральной части Барабинской низменности (юг Западной Сибири) / Страховенко В.Д., Е.А. Овдина, Г.И. Малов, Н.И. Ермолаева, Е.Ю. Зарубина, О.П. Таран, В.В. Болтенков // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – № 9. – С. 1231-1243.
2. Геохимическая характеристика сапропелей Новосибирской области / Страховенко В.Д., Росляков Н.А., Сысо А.И., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Таран О.П., Пузанов А.В. // ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ. – 2016. – Т.43. – № 3. – С. 336-344
3. Bredly A.C. Patterns of sulfur isotope fractionation during Microbial Sulfate Reduction / Bredly A.C., William D. Leavitta, Itay Halevyb, Alexander S. Bradleyc, and David T. Johnstona // Geobiology. – 2016. – 14. P. 91-101.
4. David T. Johnston. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: A case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators / David T. Johnston, James Farquhar, Boswell A. Wing, Alan J. Kaufman, Donald E. Canfield and Kirsten S. Habicht // American Journal of Science. – 2005. – 305(6-8) / – P. 645-660.
5. Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода-дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным) / Леин А.Ю., Кравчишина М.Д., Политова Н.В., Саввичев А.С., Веслополова Е.Ф., Мицкевич И.Н., Ульянова Н.В., Шевченко В.П., Иванов М.В. // Литология и полезные ископаемые. – 2012. – № 2. – С. 115-145.
6. Fushun W. The correlation of inorganic C, O isotopic values for Lake Chenghai sediments and its environmental implications/ Fushun W., Guoqiang W., Congqiang L., Sigin X. // Chinese Journal of geochemistry. – 2002. – V. 21. – №2. – P. 186-192.
7. Hardenbroek M. The stable isotope composition of organic and inorganic fossils in lake sediment records: Current understanding, challenges, and future directions/ Hardenbroek M., A. Chakraborty, K.L. Davies, P. Harding, O. Heiri, A.C.G. Henderson, J.A. Holmes, G.E. Lasher, M.J. Leng, V.N. Panizzoi, L. Roberts, J. Schilder, C.N. Trueman, M.J. Wooller // Quaternary Science Reviews. – 2018. – V.196. – P.154-176.
8. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов [Текст] / Э.М. Галимов. – М.: Наука, – 1981. – 248 с.
9. Strakhovenko V.D. Concentration levels and features of the distribution of trace elements in the sapropel deposits of small lakes (South of western Siberia)/ Strakhovenko, V., Ovdina, E., Malov, G., Yermolaeva, N., Zarubina, E. // Minerals. – 2021. – 11(11). P. 1210
10. Han L. A modified technique for the preparation of SO_2 from sulphates and sulphides for sulfur isotope analyses/ Han L., A. Tanweer, J. Szaran, S. Halas // Isotopes Environ. Health Stud. – 2002. – V. 38(3). – P. 177-183.
11. Пиритизированные двусторчатые моллюски из верхнего триаса орогенного золото-сурьмяного месторождения Сентачан (Восточная Якутия): минеральный состав и изотопный состав серы/ Пальянова Г.А., Е.С. Соболев, В.Н. Реутский, Н.С. Бортников. // Геология рудных месторождений. – 2016. – Т.58. – № 6. – С. 513-521.
12. McKenzie, J. A. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. Chemical Processes in Lakes. / McKenzie, J. A. – Wiley, Toronto. – 1985. – 118 pp.
13. Юдович Я. Е. Взаимосвязь изотопов углерода в осадочной оболочке и биосфере: четыре сценария / Юдович Я. Е., Кетрис М. П. // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера». – 2010. – 2(2). – С. 231-246.
14. Микробные сообщества в эволюции биосферы с древнейших времен до наших дней, Материалы конференции, посвященной памяти Георгия Александровича Заварзина / Отв. ред. С.В. Рожнов – Серия «Гео-биологические процессы в прошлом», Москва: – ГИН РАН. – 2017. – 193 с.
15. Нерадовский Ю. Н. Генезис фрамбоидального пирита в современных осадках озер (Кольский п-ов) / Нерадовский Ю. Н., Даувальтер В. А., Савченко Е. Э. // ЗРМО. – 2009. – №6. – С. 50-55.
16. Sim, M. S. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation./ Sim, M. S., Bosak, T., & Ono, S. // Science. – 2011. – 333(6038). – P. 74-77.
17. Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. [Текст] / В.И. Виноградов. – М.: Наука, 1980. – 192 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

РАСТВОРЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В АЗОТНЫХ ТЕРМАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ

Украинцев А.В., Плюснин А.М.

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Изучению вопросов формирования ресурсов и химического состава азотных термальных вод посвящено множество научных работ [1, 2, 3, 11]. В настоящее время накоплен обширный фактический материал по химическому, изотопному и газовому составам азотных терм, описаны основные факторы, определяющие их гидрогеохимические особенности [4]. Однако, состав растворенных органических веществ (РОВ) и механизмы его формирования в азотных термах недостаточно изучены в силу слабой разработанности высокочувствительных методик концентрирования и анализа. Между тем, органические вещества минеральных вод, несмотря на их низкие концентрации, имеют большое значение. РОВ являются материальной основой подземной микрофлоры, роль и значение которой в преобразовании литосферы неопределима. Особый интерес представляет геохимическая роль РОВ в формировании различных типов природных вод и в геохимических процессах в целом. Органические вещества способны образовывать комплексы с различными элементами, что может приводить к повышению их миграционной способности и увеличивать их концентрацию в водах. В то же время, изменение кислотности, минерализации и других геохимических факторов может приводить к осаждению элементоорганических комплексов и тем самым уменьшить водную миграцию элементов. Организмами и растительностью химические элементы усваиваются не только в ионной форме, но и в форме металлоорганических и органоминеральных соединений, именно этот аспект определяет важную бальнеологическую и экологическую роль РОВ в природных водах [5].

На юге Восточной Сибири азотные термальные воды распространены преимущественно в пределах Байкальской рифтовой зоны. При малой газонасыщенности (20-35 мг/л), содержание азота в спонтанных и растворенных газах этих гидротерм составляет 85-95%, в отдельных случаях может достигать 99% [2]. Термальные источники характеризуются температурой на выходе от 20,5°C до 69°C, низкой общей минерализацией воды от 392 мг/л до 1,1 г/л. Низкая минерализация азотных термальных вод связана с тем, что их ресурсы формируются в пределах гидрогеологических массивов в поле распространения интрузивных пород. Высокогорные ландшафты в области питания благоприятны для распространения ультрапресных вод, а движение в области транзита происходит по зонам трещиноватости в породах, устойчивых к выветриванию [4]. Показатель рН вод изменяется от нейтрального 7,2 до щелочного 9,28. По соотношению ионов макрокомпонентного состава воды делятся на сульфатно-гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатные натриевые [6]. По данным Г.М. Шпейзера с соавторами общее содержание РОВ в азотных термальных водах изменяется в пределах 2,3 – 11,1 мг/дм³ [5]. И.М. Борисенко и Л.В. Замана [9] по нескольким источникам приводят содержание органического углерода в пределах 1,7 – 8,1 мг/дм³, органического азота – 0,5 – 2,5 мг/дм³.

Целью нашего исследования было определение состава растворенных органических соединений в водах нескольких азотных термальных источников Прибайкалья и выяснение взаимосвязи между составом органических веществ, типом азотных терм и условиями их формирования. В полевых условиях нами были измерены физико-химические параметры и отобраны пробы воды нескольких термальных источников для изучения химического состава (табл. 1). Анализ макрокомпонентного состава воды выполнен в сертифицированной лаборатории Геологического института СО РАН (аналитик Д.И. Жамбалова) по стандартным методикам для пресных и соленых вод.

Состав растворенных органических веществ (РОВ) в исследуемых водах определялся с помощью специальной методики, основанной на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. С помощью портативной установки экстракция производилась непосредственно на месте отбора пробы, что позволило максимально сохранить состав РОВ, фиксируемый на выходе источника. В концентрирующей установке применялись патроны с универсальным сорбентом Strata C18-E (Phenomenex) на основе силикагеля с привитыми химически активными группами. Кондиционирование (подготовка) патрона и экстракция аналита проводились с использованием ацетонитрила в качестве растворителя. Состав органических веществ в концентрате определялся в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) с использованием прибора Agilent 7000B GC/MS и имеющейся в институте библиотеки данных органических веществ и стандартных образцов.

Нами были получены данные о качественном составе РОВ в водах восьми азотных термальных источников, расположенных в Прибайкалье. Выявленные вещества сгруппированы в 9 классов (табл. 2).

В значительной мере состав РОВ в водах азотных терм зависит от их географического расположения. Источник Нилова Пустынь расположен в пределах Тункинской долины, в южной части Байкальской рифтовой зоны. Состав РОВ характеризуется низким относительным содержанием предельных углеводородов, основной формой нахождения органического вещества являются эфиры. Источники Горячинск и Золотой Ключ находятся на восточном побережье озера Байкал. В их составе содержание алканов выше, чем в водах Ниловой Пустыни, наибольший процент также представлен эфирами. В воде этих двух источников, в отличие от остальных исследуемых вод, органическое вещество присутствует также в форме амидов. Остальные пять источников расположены в пределах Баргузинской долины, состав РОВ в них характеризуется повышенным содержанием алканов, обнаружен небольшой процент органических кислот. В термах Баргузинской долины не зафиксированы амиды и сложные эфиры. Различия в составе РОВ в термальных водах различных районов расположения указывает на то, что источниками органических веществ могут быть вмещающие породы.

Согласно классификации, предложенной А.М. Плюсниным с соавторами [4], Аллинский источник относится к III типу (сульфатно-гидрокарбонатные натриевые), источники Умхэй и Кучигер – к IV типу (гидрокарбонатно-сульфатные натриевые), оставшиеся пять источников – к V типу (сульфатные натриевые). По данным таблицы 2 наибольшие относительные содержания предельных углеводородов наблюдаются в водах источников III и IV типов. Воды источников V типа характеризуются повышенным относительным содержанием эфиров, кроме того, в этих водах обнаружены сложные эфиры и амиды. Содержания эфиров и сульфат-иона близки к линейной зависимости (рис.1).

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Таблица 1

Основные физико-химические показатели и макрокомпонентный состав исследуемых вод, мг/дм³

| Тип воды [4] | Название источника | t, °C | pH | TDS | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | HCO ₃ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | F ⁻ | H ₄ SiO ₄ |
|--------------|--------------------|-------|------|---------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------------|
| III | Алла | 43,84 | 9,06 | 422,62 | 95,50 | 5,41 | 0,76 | 114,71 | 0,91 | 57,16 | 12,96 | 12,85 | 155,93 |
| IV | Умхэй | 47,97 | 9,28 | 413,20 | 115,49 | 1,50 | 0,61 | 87,47 | 0,58 | 60,51 | 14,08 | 24,93 | 124,79 |
| | Кучигер | 32,98 | 9,22 | 425,24 | 123,04 | 2,34 | 1,01 | 91,01 | 1,24 | 67,00 | 15,51 | 24,82 | 107,42 |
| V | Гусихинский | 69,93 | 8,15 | 838,75 | 231,36 | 10,57 | 3,61 | 103,72 | 1,72 | 303,78 | 35,36 | 24,06 | 143,24 |
| | Алгинский | 20,50 | 7,72 | 841,36 | 197,17 | 59,10 | 4,62 | 129,96 | 2,99 | 396,52 | 25,17 | 6,52 | 50,21 |
| | Горячинский | 52,00 | 8,67 | 647,69 | 171,44 | 20,63 | 0,41 | 40,02 | 1,10 | 337,67 | 21,77 | 3,59 | 84,53 |
| | Золотой Ключ | 41,75 | 7,21 | 392,16 | 96,71 | 7,52 | 0,61 | 76,27 | 4,16 | 135,03 | 14,71 | 2,17 | 86,92 |
| | Нилова Пустынь | 39,10 | 8,00 | 1124,61 | 302,03 | 29,06 | 4,26 | 79,32 | 0,72 | 621,52 | 23,05 | 0,90 | 101,56 |

Таблица 2

Состав РОВ в исследуемых минеральных водах, %

| Тип воды [4] | | Алканы | Ароматические соединения | Спирты | Органические кислоты | Сложные эфиры | Амиды | Эфиры | Не опред. вещ-ва |
|--------------|----------------|--------------|--------------------------|--------|----------------------|---------------|-------------|--------------|------------------|
| III | Алла | 25,05 | 1,63 | 13,62 | 0 | 0 | 0 | 59,72 | 0 |
| IV | Умхэй | 26,94 | 6,59 | 9,72 | 0,64 | 0 | 0 | 54,5 | 1,57 |
| | Кучигер | 27,94 | 13,99 | 15,75 | 2,31 | 0 | 0 | 37,62 | 2,39 |
| V | Гусихинский | 22,86 | 9,77 | 9 | 1,15 | 0 | 0 | 54,82 | 2,4 |
| | Алгинский | 12,88 | 4 | 5,21 | 0,43 | 0 | 0 | 75,74 | 1,76 |
| | Горячинск | 7,18 | 4,25 | 12,99 | 0 | 1,56 | 2,09 | 71,96 | 0 |
| | Золотой ключ | 2,85 | 3,73 | 13,19 | 0 | 2,77 | 7,64 | 69,18 | 0,64 |
| | Нилова Пустынь | 1,55 | 1,91 | 10,18 | 0 | 1,46 | 0 | 84,2 | 0,7 |

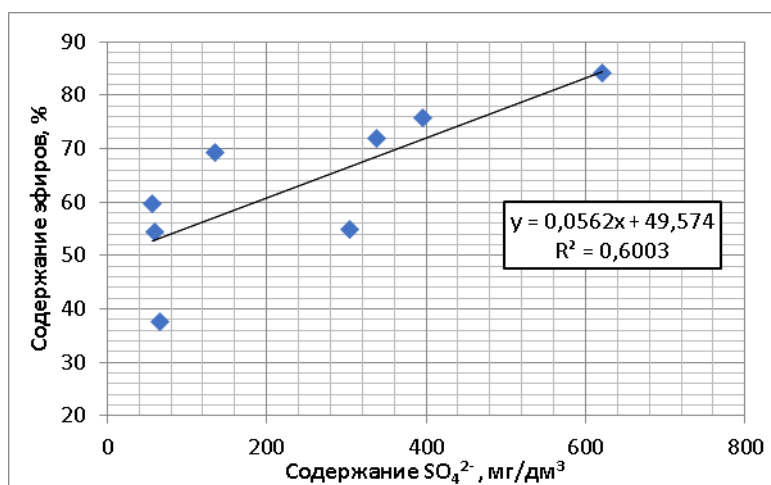


Рис. 1. Корреляционная зависимость между содержанием сульфат-иона и эфирами

Высокие содержания сульфат-иона в термах связываются с взаимодействием вод с кембрийскими морскими осадочными отложениями, сформировавшимися в условиях задугового бассейна [12]. Вероятно простые и сложные эфиры, амиды поступают в раствор также как и сульфат из этих карбонатных отложений.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Во всех пробах присутствует небольшой (до 2,4) процент соединений, для которых не удалось определить даже принадлежность к какому-либо классу, ввиду отсутствия подобных веществ в имеющейся библиотеке данных.

Основными источниками поступления РОВ в минеральные воды являются органические вещества водовмещающих пород и вещества, поступающие с инфильтрационными водами зоны активного водообмена [5]. Определенная связь между гидрохимическим типом воды и составом РОВ подтверждает то, что решающую роль в формировании состава органических веществ играет характер взаимодействия вод с вмещающими породами.

Одним из важных факторов формирования состава РОВ является реакция среды. Более щелочные воды сульфатно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных источников III и IV типа обогащены предельными углеводородами, в то время как основная форма миграции органического вещества в нейтральных водах сульфатных источников – эфиры. На рисунке 2 приведены диаграммы рассеяния между относительным содержанием в водах алканов и эфиров и показателем кислотности.

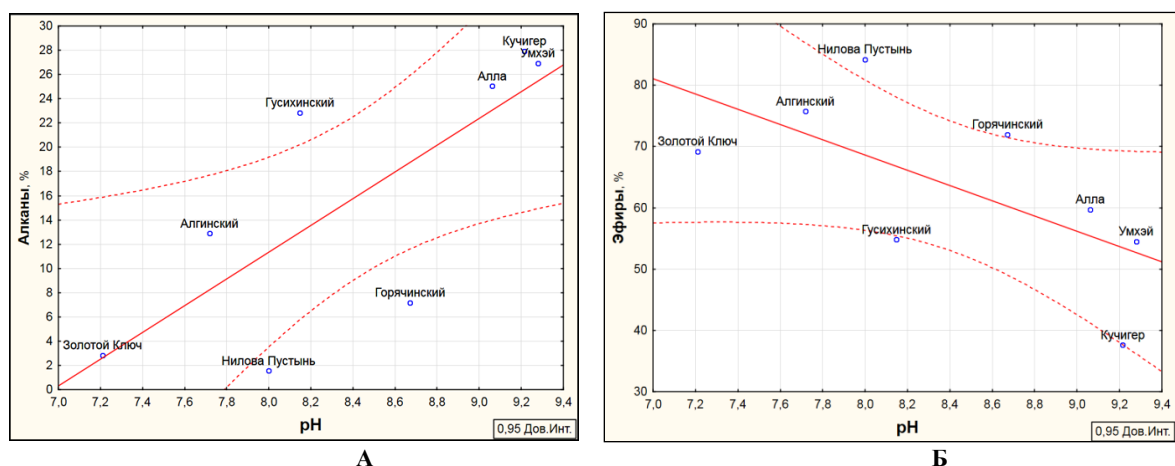


Рис. 2. Диаграммы рассеяния между относительным содержанием алканов (А) и эфиров (Б) в исследуемых гидротермах и показателем pH

Термальные источники Баргузинского Прибайкалья характеризуются высоким содержанием фтора. Вопрос аномальной фтороносности некоторых азотных терм хорошо изучен в ряде научных работ [1, 7]. В качестве основного механизма обогащения термальных вод фтором приводится реакция гидролиза слюды, при которой происходит вытеснение его из этих минералов гидроксильной группой. Согласно полученным нами данным, содержание фтора в изучаемых водах коррелирует с содержанием предельных углеводородов (рис. 3). Учитывая доказанную положительную зависимость концентрации фтора от показателя pH [7], можно предположить, что насыщение вод предельными углеводородами происходит в похожих геохимических условиях.

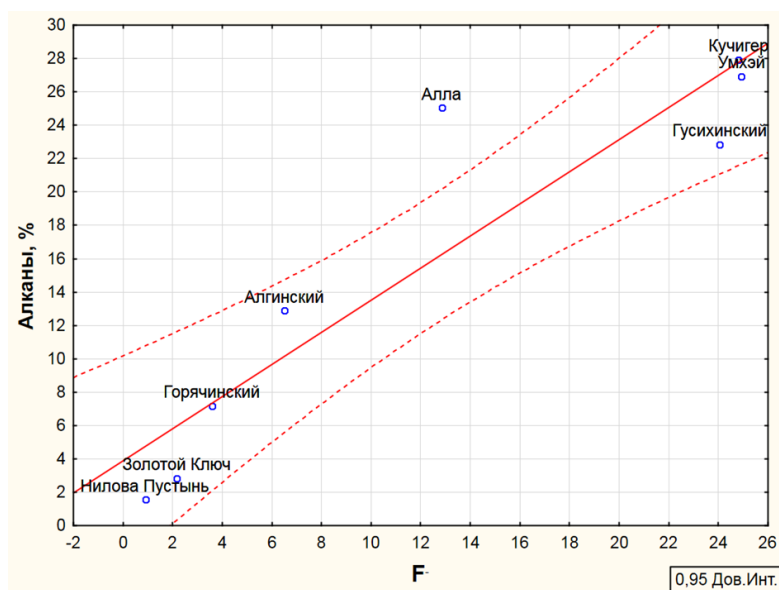


Рис. 3. Диаграмма рассеяния между относительным содержанием алканов (%) и содержанием фтора (мг/дм³)

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Относительно высокое суммарное содержание алканов в термальных водах баргузинской долины позволяет более детально изучить их состав. Рассматривая распределение относительного содержания предельных углеводородов нормального строения, можно сделать предположения об их возможном генезисе (рис. 4). Гомолог n-C14 не характерен для живых организмов, его нахождение в воде может быть результатом глубокой переработки остатков разложенного органического вещества. Гомологи n-C15 и n-C17 типичны для гидробионтов, а n-C16 – характерный гомолог бактериального происхождения. Возможно, в исследуемых азотных термах алканы образуются как в результате деятельности живых организмов и процессом их деструкции, так и в результате химического ресинтеза остатков разложенного органического вещества, по аналогии с гидротермами внутриконтинентальной части Дальнего Востока (Кульдурские и Анненские термы) [8, 10]. Воды источников насыщаются предельными углеводородами на разных этапах формирования их состава. Вероятно, насыщение гомологом n-C14 происходит в течение всего периода взаимодействия вод с породами, начиная с области питания гидротерм, так как этот гомолог присутствует в значительных количествах в составе вод всех исследуемых источников. Насыщение вод гомологами n-C15 и n-C16 происходит уже вблизи области разгрузки вод. Различия в содержании этих гомологов может быть связано с условиями выхода термальных вод. Пробы отбирались непосредственно в местах выхода источников. Аллинский источник разгружается в оборудованную для купания деревянную ванну, источники Умхэй и Кучигер – в небольшие естественные водоемы. В этих условиях создаются благоприятные условия для развития бактерий и гидробионтов.

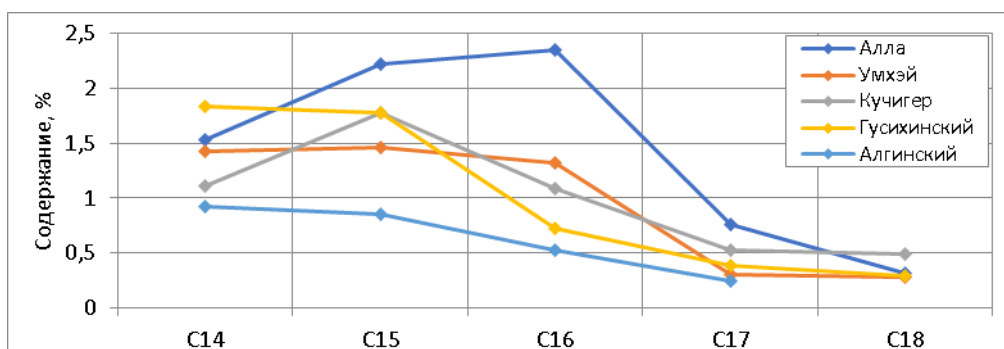


Рис. 4. Относительное содержание предельных углеводородов нормального строения с длинами цепочек C14-C18

Установлен качественный состав растворенных органических соединений в ряде азотных термальных источников Прибайкалья. Прослеживается взаимосвязь между составом РОВ и гидрохимическим типом вод. Относительное содержание предельных углеводородов закономерно увеличивается по мере изменения типа вод от сульфатных к гидрокарбонатно-сульфатным и к сульфатно-гидрокарбонатным. Наибольшее относительное содержание алканов зафиксировано в Аллинском источнике, воды которого относятся к V типу (сульфатно-гидрокарбонатные натриевые). Распределение относительного содержания нормальных алканов указывает на то, что воды насыщаются различными гомологами на разных этапах формирования их состава. Прослеживается положительная корреляция между содержанием алканов и фторнасыщенностью термальных вод. Присутствие углеводородов в водах, как и их химический состав, определяется особенностями геолого-гидрогеологического строения районов выхода термальных источников, важную роль в формировании состава РОВ играет взаимодействие воды с вмещающими породами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИИ СО РАН по проекту АААА-А21-121011890033-1. *Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока* (рук. – Плюснин А.М.)

Литература

1. Плюснин, А.М. Условия формирования гидротерм Баргузинского Прибайкалья по данным микроэлементного и изотопного состава [Текст] / А.М. Плюснин, М.К. Чернявский, В.Ф. Посохов // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1063-1072.
2. Ломоносов, И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны [Текст] / И.С. Ломоносов. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
3. Замана, Л.В. О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны [Текст] / Л.В. Замана // Доклады академии наук. – 2000. – Т. 372. – № 3. – С. 361-363.
4. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны [Текст] / А.М. Плюснин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647-664.
5. Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии [Текст] / Г.М. Шпейзер, Ю.К. Васильева, Г.М. Гановичева, Л.А. Минеева, В.А. Родионова, И.С. Ломоносов, Ванг Янсинь // Геохимия. – 1999. – № 3. – С. 302-311.
6. База данных химического состава азотных термальных вод Забайкалья: № 2020622849: заявл. 28.12.2020: опубл. 19.01.2021 / М. К. Чернявский, А. М. Плюснин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2021620112 Российская Федерация.
7. Замана, Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 11. – С. 1575-1581.
8. Потурай, В.А. Состав и распределение n-алканов в азотных термах Дальнего Востока России / В.А. Потурай // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т. 36. – № 4. – С. 109-119.
9. Борисенко, И.М. Минеральные воды Бурятской АССР [Текст] / И.М. Борисенко, Л.В. Замана. – Улан-Удэ: Бурятское кн. изд-во, 1978. – 164 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

10. Потурай, В. А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Кульдурского месторождения термальных вод, Дальний Восток России [Текст] / В. А. Потурай // Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. – 2013. – № 1(21). – С. 168-181.
11. Gallois, R.W. The formation of the hot springs at Bath Spa, UK [Text] / R.W. Gallois // Geological Magazine. – 2007. – V. 144. – № 4. – P. 741-747.
12. Чернявский, М.К. Геологические условия формирования и особенности состава гидротерм Икатского хребта [Текст] / М.К. Чернявский, А.М. Плюснин, А.В. Украинцев // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева. – Улан-Удэ, Изд-во во БНЦ СО РАН, 2020. – С.114-117.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Хаустов А.П.

Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

В.И. Вернадский, сформулировав концепцию взаимодействия компонентов «вода–порода–газ–живое (органическое) вещество», столкнулся с проблемой обобщенного выражения потоков межфазовых переходов в геохимических системах. Позже С.Л. Шварцев в личных беседах и в работах [7, 8] также неоднократно останавливался на проблеме идентификации равновесно-неравновесного состояния таких систем (нелинейность, необратимость, неравновесность геологических процессов по Б.А. Блюману). Одна из основных проблем их изучения – отсутствие надежных маркеров поведения органических веществ для идентификации состояния систем. Опыты В.И. Вернадского с органическим веществом не дали желаемых результатов, хотя он применил термин «структурная организованность с критическими рубежами развития». В.И. Вернадский, вводя понятие «биологическое время», подразумевал скачкообразный путь эволюции систем (в том числе социума), принимая необратимость их развития.

Основы нелинейной термодинамики были заложены И. Пригожиным на 40 лет позже. Необходимо отметить прорывные работы Л. Больцмана, которым в начале 20 века сформулирован тезис «живое вещество... стремится к положительной энтропии». К этому можно добавить стремление его к *структурной* энтропии, что само по себе предполагает фазовые переходы [3, 5]. Общепризнано, что именно живое вещество ответственно за рассеивание энергии (и, следовательно, массопотоков) по структурному разнообразию импульсного взаимодействия сред. Производство структурной энтропии $\Delta(Sp)$ компенсирует снижение термодинамической $\Delta(Sq)$: $-\Delta(Sp) < -\Delta(Sq) < 0$. Согласно Э. Шредингеру, при изменении направления знака «>» в противоположность происходит упорядоченность взаимодействия компонентов системы в фазовом пространстве. Оптимизация структурных переходов для открытых систем наступает при минимизации производства энтропии $\Delta(H)$, то есть выполняется условие $\Delta(H) \neq T(\Delta Sq + \Delta Sp)$, а энергия Гиббса как обобщенная функция указывает на отклонения от состояния равновесия. Для закрытых и идеальных систем, в принципе, это выполнимо.

С современных позиций отличие живой материи от неживой заключается в способности усвоения и реагирования на информацию – главном факторе приспособления к изменениям окружающей среды. Следует признать факт корреляции между информацией структурной организацией всех видов систем. Поэтому усложнение организмов в геологическом времени, объясняется следствием роста их информационной эволюции.

Акцентируем, до настоящего времени при термодинамических расчетах органическое вещество не оценено эмпирически, поэтому не имеет значимой роли практически во всех моделях фазовых переходов в геохимических системах, не говоря об оценках структурной энтропии.

Понятие «фазовое пространство» ввели Д. Гиббс и А. Эйнштейн, поскольку знания о начальных обстановках эволюции систем обычно отсутствуют, даже в идеальных условиях. Предполагается, что все диссипативные системы эволюционируют от хаоса к порядку. В последнее время с введением понятия «систем третьего типа» (никогда не повторяющих полностью одни и те же состояния) термин «порядок» заменен на «самоорганизацию», но критериев порядка и самоорганизации нет, а для оценки функций органического вещества в системах они необходимы. Подразумевается, что самоорганизация, как один из путей эволюции, проявляется «...вдали от равновесных состояний в особых специфических условиях». По нашему мнению, такие условия как раз и создаются биологическими и химическими функциями органического вещества, точнее, производством структурной энтропии при его активном участии. Оно было, есть и будет, и не вторично по отношению к взаимодействию «вода – порода», как считал С.Л. Шварцев [8]. Все дело в *формах* его участия – геохимических *обстановках* и *времени*, необходимом для реализации кинетических функций влияния органики.

О многообразии состава органических веществ (включая микрофлору и продукты метаболизма) в подземных водах и пределах их содержания свидетельствуют работы В.М. Швеца [1]. Однако, групповые оценки концентраций (да и индивидуальные $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$) дают лишь самые общие представления о фазовых переходах. В водных растворах миграция органических молекул в гравитационном поле создает условия для их когерентного (коллективного) поведения. Когерентное движение зарождается даже в системах, слабо «чувствительных» к флуктуациям гравитационного поля. Отсюда разница градиентов концентрации веществ как следствие импульсной нестационарности процессов в геохимических системах.

Воздействие надсистемы и самоорганизация системы зависит от поступления квантов энергии. Тезис требует пояснения, особенно для микромолекулярного уровня. Внутренний отклик системы всегда запаздывает или не реагирует в рамках фиксации эксперимента. Системы с большим количеством взаимодействующих элементов естественным образом эволюционируют к критическому состоянию, в котором любое (даже малое) событие приведет к разрушению системы или смене состояния. Но *время*, как мера оценки эволюции, через фиксации фазового пространства, в термодинамике практически игнорируется. Следовательно, остается *пространство* как инертная среда, на фоне которой развиваются

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

события с информационными потоками (пространство событийно по А.Н. Павлову [2] или «точка-событие»). При этом не отвергается коэволюция пространственно-временных вариаций фазового пространства А.Н. Панченков [1, 4] выделяет в фазовом пространстве энтропийные многообразия – многообразия, на которых поддерживается глобальная симметрия или закон сохранения энтропии.

Еще одно важнейшее методологическое обстоятельство – структурирование систем познается через комплекс свойств объектов, а идентификация потоков энергии и веществ эффективно распознается в ходе анализа *многомерности параметров или фазовых переменных*. Именно по многомерной вариации комплекса переменных во времени и пространстве оценивается эволюция систем. Многомерность процессов в системе порождает структурные изменения (расходящиеся в пространстве и времени траектории элементов), хаотичность и возникновение странных аттракторов, или точек качественных перестроек взаимодействия компонентов системы.

Под *геохимической структуризацией* системы мы понимаем образование форм движения и накопления углеводородов (или других веществ), а также промежуточных соединений в процессы с различной специализацией от микро- до макроформирований [6]. Практически это реализация принципа «вещество – процесс» в системе с различными концентрационными волнами, приводящая к возникновению новых химических соединений.

На перечисленных принципах строятся наши исследования концентрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) через оценки мер неоднородности (энтропии). Пространство и время по И. Ньютону независимы и абсолютны. Это дает нам право распространять эволюционные каноны термодинамики на выявления **структурных закономерностей** в естественных средах, минуя время. Рассчитаны и другие термодинамические характеристики для оценок направленности процессов: изменение энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH); использован также показатель распределения веществ октанол–вода ($\log K_{ow}$) для ПАУ, позволяющий судить об избирательной возможности их движения с растворами в средах. Результатом эмпирических обобщений явилась теоретическая модель структуризации потоков веществ с учетом проточности (рис. 1). Необходимость введения понятия *проточность термодинамических систем* как явления, объединяющего энергию и массопотоки в динамических системах, обусловлено необратимостью и экстенсивностью процессов, приводящих к *началу структурной организации*. Два этих понятия неразрывно связаны: с возникновением проточности проявляется самоорганизация. Само по себе движение раствора при фазовых переходах – *обобщенный вектор эволюции систем*. В работе [6] на основе эмпирических данных о термодинамике структурных переходов разработана классификация объектов по степени проточности. Там же определены пределы фазовых переходов ПАУ в цепи «снег–почвы», «почвы–корни растений», «корни–стебли растений». В пределах рассмотренных переходов выделяются объекты с положительными значениями производства энтропии. Мы их рассматриваем как аттракторы (в том числе странные), из которых начинается эволюционная бифуркация систем.

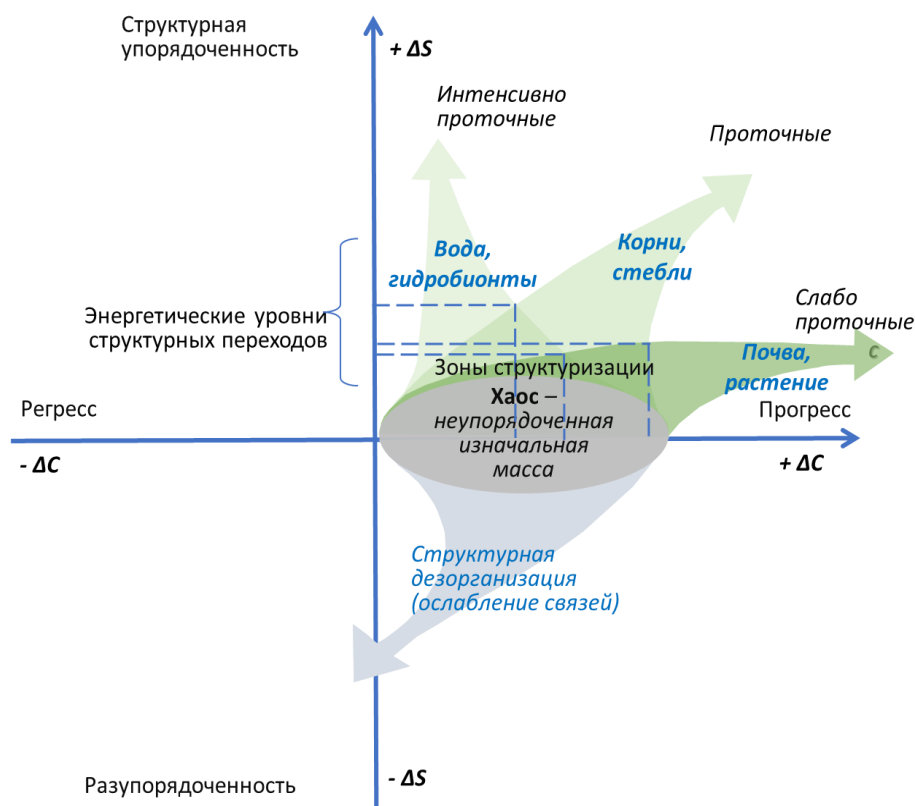


Рис. 1. Теоретическая модель структуризации компонентов геохимических систем (символами обозначены: ΔS – производство структурной энтропии; ΔC – приращение массы вещества при фазовом переходе)

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В терминах процесса эволюции и жизни экстремальный принцип А.Н. Панченкова [3] интерпретируется как принцип максимума жизни, а интерпретации энтропии как время жизни структуры. Иными словами, структурная энтропия приобретает смысл «внутреннего времени», или времени структурных взаимодействий. Этот фундаментальный вывод обойти нельзя, хотя он противоречит взглядам Д.С. Коржинского и др. Мы считаем, что энергия гидролиза в системе «вода–породы» увеличивает скрытую энергию в биомассе, но она не вторична, а наоборот, синергетична и стимулирует или препятствует взаимодействию (как катализатор), а время эволюции у них различно. Более того, существуют исследования [9], в которых утверждается, что эволюция микробиологических систем не влечет за собой прямых термодинамических затрат, а сам по себе процесс носит детерминировано-стохастический характер в противовес тезису о системах третьего типа в биомеханике. Например, «быстрое» образование микропленок органического вещества на продуктах извержения вулканов.

С.Л. Шварцев попытался теоретически обобщить совместную модель в виде схематического изображения глобальной эволюции с позиций синергетики [7], но управляющие параметры и количественные пределы переходов (точек бифуркации) там не указано. Мы осознаем, что невозможно точно определить значения производства энтропии для **неравновесных термодинамических задач**. Однако для многих из их очень полезна, хотя бы приближенно определенная величина, называемая «скорость производства энтропии, в том числе структурной, $\Delta(Sp)/dt$ и $\Delta(Sq)/dt$). Естественные объекты (а биота тем более) обладают памятью, функционируют циклично, сохраняя свой гомеостаз. Считается, что в первой фазе цикла они увеличивают свою энтропию, а во второй «сбрасывают» ее в окружающую среду. Сумма положительной и отрицательной энтропии в цикле близка к нулю, но не равна ему за счет эволюции организмов.

В основу нашей модели положена матрица исходных данных 142 объектов из генетически различных компонентов природных и природно-техногенных систем, для которых рассчитаны энергетические характеристики миграции ПАУ через геохимические границы (от снегов Антарктиды до загрязненных биоценозов г. Шелехова) [10, 11]. Многомерный анализ позволил разработать эмпирическую классификацию, где четко дифференцированы генетически связанные компоненты экосистем по энтропии от концентрирования ПАУ (рис. 2). Это указывает на развитие диссипативных систем, с выраженными фазовыми переходами при предельных значениях энтропии. Однозначно выявляются структурные переходы с малыми значениями энтропии и низким потенциалом концентрирования – кластер, объединивший загрязненную почву и ризосферу растений (промзоны, эксперименты в Китае с поливами токсичными стоками). Отдельную группу образовала хвоя лиственницы из промышленных районов Иркутской области. При этом донные отложения приближаются к стационарному состоянию, слабо реагируя на внешние воздействия. По мере падения производства энтропии закономерно возрастает концентрирование ПАУ в средах (группировка мхов, лишайников, корневых частей сантолиновой полыни, почв, максимально загрязненных донных отложений р. Аоцзянь). Данный факт не противоречит основам эволюционной теории Ч. Дарвина и Л. Больцмана, однако все живое имеет *индивидуальное разнообразие* и, следовательно, способы взаимодействия с водой и породами, а также продуктов метаболизма.

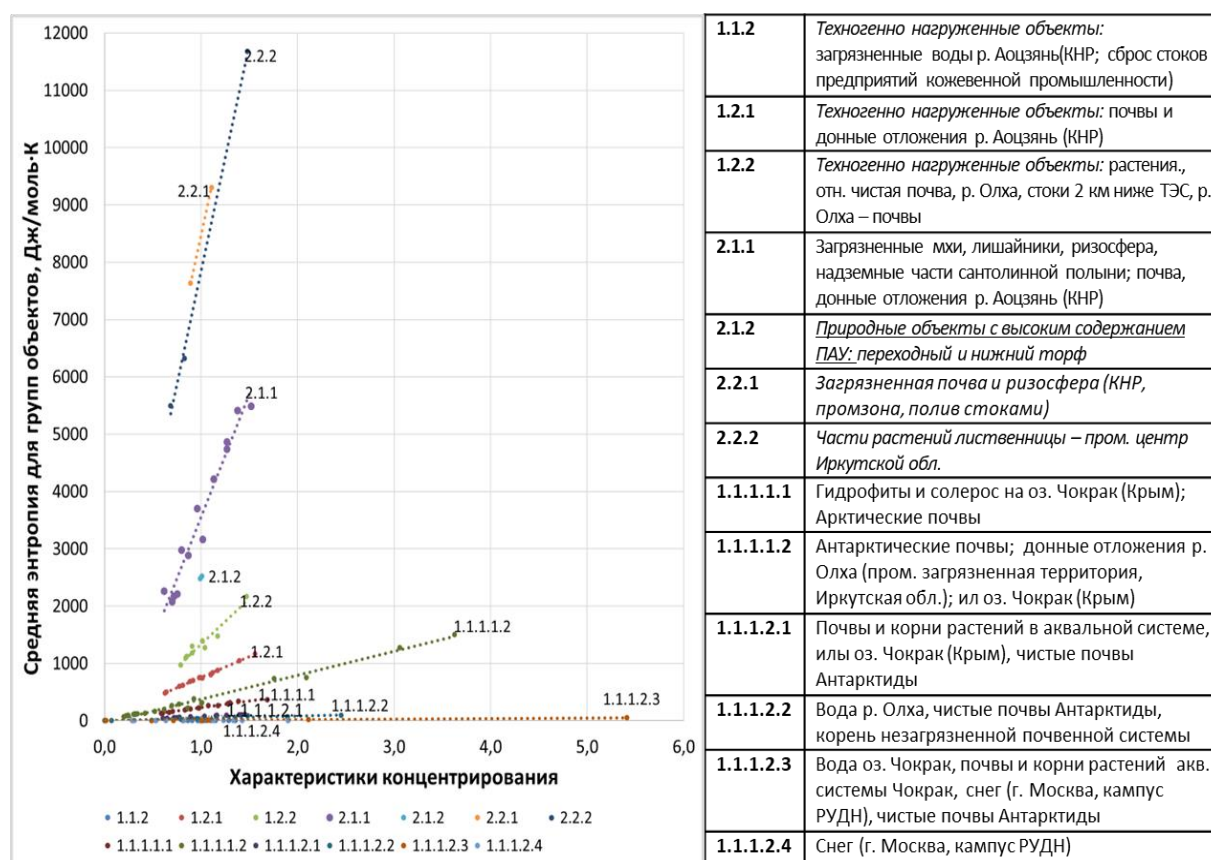


Рис. 2. Эмпирическая модель взаимодействия компонентов геохимических систем

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Структурная организованность с критическими рубежами развития по В.И. Вернадскому в нашей модели реализована через энергетические уровни структурных переходов определяющих инвариантность фазового пространства от приращением энтропии и коэффициентам концентрирования. Накопления и деградации ПАУ различаются весьма существенно по значениям энтропии в иерархических подмножествах. Так, в эксперименте с поливами токсичными стоками для загрязненных почв с предельными накоплениями токсикантов значения $S \sim 7500$ Дж/моль·К, а для чистых почв Антарктиды это значение близко к 0 (рис. 2). Низкие содержания ПАУ в снеге, свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов и криогенной метаморфизации. Примеры – диссипативные системы, развивающиеся от равновесия к неравновесному состоянию за счет фазовых переходов с участием воды в постоянно меняющихся средах. При этом формируется избирательный состав мигрирующих ПАУ, с изменением характера перехода через геохимические границы от малокольцевых (нафталин, фенантрен и др.) к многокольцевым полиаренам (бенз(а)пирен, бенз(г,h,i)флуорантен и др.). Это яркое свидетельство того, как неравновесность сред порождает неравновесия в водных растворах.

Специальные исследования по оценкам добавочного усложнения взаимодействия компонентов в системе (в терминологии С.Л. Шварцева) были проведены нами на экспериментальном полигоне в Крыму (район Керчи) [5]. Исследовались взаимодействия различных типов подземных вод в естественных разгрузках с последующим усложнением взаимодействия компонентов: «вода → илы → почвы → корни растений → стебли» и «вода → гидрофиты». Анализировались аквальные системы грязевого метанового вулкана, сероводородного источника на оз. Чокрак, пресноводного источника. В качестве индикаторных веществ рассматривались ПАУ. Пробы отбирались одновременно по профилям, перпендикулярным стоку вод, с последующим осреднением термодинамических параметров для фазовых переходов (табл.1). Зона влияния для растекающихся сероводородных вод оценивалась по окисленным формам H_2S . Для грязевого вулкана по выбросам взвесей. Производство энтропии при фазовых переходах оценивалось по разности ее значений в принимающей и отдающей средах.

Полученная оценка последовательности взаимодействий воды указывает на усложнения механизмов взаимодействия в зависимости от времени миграции и роли органического вещества. Отметим, что усложнение неравновесно во времени и пространстве, и происходит через структурно – фазовые переходы. Условно их можно представить как сложные и прямые. В то же время прямые взаимодействия (т.4) доказывают тезис Л. Больцмана о стремлении живого к максимальной положительной энтропии.

Таблица 1

Приращения структурной энтропии (ΔS) при миграции ПАУ через геохимические барьеры

| Фазовые переходы | Точка 1 (грязевой метановый вулкан Арарат) | | | Точка 2 (сероводородный источник Чокрак) | | | Точка 4 (пресный источник Бабчик) | | |
|--------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | ΔS , Дж/моль·К | Коэффициент накопления ПАУ, доли ед. | Вклад в сумму энтропии системы, % | ΔS , Дж/моль·К | Коэффициент накопления ПАУ, доли ед. | Вклад в сумму энтропии системы, % | ΔS , Дж/моль·К | Коэффициент накопления ПАУ, доли ед. | Вклад в сумму энтропии системы, % |
| Вода – илы | -46,7 | $2,0 \cdot 10^6$ | 23,3 | -35,6 | $7,5 \cdot 10^6$ | 8,7 | -5,1 | $27,9 \cdot 10^6$ | 2,1% |
| Вода – почва | -69,7 | $3,0 \cdot 10^6$ | 34,8 | -50,1 | $4,7 \cdot 10^6$ | 12,2 | | | |
| Почва – растение корни | +24,6 | 1,06 | 12,3 | +197,7 | 7,75 | 48,2 | | | |
| Растение корни – стебель | +59,5 | 2,37 | 29,7 | -126,4 | 1,13 | 30,8 | | | |
| Вода – консорциум | | | | | | | +123,9 | $19,6 \cdot 10^6$ | 50,7 |
| Вода – перистол источник | | | | | | | +115,2 | $35,6 \cdot 10^6$ | 47,2 |

Органическое вещество в геохимической системе находится в метастабильном состоянии с низкой термодинамической энтропией и стремлением к структуризации и добавочному усложнению связей (в терминах С.Л. Шварцева) за счет фазовых переходов. Типичные примеры: взаимодействия «корни (фильтр) – стебли растений (обмен с атмосферой)»; энерго- и массообмен систем с внешней средой контролируется уровнем метаболизма органического вещества.

Пределы накопления ПАУ убедительно подтверждают зависимости от термодинамической проточности структур. Данные процессы определяют характер проявления трех *не*: нелинейности, необратимости, неравновесности. Производство структурной энтропии, наряду с увеличением сложности взаимодействия компонентов, достаточно адекватно отражает перечисленные выше проявления и, следовательно, путь эволюции геохимической системы.

Литература

1. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты [Текст] / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз. – 2012. – 672 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

2. Павлов, А.Н. Основы экологической культуры [Текст] / А. Н. Павлов. – СПб.: Изд-во Политехника. – 2004. – 332 с.
3. Панченков, А.Н. Трактат: Энтропийный Мир. Первый мемуар: Хаос = Чистый хаос + Структура [Электронный ресурс] / А. Н. Панченков. – Нижний Новгород. – 2009. – Доступ: <http://entropyworld.narod.ru/memoir1.pdf>
4. Панченков, А.Н. Трактат: Энтропийный Мир. Второй мемуар: Энтропийная Парадигма Естествознания [Электронный ресурс] / А. Н. Панченков. – Нижний Новгород. – 2009. – Доступ: <http://entropyworld.narod.ru/memoir2.pdf>
5. Хаустов, А.П. Водопроявления подземных вод как геохимические системообразующие объекты (интерпретация на основе распределения ПАУ) [Текст] / А. П. Хаустов, М. М. Редина, Е. В. Яковлева // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2018. – № 3. – С. 3–17.
6. Хаустов, А.П. Структурная энтропия как мера фракционирования массопотоков в экосистемах в условиях транспортного прессинга [Текст] / А. П. Хаустов, М. М. Редина // Антропогенная трансформация природной среды. – 2022. – Т. 8. – № 2. – С. 16–38.
7. Шварцев, С.Л. Основы теории добавочного усложнения в биосфере Земли [Текст] / С. Л. Шварцев // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т. 89. – №8. – С. 800-810.
8. Шварцев, С.Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода-горная порода и ее внутренняя геологическая эволюция [Текст] / С. Л. Шварцев // Литосфера. – 2008. – №6. – С. 3-24.
9. Hansen L. D., Tolley H. D., Woodfield B. F. Transformation of matter in living organisms during growth and evolution //Biophysical Chemistry. – 2021. – Т. 271. – С. 106550.
10. Khaustov, A. Anisotropy of the polyarenes distribution in the urban soil-plant systems under the conditions of transport pollution [Text] / A. Khaustov, M. Redina // Applied Geochemistry. – 2022. – V. 143. –P. 105383. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105383.
11. Khaustov, A. Thermodynamic assessments of the migration and accumulation of PAHs in the soil-plant system [Text] / A. Khaustov, M. Redina, Zh. Kenzhin. // Arab J Geosci. – 2022. – V. 15. – P. 1463. DOI: 10.1007/s12517-022-10730-1.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ МЫШЬЯКА В ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ХОВУ-АКСЫ (ТУВА)

Шабекина А.Ш., Волынкин С.С., Бортникова С.Б.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Несмотря на огромное количество работ, посвященных мышьяку и особенностям его взаимодействия как внутри техногенных тел, так и в окружающей среде, актуальность работ, связанных с мышьяковым загрязнением в природно-техногенных системах, не снижается, а только возрастает [1-4]. Складированные отходы переработки арсенидных Cu-Co-Ni руд Хову-Аксинского месторождения представляют собой уникальную минералого-геохимическую систему, в которой непосредственно можно наблюдать поведение мышьяка и металлов в экзогенных условиях. Цель работы заключается в определении минеральных форм мышьяка (от первичных арсенидов до новообразованных фаз) на основе минералогического анализа и результатов ступенчатого выщелачивания.

Методика исследования. В работе изучен разрез по борту траншейного захоронения отходов № 1, в котором выделяются 5 горизонтов (сверху вниз): 1) алевролит-песчанистый материал светло-коричневого цвета (мощность 20-25 см); 2) песчанистый материал темного цвета (0,5-0,7 см); 3) глинистый материал рыжего цвета (60-70 см); 4) песчаный материал светлого цвета (30 см); 5) подстилающие почвы. Для изучения минерального состава и их взаимоотношений по разрезу были отобраны штучные образцы (4 шт.), характеризующие минеральную ассоциацию соответствующего горизонта. Штучные образцы отбирались непосредственно из разреза путём вдавливания в спичечные коробки (размер 3*4 см). Образцы характеризуют неразрушенное вещество в естественном его залегании. В лабораторных условиях пробы высушивались и заливались эпоксидной смолой, делались приполировки по аналогии с аншлифами.

Исследование минералов и их взаимоотношения осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (аналитики В.А. Даниловская, М.В. Хлестов).

Ступенчатое выщелачивание проводилось с пробой из поверхностного горизонта, наиболее подверженного процессам окисления [4]. Навеска пробы (1 г) помещалась в центрифужные пробирки объемом 50 мл, далее последовательно добавлялись необходимые объемы экстракционных реагентов (табл. 1), и оставлялась на вибрационном столике на необходимое время. После каждой стадии экстракции суспензию центрифугировали в течение 20 минут при 5000 об/мин. Супернатант декантировался и подкислялся особо чистой HNO₃, и далее сразу после получения в растворах определялся общий элементный состав, в том числе, общее содержание мышьяка и содержание As(III).

Минералы изоморфного ряда *аннабергит* (Ni,Co)₃[AsO₄]₂·8H₂O – *гёрнесит* Mg₃[AsO₄]₂·8H₂O отмечены в виде (рис. 1б): 1) звездчатых, игольчатых агрегатов смешанного состава, размерностью до 300 мкм; 2) зональных зерен, где в центре расположен аннабергит, по периферии – гёрнесит; 3) звездчатых, игольчатых агрегатов гёрнеситового состава, расположенные в межзерновом пространстве в качестве цементирующего вещества. Среди примесей определены (мас. %): Cu (до 1,21), Ca (1,37), Mn (0,32), Fe (0,19).

Конихальцит CuCa[AsO₄]OH обнаружен (рис. 1в-г): 1) в сростании с кварцем, где он расположен в виде крупных вкрапленников (гнезд), размерностью до 70 мкм, соединяющихся между собой тонкими прожилками; 2) в сростании с кальцитом в виде массивного зерна; 3) единичных зерен призматического облика. В конихальците отмечены примеси (мас.%): Fe (до 0,99), Co (до 0,6), Ni (1,69), Zn (до 2,47). По периферии зерен конихальцита нарастает *арсениосидерит* Ca₂Fe³⁺₃(AsO₄)₃·3H₂O с примесью Cu (до 5,98 мас. %). Возможно, конихальцит и арсениосидерит образуют изоморфные ряды твердых растворов.

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

Таблица 1

Методика ступенчатого выщелачивания

| Ступень | Экстрагируемые компоненты/формы | Экстрагент и условия | Возможный механизм |
|---------|---|--|--|
| F1 | Водорастворимые, формы мышьяка | H ₂ O (V=50 мл) t 24 ч. | Растворение в воде |
| F2 | Формы мышьяка, сорбированные на поверхности минералов Mg и осажденные в виде арсенатов/арсенидов Mg | 0,5 M NaH ₂ PO ₄ (pH=8, V=40 мл), t 24 ч. | Анионный обмен фосфат иона на арсенат и арсенит |
| F3 | Формы мышьяка, сорбированные на поверхности карбонатов | 0,1 M CH ₃ COOH (V=40 мл), pH 4, t 24 ч. | Растворение карбонатов с выделением в раствор As |
| F4 | Формы мышьяка, связанные с гидроксидами железа | 2 M NH ₂ OH·HCl в растворе 0,1 M CH ₃ COOH (pH=2, V=40 мл), 12 ч. на водяной бане (T=80°C) | Восстановление оксигидроксидов Fe |
| F5 | Формы мышьяка, связанные с окисляемыми минералами и органическим веществом | H ₂ O ₂ (конц) (V _к =25 мл, T=80°C) | Окисление органического вещества и легкоокисляемых минералов |
| F6 | Мышьяк в составе трудно растворимых минералов | Разложение смесью H ₂ O ₂ и HNO ₃ при нагреве на водяной бане (V _к =25 мл) | |

Результаты. Среди остаточных мышьяковистых рудных минералов обнаружен *саффлорит* (Co,Fe)As₂ в сростании с кальцит-доломитовым агрегатом, по которому образуется промежуточный продукт окисления – *ховуаксит* Fe₂₋₄³⁺(Co,Ni)_{4-1,5}Ca₀₋₃[AsO₄]₄O₁₋₄·(6-16H₂O), рис. 1а.

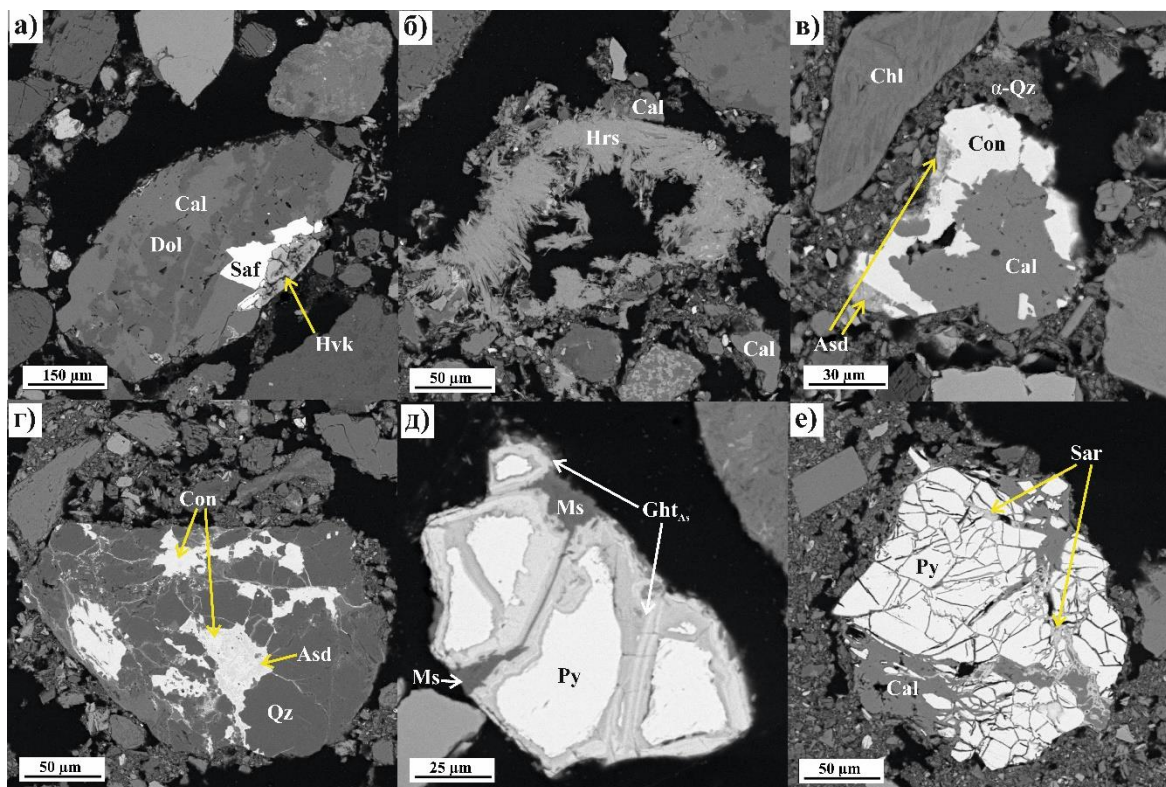


Рис. 1. Минеральные формы As: а) сростание саффлорита (Saf) с кальцит (Cal) -доломитовым (Dol) агрегатом, по саффлориту образуется ховуаксит (Hvk); б) игольчатые кристаллы гёрнесит (Hrs); в) конихальцит (Con), по периферии которого отмечен арсениосидерит (Asd), отмечены зерна хлорита (Chl), кальцита (Cal) и аморфного кварца (α-Qz); г) в кварце прожилки и гнезда конихальцита (Con) и арсениосидерита (Asd); д) вторичные каймы гидроксидов железа (Ght) с мышьяком по пириту (Py), в сростании с мусковитом (Ms); е) катаклазированный пирит (Py), трещины которого заполнены кальцитом (Cal) и сармиентитом (Sar)

Кроме того, обнаружены единичные выделения Co-содержащего *талмессита* Ca₂MgCo(AsO₄)₂·2H₂O, в виде удлиненных призматических образований.

По пириту (FeS₂) образуются вторичные зональные каймы оксигидроксидов и гидроксидов железа с повышенными содержаниями As (рис. 1д), которые варьируют от 1,17 до 8,89 мас. %. В гидроксидах железа отмечены примеси (мас. %): Cu (до 1,39), Zn (до 2,84), Co (до 0,47), Ni (0,23), Ca (до 2,32), Si (до 1,82), Mg (до 1,77). Кроме того, в трещинах катаклазированного пирита (рис. 1е) обнаружен минерал *сармиентит* Fe³⁺₂(AsO₄)(SO₄)(OH)₅·H₂O, образованный совместно с кальцитом.

Как примесь, As обнаружен (мас. %): в кальците (до 0,51), хлорите (до 0,63) и в аморфном кварце (до 2,17).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В результате ступенчатого выщелачивания получено, что 56% приходится на высокие содержания потенциально подвижных форм мышьяка (водорастворимые и обменные формы). Наличие магний-арсенат/арсенитного буфера контролирует переход мышьяка в водорастворимые формы. На формы мышьяка, ассоциированных с оксигидроксидами железа, приходится 17% от общего количества. Тогда как на формы мышьяка, которые извлекаются при обработке перекисью водорода и смесью кислот (ступень F5-F6), приходится всего 19 и 7,7 % от общего содержания мышьяка [4].

Сопоставив формы нахождения As с минералами (табл. 2), обнаруженными в разрезе хвостохранилища, можно сделать выводы, что к потенциально подвижным формам мышьяка относятся гёрнесит, а также сорбированные формы As на поверхности кварца, кальцита и других минералов. Формы мышьяка, ассоциированные с оксигидроксидами железа, – это сармиентит и гидроксиды железа.

Таблица 2

Сопоставление форм As по данным ступенчатого выщелачивания с минералогическими данными

| Ступень | Экстрагируемые компоненты/формы | Минеральные фазы | |
|---------|---|---|--|
| F1 | Потенциально подвижные формы (F1-F4) | Гёрнесит | - |
| F2 | | Формы мышьяка, сорбированные на поверхности кальцита | Формы мышьяка, сорбированные на поверхности кварца и др. минералов |
| F3 | | | |
| F4 | | Оксигидроксиды железа с сорбированными оксоанионами мышьяка | Сармиентит |
| F5 | Сумма форм, извлекаемых при обработке H ₂ O ₂ и смесью кислот (F5-F6) | Ховуаксит, Аннабергит, Конихальцит, Талмессит | - |
| F6 | | | Саффлорит |

К формам мышьяка, извлекаемых при обработке H₂O₂ и смесью кислот, т.е. мышьяк, ассоциированный с легко окисляемыми и труднорастворимыми минералами, относятся: ховуаксит, аннабергит, конихальцит, талмессит, саффлорит.

Заключение. Таким образом, минералогические исследования показали, что в техногенных отложениях мышьяк преимущественно встречается в виде вторичных минеральных фаз, таких как: конихальцит, аннабергит, гёрнесит, арсениосидерит; отмечаются единичные остаточные рудные зерна саффлорита, которые также подвергается окислению. Новообразованные фазы As преобладают в верхних горизонтах разреза, с постепенным снижением их количества к подстилающим почвам.

Работа выполнена по Госзаданию ИНГТ СО РАН (проект 0266-2022-0028). Аналитические работы выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (Новосибирск).

Литература

1. Геохимия техногенных систем / С.Б. Бортникова, О.Л. Гаськова, Е.П. Бессонова Изд-во СО РАН, Новосибирск – «ГЕО», 2007 – 170 с.
2. Bodenan, F. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures / F. Bodenan, P. Baranger, P. Piantone, A. Lassin, M. Azaroual, E. Gaucher, G. Braibant // Appl. Geochem. – 2004 – V. 19 – pp. 1785–1800.
3. Bortnikova, S.B. Arsenic and heavy metal speciation in abandoned arsenide tailings: dissolved, soluble and volatile modes of occurrences during 20-year storage / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.L. Gaskova, S.S. Volynkin, A.V. Edelev, S.P. Grakhova, O.I. Kalnaya, A.Sh. Khusainova, A.A. Khvashchevskaya, O.P. Saeva, V.A. Podolynnaya, V.V. Kurovskaya // Chemical Geology. – 2021 – Vol. 586 – 120623.
4. Volynkin, S.S. Determination of arsenic species distribution in arsenide tailings and leakage using geochemical and geophysical methods / S.S. Volynkin; S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.V. Shuvaeva, S.P. Kohanova // Appl. Sci. – 2023 – V.13 – 1067.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ТОРФЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛЕСОСТЕПНОЙ ЗОНЫ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Шварцева О.С.

Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия

В работе проанализированы особенности образования торфяных отложений и распределения элементов в керне 0-310 см торфяной залежи Убинского торфяника, расположенного в лесостепной зоне Западной Сибири. Для торфяных слоев характерно увеличение содержания всех элементов в среднем и нижнем керновых интервалах, что является следствием изменения водного режима и притока грунтовых вод на разных стадиях развития болота. Выявлены повышенные концентрации активных воздушных мигрантов, образующих летучие соединения, такие как Pb, Cd, Cu и Zn, что связано с антропогенной нагрузкой на территорию. Фракционирование элементов, изученные с помощью модифицированной методики последовательной экстракции Тессье, показали вертикальный переход окислительной геохимической обстановки в восстановительную с формированием геохимических барьеров для элементов переменной валентности. Верхние слои торфа характеризуются повышенными концентрациями халькофильных элементов, что связано с высокой антропогенной нагрузкой последних десятилетий. В более глубоких высокозольных торфяных горизонтах с увеличением восстановительной среды по профилю торфяника увеличивается содержание породообразующих элементов. Расчеты индексов насыщения поровых растворов по отношению к ряду минералов позволили оценить степень равновесности системы и направление ее преобразования. Процессы раннего диагенеза приводят к отложению аутигенных

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

минералов. Так, барит образуется по окислительно-восстановительной линии, пирит находится в восстановительной среде. С глубиной увеличивается содержание Ca, Mg и Sr, что приводит к образованию аутигенных карбонатов.

Проведена оценка распределения форм металлов под влиянием различных факторов внешней среды с учетом высокомолекулярных органических кислот (ТОС). Рассчитаны органические и неорганические формы металлов в воде и определена роль органических кислот в связывании металлов. Очевидно, количество металлов, связанных в комплексы, и их определенное положение в ряду определяются не столько содержанием ОВ и свойствами самих металлов, сколько основными геохимическими параметрами среды: рН и соленостью воды [1-6], и поэтому ряды устойчивости и накопления могут быть только условными (для определенных соотношений рН-Eh, ТОС и Me/ТОС).

Данные о химическом составе воды позволяют рассчитать равновесия при наличии измеряемых в полевых условиях параметров, таких как Т-Eh-рН-электропроводность (мСм/см). Вглубь разреза растворы постепенно становятся нейтральными ($3,4 < \text{pH} < 7,2$), однако эти значения соответствуют резкой смене окислительных условий до -379 мВ (рН 7,1). Основным катионом воды является кальций, а анионом – сульфат. В поверхностных водах до горизонта 18 см хлорид-анион присутствует в сопоставимых количествах. Отмечен эффект преобладания катионов над анионами, что в болотной воде часто связано с присутствием органических кислот.

По данным химических анализов в болотной воде сумма основных катионов составляет (Ca+Mg+Na) 15 ppm, а анионов (Cl+SO₄) – 6,45 ppm. Выявлены минералы, которые могут осаждаться из проб болотных вод (близкое равновесие) и формы нахождения элементов в растворе.

Вплоть до глубины 145 см, где значения окислительно-восстановительного потенциала слабоположительны (точка абсолютной нейтральности воды при 25°C – Eh 0,4 В, рН 7), происходит образование взвеси кварца > каолинита > наблюдается барит. Сера присутствует в виде сульфата. На первый взгляд удивительно, что гидроксиды Fe(III) не образуются, но при таком низком, хотя и положительном Eh железо присутствует в растворе в виде Fe⁺⁺ и FeSO₄⁰. Наиболее интересным фактом является возможность образования фульвокомплексов как с основными ионами раствора (Ca, Mg), так и с тяжелыми металлами (Cu, Zn, Fe, Al). Отметим, что для меди и цинка основную форму нахождения могут составлять высокомолекулярные органические комплексы.

На глубине более 145 см поровая вода становится восстановительной. Расчеты показывают, что при Eh < -135В во взвеси и осадках могут присутствовать различные сульфиды целого ряда элементов – это FeS₂, ZnS, Cu₂S, MoS₂, CoS₂, а также апатит, хлорит, барит. Были проведены расчеты насыщенности растворов по отношению к гипсу, SI (Saturation Index) оказался около -2, что свидетельствует о значительной недосыщенности, но вода близка к равновесной с гидроксидами алюминия, такими как AlOOH (SI -0,66). Отрицательный Eh влияет на изменение форм серы, такая среда благоприятна для сульфатредуцентов, H₂S и HS – будут устойчивы в растворе.

В нижней части разреза преобладает обстановка, благоприятная для накопления сульфидов (среди сульфатов присутствует барит). Как упоминалось выше, расчетный рН смещается в сторону более щелочных условий. Это способствует потенциальному образованию карбонатов – кальцита и доломита. В одном случае появляются даже стронцианит и родохрозит. Это относится к наиболее восстановительным растворам (Eh -0,38 В), когда в ходе диагенеза происходит пересыщение воды с выделением таких газов, как метан и сероводород.

Лишь в самом низу разреза следует ожидать возврата к породам осадочного чехла, здесь вновь возрастает окислительно-восстановительный потенциал, устойчивы обычные глинистые минералы и гетит или другие оксидные гидроксиды железа. Поровые воды минимально недосыщены по гипсу и целестину SrSO₄; хотя в двух последних ассоциациях кварц не появляется, но растворы находятся с ним в равновесии (SI -0,05).

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР ГЗ проект FEWZ-2020-0007 Тюменского государственного университета.

Литература

1. Veretennikova, E.E., Kuryina, I.V., Smirnov, S.V. Geochemical Features of Peat Deposits at Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of West Siberia // *Geochemistry International*. – 2021. – V. 59(6). – P. 618-631.
2. Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. Fe–Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis // *Aquatic Geochemistry*. – 2005. – V. 11. – P. 241-278.
3. Raudina, T.V., Loiko, S.V., Kuzmina, D.M., Shirokova, L.S., Kulizhskiy, S.P., Golovatskaya, E.A., Pokrovsky, O.S. Colloidal organic carbon and trace elements in peat porewaters across a permafrost gradient in Western Siberia // *Geoderma*. – 2021. – P. 390. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.114971>
4. Savichev, O., Soldatova, E., Rudmin, M., Mazurov, A. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia) // *Applied Geochemistry*. – 2020. – P. 113. – 104519. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>
5. Kharanzhevskaya, Y.A., Voistinova, E.S., Sinyutkina, A.A.. Spatial and temporal variations in mire surface water chemistry as a function of geology, atmospheric circulation and zonal features in the South-Eastern part of Western Siberia // *Science of the Total Environment*. – 2020. – P. 733. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139343>
6. Leonova, G.A., Maltsev, A.E., Preis, Y.I., Miroshnichenko, L.V. Biogeochemistry of Holocene peatlands in the Baraba forest-steppe (Southern West Siberia) // *Applied Geochemistry*. – 2021. – P. 124. <https://10.1016/j.apgeochem.2020.104811>

СЕКЦИЯ 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ- ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

РАВНОВЕСНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕОТЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВА СВИНЦОВО- ЦИНКОВЫХ РУДНЫХ ЖИЛ НА КАРБОНАТНОМ БАРЬЕРЕ В ПОЗДНИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., Лубкова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

При проведении Открытым Акционерным Обществом «Севосгеологоразведка» поисковых работ на поверхности Джимидонского рудного поля (Садонский горнорудный район, Северная Осетия, Россия) на северных продолжениях рудных зон Джимидонского месторождения были выявлены полиметаллические зоны минерализации, залегающие среди верхнеюрских карбонатных формаций Скалистого хребта. Подобный тип оруденения является совершенно новым для Горной Осетии. Важно отметить, что формирование всех жильных Pb-Zn месторождений района происходило в предкелловейское время (J_2) [3]. Можно предположить, что в позднеюрское или меловое время произошла повторная активизация гидротермальной системы. Рудная нагрузка низкотемпературных (100-150°C) гидротермальных растворов могла создаваться за счет взаимодействия с веществом ранее образованных рудных жил. Примером таких объектов являются рудопроявления Урсдон, Ефремовское и Кариухох, локализованные в карбонатных породах (J_3 ox) и пространственно, лежащие на продолжении рудоконтролирующих разломов рудных зон Бозанг и Цагарсар (Джимидонское месторождение), но на удалении в несколько километров.

Целью работы является исследование количественных равновесно-динамических моделей переотложения вещества полиметаллических жил на карбонатном барьере для реконструкции механизмов и условий формирования рудной минерализации.

Непосредственным прототипом для наших исследований явилось рудопроявление Урсдон, расположенное в правом борту р. Урсдон, в 500 м севернее и на 100 м выше одноимённого села у подножия южного эскарпа г. Кариухох. Рудопроявление приурочено к пачке органогенно-обломочных известняков, залегающих над горизонтальным конгломератом келловейского возраста (J_2cl). Оно представлено линейной зоной сильно трещиноватых и ожелезненных с поверхности известняков (рис. 1). На рудопроявлении нами были отобраны три пробы: одна на самом обнажении (УРС-1), две на удалении 5 и 15 м (УРС-2 и УРС-3). Содержания ряда основных (Ca, Si, Fe) и рудных элементов (Zn, Pb, Cu, S) определены в истертых пробах рентгенофлуоресцентным анализом (Niton XL3t900S-He GOLDD).



Рис. 1. Коренные выходы окварцованных и пиритизированных карбонатных пород (J_3) на рудопроявлении Урсдон с проявлением сильной лимонитизации за счет окисления пирита

Равновесно-динамическое моделирование переотложения вещества рудных тел на карбонатном барьере выполнено при использовании пакета программ HCh [4], включающего базу термодинамических данных Unitherm (система H-O-K-Na-Ca-Mg-Al-Si-Fe-C-Cl-S-Zn-Pb-Cu, описанная 54 минералами, 78 частицами водного раствора). Расчеты проведены для множества вариантов двух типов моделей. В вариантах меняются число последовательных проточных реакторов, составы руд и первичных гидротермальных растворов, отношения руда/раствор и порода/раствор, температура и давление.

На рис. 2 показана простая схема расчетов для модели 1 типа: нулевой реактор – вещество рудной жилы, с которым реагирует безрудный раствор (1 m NaCl, 0,5 m H_2CO_3 , 1 кг H_2O) при T_0 и P_0 ; первый реактор – кальцит, с которым вступает в реакцию рудоносный раствор из нулевого реактора при T_1 и P_1 .

Состав руды в нулевом реакторе: кварц (Qtz), пирит (Py), сфалерит (ZnS), галенит (PbS), халькопирит (ChPy) в различных соотношениях. Температура и давление в реакторах могут быть одинаковыми или снижаться в первом реакторе. В большей части расчетов состав безрудного исходного раствора принят аналогичным составу раствора из моделей рудообразования (обоснования приводились ранее

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

[1, 2]). Через реакторы проходит до $N=20$ волн растворов, а каждая следующая порция раствора реагирует со всем веществом, образованном на предыдущем шаге.

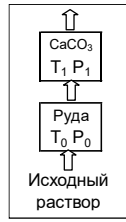


Рис. 2. Двухреакторная схема расчетов в модели 1 типа

Рассмотрим часть полученных результатов.

Вариант с одинаковыми T и P в реакторах: $T=100^\circ\text{C}$ и $P=100$ МПа. Рудоносный раствор имеет следующие характеристики: $\text{pH}=3.1$; $E_h = -0.1$ в; суммарные концентрации $\text{Fe}=8.7 \cdot 10^{-7}$ м, $\text{Zn}=5.7 \cdot 10^{-5}$ м, $\text{Pb}=4 \cdot 10^{-6}$ м, $\text{Si}=1.1 \cdot 10^{-3}$ м, $\text{Cu}=1.8 \cdot 10^{-7}$ м, $\text{S(II)}=6.2 \cdot 10^{-5}$ м («м» – концентрация в моль/1000 г H_2O). При взаимодействии такого раствора с кальцитом (100 г) происходит постепенное его растворение, повышается pH до 5, E_h снижается до -0.24 в, концентрации компонентов уменьшаются до $\text{Fe}=3.8 \cdot 10^{-8}$ м, $\text{Zn}=9.5 \cdot 10^{-7}$ м, $\text{Pb}=6.5 \cdot 10^{-8}$ м, $\text{Cu}=2.5 \cdot 10^{-8}$ м, $\text{S(II)}=1.9 \cdot 10^{-6}$ м (концентрация Si уменьшается незначительно). На фронте растворения карбонатов отлагаются (суммарно из 21 порции раствора) сфалерит до $1 \cdot 10^{-3}$ моля, галенит до $8 \cdot 10^{-5}$ моля, сульфиды меди (халькопирит, борнит – Bm , халькозин – Chl) до $1 \cdot 10^{-6}$ моля, кварц до $1.5 \cdot 10^{-5}$ моля. Пирит не образуется.

Положительным результатом данного варианта является формирование сфалерит-галенитовой минерализации. Однако кварца отлагается значительно меньше сульфидов, а пирита вообще нет. Для рудопроявления Урсдон характерна высокая степень окварцевания карбонатных пород и пиритизация, которая отчетливо проявляется на обнажении развитием зоны лимонитизации и отражается в анализах (таблица). Таким образом, рассмотренный вариант модели не соответствует данным по реальному объекту.

Таблица

Содержания ряда элементов на рудопроявлении Урсдон, масс. %

| Проба | Ca | Fe | Si | S | Zn | Pb | Cu |
|-------|------|------|------|------|--------|--------|--------|
| УРС-1 | 16,1 | 5,89 | 16,6 | 9,52 | 0,0345 | 0,027 | 0,0019 |
| УРС-2 | 38,8 | 0,27 | 1,2 | 0,21 | 0,0063 | 0,0016 | 0,0013 |
| УРС-3 | 39,3 | 0,18 | 0,9 | 0,18 | 0,0018 | 0,0009 | 0,0023 |

Понизим температуру до 90°C в реакторе с карбонатом (остальные параметры остаются без изменения). Состав и характеристики рудоносного раствора соответствуют варианту рассмотренному выше. Отлагаются практически аналогичные количества сфалерита, галенита и сульфидов меди, но кварца на два порядка больше (до $4 \cdot 10^{-3}$ моля). Окварцевание усилилось, но пиритизация не происходит. Однако если уменьшить отношение руда/вода в нулевом реакторе, то можно получить незначительную пиритизацию (Py до $4 \cdot 10^{-8}$ моля) на фронте растворения кальцита. При этом содержания кварца и сульфидов Zn и Pb на 4-5 порядков выше.

Усложняем модель – задача добиться устойчивой пиритизации, которая может развиваться по трещинам в карбонатных породах. На рис. 3 показана многореакторная схема расчетов для **модели 2 типа**: 0 реактор – вещество рудной жилы (T_0, P_0); 1-5 реакторы – «пустое» трещинное пространство в карбонатных породах, где при понижении температуры из рудоносного раствора формируется модельная жила (от T_1 - P_1 до T_5 - P_5); 6-8 реакторы – кальцит в околотрещинном пространстве (массой 20, 50 и 100 г) с T' - P' , отвечающими аналогичным в реакторах 1-5.

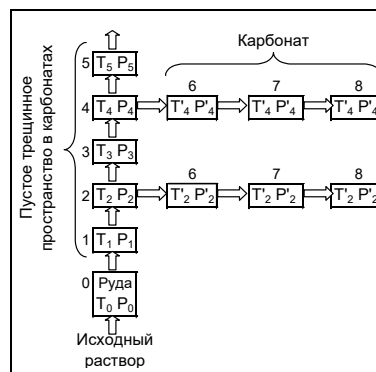


Рис. 3. Многореакторная схема расчетов в модели 2 типа. Рядом с реакторами их номера

В модели последние три реактора представляют микротрещиноватое и пористое пространство в карбонатной породе рядом с основной жилой. Расчеты проводились для каждого уровня по температуре. На рис. 3 показаны в качестве примера только два уровня по температуре (T_2' и T_4'), где в трех проточных реакторах происходит взаимодействие раствора из трещинного канала с карбонатом.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Рассмотрим результаты расчетов по модели второго типа, когда температура реакции раствора с рудой составляет 150°C. В реакторах 1-5 происходит постепенное понижение T от 140 до 100°C (шаг 10°C). Кальцит реагирует с раствором из трещинного канала при постоянной температуре (реакторы 6-8).

Повышение температуры при реакции исходного раствора с рудой (в отличие от рассмотренных выше вариантов) приводит к росту суммарных концентраций компонентов: Fe=2·10⁻⁶ м, Zn=1.7·10⁻⁴ м, Pb=1.8·10⁻⁵ м, Si=2.5·10⁻³ м, Cu=1.4·10⁻⁶ м, S(II)=1.9·10⁻⁴ м (pH=3.3; Eh=-0.13 в). Отложение вещества в трещинах описано нами слоевым механизмом [1, 2], когда из каждой порции рудоносного раствора из нулевого реактора отлагается отдельный слой минералов, а равновесный с ними раствор перетекает в следующий реактор с понижением температуры. Этот же раствор из трещинного канала реагирует с кальцитом в системе из трех проточных реакторов. При этом взаимодействии каждая следующая порция раствора полностью перерабатывает вещество, сформированное на предыдущем шаге. Такой механизм взаимодействия было предложено называть реакционным [1]. Таким образом, в модели второго типа сочетаются слоевой и реакционный механизмы минералообразования.

Часть результатов расчетов (при N=10 или на время прохождения одиннадцатой порции растворов от N=0 до N=10) по одному из вариантов модели 2 типа показана на рис. 4, где удалось получить отложение пирита в трещинах и при реакции с кальцитом.

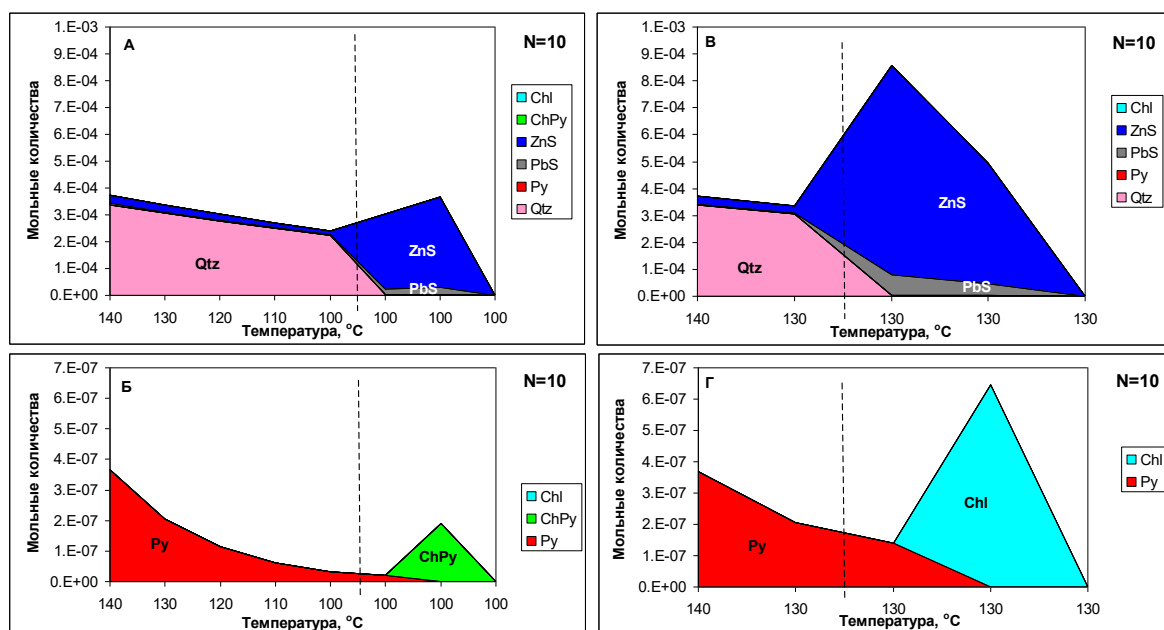


Рис. 4. Результаты расчетов по модели 2 типа при отношении порода-вода 1:10. Отложение минералов в жилах и при реакции с кальцитом. А–Б: 5 реакторов от 140 до 100°C – трещинный канал, 3 реактора на уровне 100°C – реакция с кальцитом (А – основные минералы, Б – минералы в меньших количествах); В–Г: 2 реактора от 140 до 130°C – трещинный канал, 3 реактора при 130°C – реакция с кальцитом (В – основные минералы, Г – минералы в меньших количествах). Пунктирная линия разделяет область образования жилы (слева) и область реакции с карбонатной породой (справа)

По данным рисунка 4 необходимы пояснения. Слева от пунктирных линий показаны минералы, которые отлагаются в модельной жиле, но это только один слой, образованный при N=10 или из одиннадцатой порции (волны) рудоносного раствора. Кварц и сульфиды отлагаются и на всех предшествующих волнах раствора (от 0 до 9), т.е. суммарное количество новообразований на порядок выше, чем показано на рис. 4. Так например, кварца при 140°C суммарно отлагается 3.7·10⁻³ моля, а в одном слое только 3.4·10⁻⁴ моля. Аналогично и с пиритом: суммарно – 4·10⁻⁶ моля, а в одном слое – 3.7·10⁻⁷ моля. При этой температуре отлагаются сфалерит (до 3.3·10⁻⁴ моля) и галенит (до 4.3·10⁻⁵ моля). С понижением температуры (от 140 до 100°C на рис. 4 А, Б; от 140 до 130°C на рис. 4 В, Г) количество отложенного вещества снижается, поскольку концентрации компонентов в рудоносном растворе падают. Формируется обычная кварц-полиметаллическая жила.

Справа от пунктирных линий показаны минералы, которые образуются на фронте растворения кальцита (реакторы 6-8 на рис. 3). Кальцит на рис. 4 не показан. На 11 волне растворов (N=10) из трещинного канала он полностью растворился в 6 реакторе (ближнем к пунктирной линии), частично растворился в 7 реакторе и очень мало – в 8 реакторе. Отложение кварца и сульфидов в этих реакторах неравномерное. Количество кварца по сравнению с жилой уменьшается на 2 порядка (до 3–5·10⁻⁶ моля в реакторах 6 и 7, рис. 3 А). На рис. 4 А, Б хорошо видно, что максимумы отложения сфалерита (3.4·10⁻⁴ моля), галенита (2.4·10⁻⁵ моля) и халькопирита (1.9·10⁻⁷ моля) реализуются в реакторе 7, где кальцит растворился частично. Нужно отметить, что эти количества соизмеримы с суммарным отложением сульфидов в жиле на данном уровне по температуре. На рис. 4 В, Г показана ситуация при более высокой температуре взаимодействия раствора с кальцитом (130°C). В этом случае максимумы отложения сфалерита (7.8·10⁻⁴ моля) и галенита (7.6·10⁻⁵ моля) приходится на 6 реактор, а халькозина – на 7 реактор. В последнем реакторе кварц и сульфиды не отлагаются. Пирит отлагается только при полном растворении кальцита, что хорошо видно на рис. 4 Б, Г (2.2·10⁻⁸ моля при 100°C и 1.4·10⁻⁷ моля при 130°C).

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Эффективность отложения пирита можно усилить, если уменьшить отношение руда/вода в нулевом реакторе. Один из результатов такого расчета приведен на рис. 5. В данном варианте расчета масса руды в нулевом реакторе понижена до 5 г (в предшествующих расчетах было 100 г). Состав руды (масс. %): SiO₂ 74.95; FeS₂ 20; ZnS 4; PbS 1; CuFeS₂ 0.05. Поскольку количество сфалерита, галенита и халькопирита стало меньше, то их растворение происходит “быстрее”. Так сфалерит полностью выщелачивается из руды при N=11, галенит – при N=10, халькопирит – при N=7. По сравнению с рассмотренным выше вариантом, это приводит к отличиям в отложении данных минералов в жиле и в околожильном пространстве при реакции с кальцитом. В модельной жиле сфалерит и галенит отлагаются в 12 первых слоях, а сульфиды меди – в 8. Кварц и пирит отлагаются во всех слоях до N=20. Поэтому в одном слое при N=20 только два этих минерала показаны на рис. 5 левее пунктирной линии. В этом слое отлагается от $4.5 \cdot 10^{-6}$ до $1.1 \cdot 10^{-6}$ моля пирита. Суммарное содержание пирита в жиле во всех слоях значительно выше: $4.4 \cdot 10^{-5}$ моля при 140°C и $1 \cdot 10^{-5}$ моля при 100°C. Это на порядок больше, чем было получено в варианте, представленном на рис. 4.

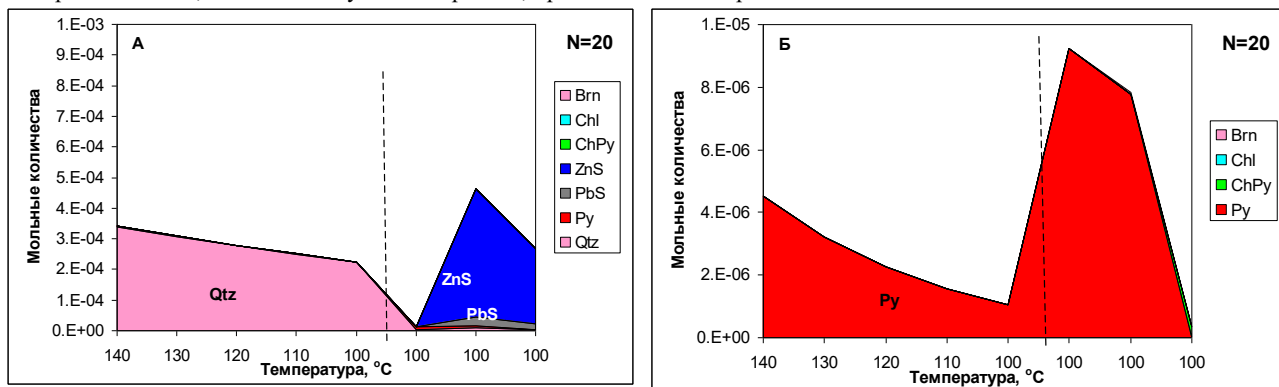


Рис. 5. Результаты расчетов по модели 2 типа при уменьшении отношения руда/вода. Отложение минералов в трещинных каналах и при реакции с кальцитом (прохождение 21 волн раствора). А – основные минералы, Б – минералы в меньших количествах

Что происходит в околожильном пространстве (три реактора правее пунктирной линии). В первых двух реакторах на фоне полного растворения кальцита формируется яркий максимум отложения пирита (до $9.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Однако этот максимум соизмерим или практически равен суммарным содержаниям пирита в жиле. Максимумы отложения сфалерита ($4.2 \cdot 10^{-4}$ моля), галенита ($2.9 \cdot 10^{-5}$ моля) и халькопирита ($3.7 \cdot 10^{-7}$ моля) реализуются в среднем реакторе. В последнем реакторе кальцит растворяется частично и в нем отложение пирита не происходит, но кварц и рудные минералы накапливаются.

Таким образом, можно считать, что в моделях второго типа удастся получить минерализацию аналогичную той, которая наблюдается на рудопроявлении Урсдон.

Модели можно усложнить и представить зону мобилизации рудных компонентов не одним реактором, а несколькими с разным составом руды. Но это в реальности зависит от знания пути, по которому проходил раствор. А это установить практически невозможно. Можно было бы изменить температуру и шаг её понижения в трещинном канале, но для этого нужно проводить дополнительные исследования, которые вряд ли принципиально повлияют на полученный результат. Варианты с уменьшением давления и с изменениями состава безрудного раствора дополнительной информации не добавляют.

В исследованных равновесно-динамических моделях установлено, что карбонатный барьер способствует отложению свинцово-цинковых руд. Источником компонентов таких руд могут являться ранее сформированные полиметаллические месторождения при повторной активизации гидротермальной системы. Однако интенсивное образование кварца и пирита в этой системе проходит по трещинам и микротрещинам в карбонатных породах при снижении температуры. Пиритизация происходит и при реакции с кальцитом в пространстве вмещающих пород, но при условии полного растворения карбонатов.

Литература

1. Борисов, М. В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования [Текст] / М. В. Борисов. – М.: Научный мир, 2000. – 360 с.
2. Борисов, М.В. Геохимические структуры полиметаллических жил выполнения и параметры гидротермального рудообразования [Текст] / М. В. Борисов, Д. А. Бычков, Ю. В. Шваров // Геохимия. – 2006. – №11. – С. 1218 – 1239.
3. Некрасов, Е.М. Структурные условия локализации жильных свинцово-цинковых месторождений [Текст] / Е. М. Некрасов. – М.: Недра, 1980. – 255 с.
4. Шваров, Ю. В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows [Текст] / Ю. В. Шваров // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898 – 903.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ФОРМЫ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПАРО-ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ ОТ ТЕХНОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Бортникова С.Б.¹, Гаськова О.Л.², Девятова А.Ю.¹, Житова Л.М.², Гора М.П.²

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

В статье приведены результаты исследования форм переноса и осаждения химических элементов в низкотемпературных паро-газовых потоках от техногенного вещества (смеси арсенатов, сформированных на поверхности отходов комбината Тувакобальт после гидрометаллургического обогащения арсенидных Cu-Co-Ni руд). В лабораторных экспериментах был собран и проанализирован конденсат, а предположения о возможных формах миграции элементов были сделаны путем изучения осадков на стеклах, которые сформировались при небольшом нагревании арсенатов. Изучение пленок, образовавшихся таким образом при осаждении конденсатов, показало, что элементы не формируют собственных фаз, а находятся в виде субмикронных включений в составе органических и солевых осадков. В сочетании с результатами физико-химического моделирования, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что химические элементы в паро-газовых потоках переносятся в виде акватированных ионов, гидроксидных комплексов и в соединении с органическими лигандами (ацетатами).

Введение. Геохимия окислительных процессов на отходах горно-рудной промышленности и миграция токсичных элементов с дренажными потоками и пылью широко обсуждается в научной литературе [8 – 10 и многие другие]. Существенно меньше внимания исследователи уделяют газовым аномалиям на прилегающих территориях и переносу химических элементов в паро-газовых потоках от техногенных тел. Работами последних лет коллектива ИНГТ СО РАН определено, что хвостохранилища и отвалы являются источниками серо-, азот-, селен-содержащих газов, поступающих в атмосферу [15, 3 – 5, 1]. Доказано, что элементы могут переноситься в истинном газовом потоке, не образуя твердых аэрозольных частиц [6]. Масштабы этих процессов свидетельствуют о необходимости их исследования, определения хотя бы основных закономерностей образования летучих форм, оценки роли неорганических и биотических взаимодействий в процессах газогенерации. Одним из наиболее актуальных, но совершенно непонятых вопросов, является определение форм переноса элементов в этих потоках. Для его прояснения мы привлекли опыт вулканологических исследований, в которых по составу инкrustаций на кварцевых трубках, помещенных в фумаролы и газовые струи, и сублиматов делаются выводы о преимущественных формах переноса элементов [13, 10, 14].

Цель данной работы – определение форм переноса элементов в низкотемпературном паро-газовом потоке путём изучения форм их отложения при нагревании вторичных арсенатов установленного состава.

Методы. На старых траншеях комбината Тувакобальт были обнаружены и собраны обильные выцветы арсенатов для лабораторных экспериментов. Диагностика минералов проводилась методом рентгеноструктурного анализа (лаб. Геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН, аналитик Н.А. Пальчик).

Для получения паро-газовых конденсатов навеска арсенатов ~ 100 гр была помещена в термостойкий стакан, накрытый воронкой, которая соединялась с барботером силиконовым шлангом. Воздушная смесь откачивалась обратным компрессором, присоединенным ко второму выходу барботера. Стакан с пробой нагревался до температуры 60 °С на термостатической плитке в течение 8 – 10 часов, и конденсат поступал в барботер. Полученный конденсат был проанализирован методом ИСП-МС в ХАЦ «Плазма».

Второй эксперимент проводился следующим образом. В три термостойкие пробирки было помещено вещество арсенатов. Пробирки закреплялись в термостойком стакане в песке, закрывались покровными стеклами, и также нагревались на плитке при температуре 60°С. На стеклах постепенно появлялся налет: на двух из них это был «туман», состоящий из микрокапелек жидкости (конденсата); на одном стекле образовался сухой осадок. Спустя трое суток стекла были сняты, высушены в чашках Петри. Образовавшееся на них вещество было изучено с помощью электронной микроскопии (СЭМ) TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром OXFORD (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных и обратно-рассеянных электронов при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ).

Термодинамическое моделирование проведено для гетерофазной 21-компонентной H-O-C-Cl-S-Al-Si-Na-K-Ca-Mg-Mn-Fe-Mn-Cu-Ba-Sr-Zn-Pb-As-Sb системы при 25°С и давлении 1 атм с помощью ПК “HCh” [11, 12], основанном на принципе минимизации термодинамического потенциала системы (свободной энергии Гиббса), имеющем изначально встроенные и значительно пополненные нами базы данных. Рассчитаны химические формы нахождения элементов в конденсатах, имеющих состав, полученный в натуральных экспериментах с веществом Хову-Аксинских карт захоронения.

Результаты. Основные минералы, слагающие скопление вторичных арсенатов, – эритрин (водный арсенат кобальта $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и пикрофармаколит (водный арсенил-арсенат кальция и магния $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). При изучении полированного штупа этой ассоциации методами сканирующей электронной микроскопии обнаружен арсенил (триоксид мышьяка As_2O_3), формирующий секущие прожилки в эритрине или куб-октаэдрические кристаллы на его поверхности, которые образуются на последних стадиях образования арсенатов (рис. 1).

В конденсате, полученном при небольшом нагревании навески арсенатов, обнаружены многие химические элементы, основные из которых – это щелочноземельные и щелочные катионы, кремний и мышьяк: $\text{Ca} \gg \text{Mg} \sim \text{Na} \sim \text{Si} > \text{K}$, As. В меньших концентрациях присутствуют металлы Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Ni, Co.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

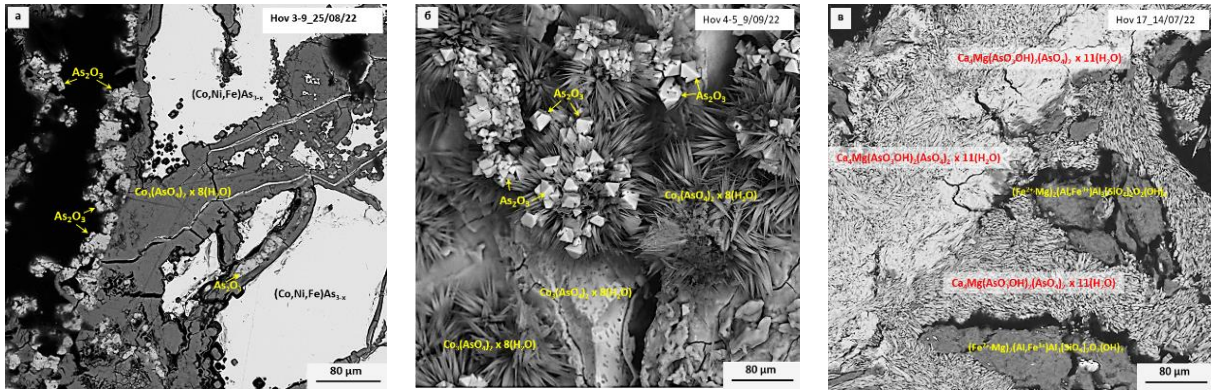


Рис. 1. Минеральный состав техногенного вещества хвостохранилищ комбината Тувакобальт: а – реликты шмальмина $(\text{Co,Ni,Fe})\text{As}_{3-x}$ в эритрине $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с прожилками и каймой арсенолита As_2O_3 ; б – куб-октаэдрические кристаллы арсенолита в эритрине; в – прожилки призматических кристаллов никрофармаколита $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ в хлоритоиде $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Al,Fe}^{3+})\text{Al}_3[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_4$

Таблица 1

Элементный состав конденсата паро-газовых потоков от вторичных арсенатов, мкг/л.

| Элемент | Концентрация | Элемент | Концентрация |
|---------|--------------|---------|--------------|
| Ca | 8100 | Pb | 0,33 |
| Mg | 590 | As | 160 |
| Na | 530 | Se | 15 |
| K | 200 | Sb | 0,10 |
| Fe | 71 | Bi | 0,04 |
| Al | 15 | Rb | 0,4 |
| Si | 640 | Sr | 30 |
| Mn | 7,2 | Ba | 13 |
| Cu | 12 | Ti | 0,34 |
| Zn | 6,5 | Li | 0,2 |
| Ni | 25 | Mo | 0,45 |
| Co | 18 | W | 0,078 |

Это означает, что с паро-газовыми потоками даже при сравнительно невысокой температуре (за счет отделения сорбированной и структурной воды, аналогично процессам при нагревании водных сульфатов [2]), мигрируют многие элементы.

На стёклах с накопленными осадками под сканирующим микроскопом были обнаружены частицы, содержащие металлы и металлоиды, но идентифицировать соединения оказалось невозможно. Поэтому на рис. 2 показаны обнаруженные частицы и их состав без даже предположительных названий фаз. Ранее было определено, что в составе конденсатов от техногенного вещества значительную долю составляют органические лиганды: оксалаты $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, формиаты HCOO^- , ацетаты CH_3COO^- [5]. Матрица осадков на стёклах, видимо, сложена из сухого остатка конденсатов и органических плёнок, состоящих из неопределяемых компонентов (С, Н) с примесями элементов, осаждающихся в этих соединениях из паро-газовых потоков. Типичная плёнка на стекле выглядит как аморфная масса, в которой включены субмикронные фазы, содержащие металлы (рис. 2, а). При анализе состава плёнок учитывалась возможность захвата пучком стекла, и показанные компоненты находятся в концентрациях, значимо превышающих их содержание в стекле.

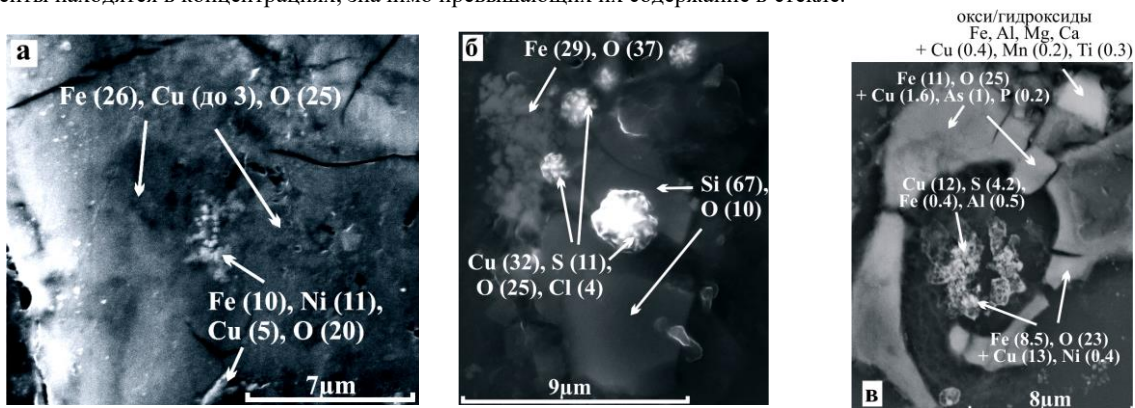


Рис. 2. Состав плёнок на стекле после осаждения конденсата и включения в них; здесь и далее в скобках – масс.% элемента

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Среди массы состава (масс.%): Si 68; O 11 (но это не кремнезём, т.к. содержание кислорода низко) с небольшими примесями Ca 0.3; Na 0.5 и K 0.2 сформировались микронные «звездочки», в которых содержание меди достигает (масс.%): 32, присутствует сера (11), хлор (5) и кислород (25), рис. 2, б. Налеты, вполне вероятно, являющиеся смесью окси/гидроксидов породообразующих элементов (масс.%): Fe до 11; Al до 4; Ca до 7; Mg до 5), содержат рассеянные примеси (масс.%): Cu до 16; Ni до 0.4; As до 1; S до 4.4 (рис. 2, в).

В редких случаях некоторые части этих налетов имели состав, близкий к NaCl (масс.%: Na 18; Cl 11), иногда с примесями металлов (масс.%): Co 0.24; Ni 0.28; As 0.78, также не образующих собственных фаз. Характерно осаждение Cu в виде тонкой рассеянной примеси в плёнках сухого остатка, иногда в ассоциации с Ni и Co в виде отдельных фаз. Встречаются обогащенные Fe и Zn зерна пленок, выделения сложного состава.

Малые размеры этих образований не дают возможности получить полноценный анализ, но даже на основе качественного состава можно предположить, что металлы и металлоиды переносились в паровой фазе с участием разнообразных органических соединений, а затем осаждались в составе пленок в виде субмикронных включений, не оформившихся в определяемые на данном этапе фазы. Это предположение не бесосновательно. Выше мы указали (табл. 1) элементный состав конденсата, в котором присутствуют и Si, и Ca, и Na.

На одном из стёкол был образован «сухой» налет, т.е. осажённые фазы представляли собой не остаток конденсата, а частицы, переносимые в газовом потоке. Удалось увидеть несколько интересных образований (рис. 3). Мелкая частица, содержащая металлы и серу, обнаружена на стекле, а рядом, предположительно, зерно хлорида натрия с примесью меди и серы (рис. 3, а). На рис. 3 б показаны образования комковатой формы, содержащие металлы, а также мелкие пластинки, в которых идентифицированы Fe, Cu, As.

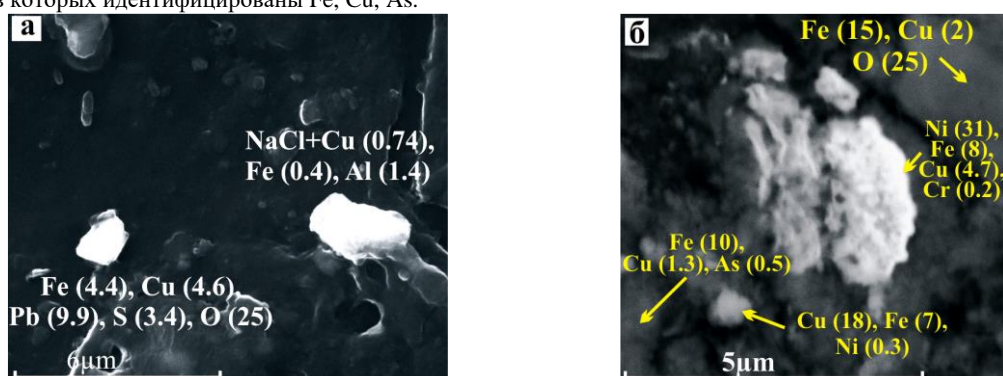


Рис. 3. Частицы в составе «сухих» налетов на стекле от газовых потоков

В таблице 2 показаны ведущие комплексы катионов в конденсатах (пробы Хак-5к и Хак5-2) для Zn^{2+} и Cu^{2+} (сопутствующие тяжелые металлы), As (III, V) и Ca^{2+} – индикаторы типа шламохранилища (гидрометаллургическая переработка арсенидных руд, нейтрализация известковым молочком перед складированием), Fe (II, III) – индикатор редокс обстановок.

Оказалось, что в системе, до достижения полного равновесия с атмосферными газами, основной формой кальция является Ca^{2+} , и именно он же определяет главную форму нахождения мышьяка – это $CaHAsO_4(aq)$. Для меди отмечено преобладание иона Cu^+ и гидросокомплексов Cu (I, II), оксалатов мало. Ведущими формами цинка являются Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$, в то же время не последнюю роль играет $ZnC_2O_4(aq)$ – оксалатный комплекс. Согласно расчетам, в газовых конденсатах может быть Fe(II) и Fe(III), а именно Fe^{2+} , $Fe(OH)_{3(aq)}$ и $Fe(AsO_4)^{2-}$.

Таблица 2

Формы нахождения ряда элементов в газовых конденсатах, моль/л

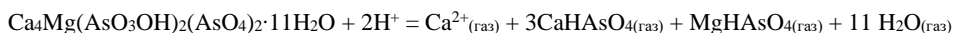
| Комплекс | Хак-5к | Хак5-2 | Комплекс | Хак-5к | Хак5-2 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|
| Ca^{2+} | 2,67E-5 | 2,81E-05 | $CuOH^+$ | 2,7E-10 | 1,56E-10 |
| $CaSO_4$ | 9,12E-08 | 3,25E-07 | $Cu(OH)_2$ | 5,35E-08 | 1,51E-07 |
| CaC_2O_4 | 3,63E-09 | 6,14E-09 | Cu^+ | 7,71E-08 | 4,45E-08 |
| | | | $CuOH$ | 1,48E-07 | 4,17E-07 |
| Fe^{2+} | 1,11E-09 | 9,43E-11 | Cu^{2+} | 2,91E-10 | 3,5E-11 |
| $FeOH^+$ | 3,27E-11 | 1,34E-11 | CuC_2O_4 | 4,49E-09 | 8,66E-10 |
| $Fe(OH)_3$ | 2,32E-08 | 4,64E-08 | | | |
| $Fe(AsO_4)^{2-}$ | 2,45E-09 | 1,49E-12 | Zn^{++} | 9,73E-07 | 1,22E-06 |
| $ZnHAsO_4$ | 1,8E-08 | 8,15E-10 | $ZnOH^+$ | 2,87E-06 | 1,73E-05 |
| $MgH_2AsO_4^+$ | 1,94E-10 | 6,88E-12 | $Zn(OH)_2$ | 7,68E-08 | 2,26E-06 |
| $MgHAsO_4$ | 4,41E-08 | 7,64E-09 | $ZnSO_4$ | 3,81E-09 | 1,62E-08 |
| $MgAsO_4^-$ | 4,09E-08 | 3,52E-08 | ZnC_2O_4 | 3,06E-07 | 6,16E-07 |
| $CaHAsO_4$ | 1,5E-07 | 5,7E-09 | $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$ | 2,47E-10 | 8,47E-10 |

Примечание: жирным шрифтом выделены ведущие комплексы в составе конденсатов.

В целом, обнаруженные в осадках неидентифицируемые фазы и физико-химическое моделирование свидетельствуют о преимущественных формах переноса и осаждения элементов в низкотемпературных паро-газовых

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

потоках: аква-ионной, гидроксокомплексов и связанных с органическими и неорганическими анионами. Потому реакцию разложения вторичного пикрофармаколита, дающего основной вклад в ионный состав парагазовых конденсатов, мы можем записать предварительно следующим образом:



Разложение сульфидов идет по такой схеме:



Заключение. В составе конденсатов паро-газовых потоков при нагревании смеси вторичных арсенатов (поверхность арсенидных отходов комбината Тувакобальт) обнаружены многие химические элементы, переносимые в газовой фазе при отделении сорбированной и структурной воды.

Сухие осадки на стеклах в экспериментах с арсенатами представляют собой аморфное вещество (предположительно, органические и солевые плёнки) с вкраплениями металлы, металлоиды и аниогенные элементы. Размеры и морфология этих фаз позволяют предположить их вкрапление в плёнки в виде соединений с органическими анионами (типа оксалатов в живых организмах).

В сочетании с результатами термодинамического моделирования, показавшего возможность переноса металлов в виде оксалатных и ацетатных комплексов, полученные данные свидетельствуют о ведущей роли органических взаимодействий при формировании летучих форм элементов.

Работа выполнена в рамках базового проекта ИНГГ СО РАН № 0266-2022-0028.

Литература

1. Бортникова, С.Б. Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область / С.Б. Бортникова, Н.В. Юркевич, А.В. Еделев, О.П. Саева, С.П. Грахова, Ю.Г. Карин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332 (2). – С. 26-35.
2. Bortnikova, S. Gas Transfer of Metals during the Destruction of Efflorescent Sulfates from the Belovo Plant Sulfide Slag, Russia / S. Bortnikova, N. Abrosimova, N. Yurkevich, V. Zvereva, A. Devyatova, O. Gaskova, O. Saeva, T. Korneeva, O. Shuvaeva, N. Pal'chik, Minerals. – 2019¹. – V. 9(6). – No. 344.
3. Bortnikova, S. Mechanisms of low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste / S. Bortnikova, N. Yurkevich, A. Devyatova, O. Saeva, O. Shuvaeva, A. Makas, M. Troshkov, N. Abrosimova, M. Kirillov, T. Korneeva, T. Kremleva, N. Fefilov, G. Shigabaeva // Science of the Total Environment. – 2019². – V. 647. – P. 411–419.
4. Bortnikova, S.B. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.L. Gaskova, S.S. Volynkin, A.V. Edelev, S.P. Grakhova, O.I. Kalnaya, A.Sh. Khusainova, M.P. Gora, A.A. Khvachchevskaya, O.P. Saeva, V.A. Podolynnaya, V.V. Kurovskaya // Chemical Geology. – 2021. – V. 586(30). – No. 120623.
5. Bortnikova, S.B. Element transfer by a vapor-gas stream from sulfide mine tailings: from field and laboratory evidence to thermodynamic modeling / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.L. Gaskova, A.Y. Devyatova, I.I. Novikova, S.S. Volynkin, A.V. Mytsik, V.A. Podolinnaya // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – V. 28(12). – P. 14927-14942.
6. Bortnikova, S.B. Evidence of volatility metals and metalloids at environmental conditions / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, S.S. Volynkin, A.S. Kozlov, A.L. Makas // Applied Sciences. – 2022. – V. 12(19). – No. 9942.
7. Csavina, J. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations / J. Csavina, J. Field, M. P. Taylor, S. Gao, A. Landazuri, E. A. Betteerton, A.E. Saez // Science of the Total Environment. – 2012. – V. 1(433). – 58-73.
8. Lottermoser, B. G. Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts / B. G. Lottermoser – 2nd ed. Springer-Verlag, 2010. – 335 p.
9. Nordstrom, D. K. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters / D. K. Nordstrom // Applied Geochemistry. – 2011. – V. 26. – P. 1777-1791.
10. Quisefit, J.P. Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua: Thermochemical model and observations / J. P. Quisefit, J.P. Toutain, G. Bergametti, M. Javoy, B. Cheynet, A. Person // Geochim Cosmochim Acta. – 1989 – V. 53. – P. 2591–2608.
11. Shvarov, Y.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows // Geochem Int. – 2008 – V. 46. – P. 834–839.
12. Shvarov, Yu. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Uniterm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 55. – P. 17-27.
13. Stoiber, R.E. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes / R.E. Stoiber, W.I. Jr. Rose // Geochim Cosmochim Acta. – 1974 – V. 38(4). – P. 495–516.
14. Taran, Y.A. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction / Y.A. Taran, A. Bernard, J.C. Gavilanes, E. Lunezheva, A. Cortes, M.A. Armienta // J Volcanol Geotherm Res. – 2001 – V. 108(1). – P. 245–264
15. Yurkevich, N. Sulfur and Nitrogen Gases in the Vapor Streams from Ore Cyanidation Wastes at a Sharply Continental Climate, Western Siberia, Russia / N. Yurkevich, S. Bortnikova, N. Abrosimova, A. Makas, V. Olenchenko, Nic. Yurkevich, A. Edelev, O. Saeva, A. Shevko // Water Air Soil Pollut. – 2019. – M. 230 – No. 307.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТВАЛОВ «КРАСНАЯ ГЛИНКА» НА СОСТАВ ВОД ВОДООХРАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ Г. ПИТКЯРАНТА

Бугаев И.А.^{1,2}, Сидкина Е.С.¹, Конышев А.А.^{1,2,3}, Громьяк И.Н.²

¹Геологический институт Российской академии наук, г. Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

³Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия

Введение. Управление техногенными отвалами требует глубокого понимания проблемы как с экономической стороны (целесообразность извлечения полезных элементов), так и с точки зрения защиты окружающей среды. Хранение хвостов должно соответствовать законодательству по обращению с отходами [7]. Несоблюдение условий складирования может приводить к серьезным последствиям для окружающей среды. Особым примером этой широко распространенной проблемы являются исторические отвалы. В большинстве случаев такие объекты были сложены до введения специальных норм и правил управления отходами при добыче полезных ископаемых. Именно о таком объекте пойдет речь в данной работе.

В г. Питкяранта в 19-м веке активно велась добыча олова, железа и меди. Так по данным [2, 4] было добыто около: 500 т. Sn, 7000 т. Cu, 60000 т. Fe, 11 т. Ag, 16 кг. Au. Отвалы пород, хвосты обогатительных фабрик и шлак металлургических заводов складировались на расстоянии менее 50 м от береговой линии Ладожского озера – крупнейшего пресного водоема Европы (рис. 1). С тех пор прошло уже более 100 лет, появились нормы по ведению хозяйственной деятельности в водоохраных зонах [5], в Северном Приладожье был создан национальный парк "Ладожские шхеры" призванный сохранить природу в регионе. В связи с этим изучение влияния техногенных объектов в непосредственной близости к Ладожскому озеру представляет несомненный интерес. Целью работы является оценка загрязнения природных вод района отвала Красная глина.

Геологический очерк. В Питкярантском районе сконцентрированы многочисленные Sn-Fe-полиметалл-редкометалльные рудопроявления, некоторые из них ранее разрабатывавшиеся. Все они приурочены к скарнам и апоскарновым грейzenам, развивающимся по мраморам Сортавальской серии. Отложения Сортавальской серии расположены в обрамлении гнейсогранитных куполов AR₂-PR₁. Непосредственно в Питкяранте расположено т.н. "Старое рудное поле" – цепочка рудников, разрабатывавших пластообразные тела скарнированных мраморов. С большой долей вероятности, основной материал техногенного отвала представлен материалом с рудников "Старого рудного поля".

Отбор проб и строение техногенного отвала. Отбор проб был проведен в сентябре 2022 года. Проба техногенного материала (рис. 2а) массой 6 кг была отобрана в верхней части отвала с глубины 0,5 м. Изменчивость материала техногенного отвала по простиранию и в глубину не проводилась, подобные исследования были сделаны ранее другими исследователями [3]. В основании отвала и до уреза воды оз. Ладога располагается горизонт, сложенный глыбами скарнированных пород с сульфидной минерализацией (пирит, сфалерит, халькопирит) и стекловидным шлаком. По поверхности глыб скарнированных пород развиваются вторичные агрегаты гидрокарбонатов меди (рис. 2б).

Всего было отобрано 3 пробы природных вод (рис. 1): 1 – из закопашки (глубина около 0,5 м), 2 – из лужи, образовавшейся на отвале после дождя, 3 – из колодца, расположенного в частном секторе на удалении около 30 м от техногенного отвала.

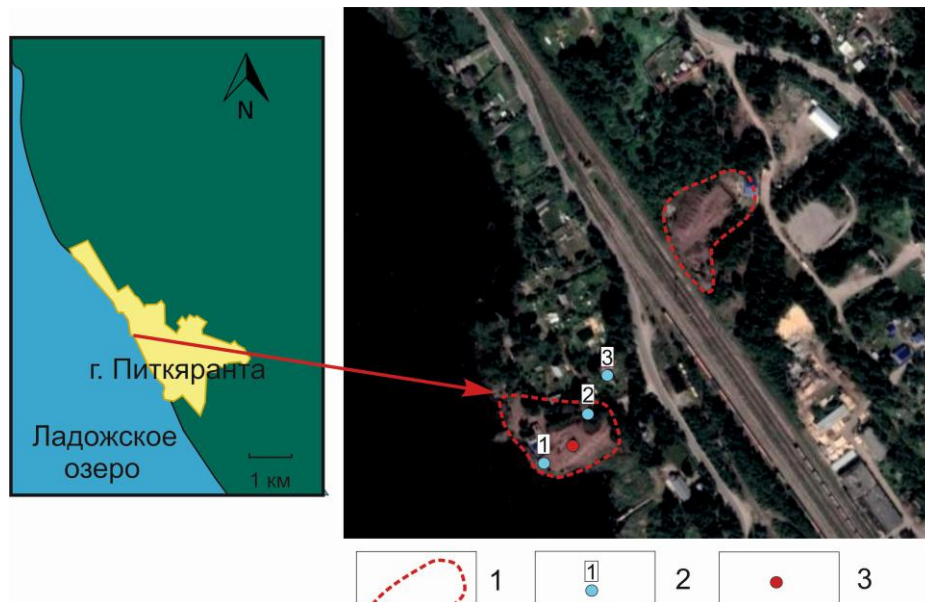


Рис. 1. Схема пробоотбора и расположение отвала Красная глина в г. Питкяранта

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО



Рис. 2. Образец Красной глины из техногенных отвалов г. Питкяранта (а) и развитие вторичных агрегатов гидрокарбонатов меди по скарнированным породам (б)

Методика исследований материала. Рыхлый материал пробы, а также различные размерные фракции были исследованы методом XRF (ИГЕМ РАН). Изучение фазового состава фракций их минералогических особенностей проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan, Mira 3 (ГЕОХИ РАН). Для исследований с помощью СЭМ было изготовлено два препарата: 1 – для изучения внешней морфологии зерен, путём насыпания различных фракций материала на углеродный скотч, 2 – для изучения внутренней морфологии зерен, путём пропитывания различных фракций материала эпоксидной смолой и последующим вскрытием внутреннего строения зёрен при помощи полировки.

Методика определения химического состава природных вод. При пробоотборе на месте отбора определены показатели pH и Eh (PH-200, ORP-200, HM Digital соответственно), электропроводность (HM Digital), температура воды, а также измерено содержание растворенного кислорода (WaterLiner WDO-64) и CO₂ (титрования). Пробы для элементного анализа и ионной хроматографии (ИХ) на точке отбора воды фильтровали через полиэфирсульфоновые мембраны с размером пор 0,45 мкм в аналитически чистые для масс-спектрального анализа полипропиленовые пробирки объемом 15 мл. Для анализа компонентов карбонатной системы пробы отобраны в бутылки объемом 500 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой. Содержания основных ионов измерены методом ИХ на приборе ICS-6000-AnCat-AS. Содержания макроэлементов определяли методом ICP-AES с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific), содержания микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific). Элементный анализ и ИХ проведены в ГЕОХИ РАН. Компоненты карбонатного равновесия (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) определялись методом потенциометрического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт) по методике ГОСТ 31957-2012.

Проведение эксперимента. Пробоподготовка образцов перед проведением эксперимента проходила путем естественной просушки на воздухе в лабораторной комнате и дальнейшем просушиванием в сушильном шкафу 2В-151, при температуре 105 °С. После просушки образцы тщательно перемешивались и квартовались. В качестве жидкой фазы в эксперименте использована насыщенная по CO₂ бидистиллированная вода (pH 7.4). Согласно методике [1] было выбрано соотношение порода/вода 0.5. Опыт проводился в пластиковых пробирках объемом 50 мл. В пробирку наливалась вода (20 мл) и засыпалась вещество отвалов (10 г). Пробирки закрывались пробками и выдерживались при комнатной температуре (22-24 °С) заданное время: 1, 2, 4, 8, 12 и 16 суток. Отделение воды от породы после опытов производилось путем естественного отстаивания осадка и дальнейшего фильтрования раствора. Для фильтрации воды от пород из отвалов использовался фильтрационный трехкомпонентный шприц с индивидуальными одноразовыми мембранными насадками (размер пор 0.45 мкм). После фильтрации вода была собрана в пробирки типа фалькон 15 мл с подкислением осч HNO₃ в объеме 0.45 мл для дальнейшего анализа на ICP-AES.

Результаты.

Минералогия. Отобранный рыхлый материал техногенного отвала представлен грубыми обломками первичных минералов разрабатывавшихся руд, силикатных минералов и минералов группы оксидов: кварц, калиевый полевой шпат, везувиан, хлорит, актинолит, минералы группы пироксена: диопсид и ряда диопсид-геденбергит, гранат андрадит-гроссулярового ряда с примесью Sn до 1 мас%, амфиболы: актинолит и гастингсит-чермакитового ряда, а также: алланит, циркон, касситерит, шеелит, стокезит (?). Состав обломков первичных минералов разных фракций идентичен.

Также в материале развиваются новообразованные минералы: гематит, гидроокислы железа (гётит-лимонит), гипс, барит (?), глинистые минералы и минералы группы тунгстита. Новообразованные минералы присутствуют во всех фракциях, однако, наибольшая их концентрация приходится на самую мелкую фракцию (менее 0.1 мм).

В материале техногенного отвала сульфидов не обнаружено. Однако на следы сульфидов в первоначальном составе материала отвалов указывает наличие новообразованных сульфатов, а также присутствие Zn и Cu в новообразованных гидротированных оксидах Fe и минералах группы тунгстита (вероятно, за счёт шеелита). Под знаком вопроса – предположение, так как размеры выделений не позволяют однозначно идентифицировать минеральную фазу.

Макрокомпонентный состав природных вод урбанизированных территорий.

Исследованные нами природные воды холодные (12-15 °С), имеют различные значения минерализации и pH (табл. 1). Так в пробе из колодца (точка 3), вода солоноватая, с минерализацией более 1 мг/дм³ и pH 7,03. Вода из лужи, после дождя, (точка 2) пресная, слабощелочная (pH 7,63), в пробе из закопушки (точка 1) вода пресная, нейтральная (pH 7). В катионном составе во всех изученных водах доминирует кальций. В анионном составе наблюдается большее разнообразие: вода, отобранная из лужи, является сульфатной, из закопушки – сульфатно-гидрокарбонатной, из колодца –

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

гидрокарбонатно-сульфатной магниево-кальциевой. Название дано от меньшего к большему, в него включены ионы с содержанием не менее 25 мг-экв/дм³.

Таблица 1

Химический состав вод техногенных отвалов Красная Глинка г. Питкяранты

| Образец | pH, ед. | Минерализация, мг/дм ³ | Катионы, мг/дм ³ | | | | Анионы мг/дм ³ | | |
|---------|---------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| 1 | 7 | 317 | 81.47 | 5.7 | 8.24 | 3.38 | 148.8 | 6.85 | 106.14 |
| 2 | 7.63 | 346 | 98.34 | 2.93 | 3.3 | 4.09 | 51.2 | 1.54 | 197.29 |
| 3 | 7.03 | 1228 | 263.15 | 48.97 | 48.58 | 11.51 | 322.1 | 126 | 527.66 |

Результаты эксперимента и сравнение его результатов с природными наблюдениями.

Полученные в ходе эксперимента данные показывают быстрое насыщение воды по основным макроэлементам, наблюдается повышенное содержание серы. По микроэлементам идет увеличение концентрации, что говорит о постепенном растворении вторичных минералов и переход элементов в раствор. Данные по эксперименту были сопоставлены с результатами анализа природных вод. Наблюдается повышенное содержание главных макроэлементов в пробе 3, отобранной из колодца, на прилегающей территории приусадебного участка (рис.1). Такое поведение основных катионов, по всей видимости связано с жизнедеятельностью человека, возможен дополнительный привнос посредством механического искусственного воздействия (использование колодца в агропромышленных целях). Повышенное содержание серы и кальция связаны с растворением скарированных пород (вторичных сульфидных минералов и карбонатов).

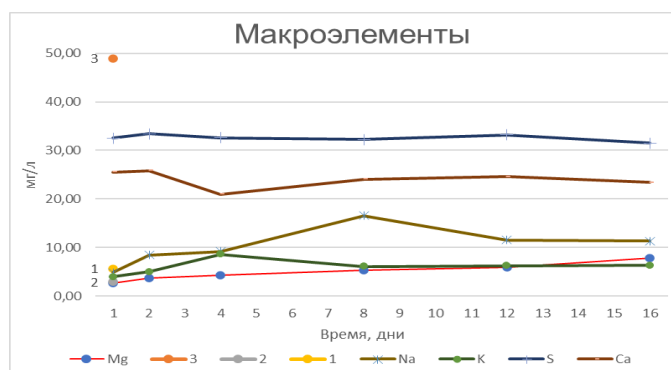


Рис. 3. Поведение макроэлементов в ходе эксперимента с нанесением данных по содержанию Mg в природных водах. Прим.: для содержаний S введен коэффициент (*0,00001) для наглядности полученных результатов, 1, 2, 3 – содержание Mg в пробах

Содержание микроэлементов в природных водах и эксперименте близки между собой и проявляют общее поведение в воде (рис. 4). Повышение содержания микроэлементов в ходе эксперимента связано с процессами растворения вторичных минералов, образовавшихся в процессе складирования техногенных отвалов из отходов химических предприятий и металлургических комбинатов, а также из-за использования сельскохозяйственные удобрения (например, Mn), которые затем попадают в воду. Содержания всех рассмотренных элементов превышают значения геохимического фона.

Таблица 2

Сравнение содержаний химических с фоновыми значениями

| Элемент | Средн. геом., [6] | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 |
|--------------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ba, мкг/л | 5.4 | 70.8 | 27.2 | 54.2 | 7.613 | 7.926 | 8.81 | 8.752 | 8.434 | 8.044 |
| Cd, мкг/л | 0.011 | 14.1 | 0.8 | 9.1 | 14.3 | 20.89 | 24.67 | 31.09 | 35.49 | 44.76 |
| Co, мкг/л | 0.025 | 2.5 | 0.3 | 7.7 | 1.543 | 2.47 | 4.664 | 3.604 | 4.423 | 5.878 |
| Cu, мкг/л | 0.525 | 379 | 87 | 17 | 6386 | 9586 | 12967 | 11566 | 13013 | 17272 |
| Sr, мкг/л | 14.7 | 120 | 79 | 151 | 383.1 | 445.38 | 449.73 | 524.6 | 566.53 | 614.74 |
| SO ₄ ²⁻ , мг/л | 2.23 | 106.14 | 197.29 | 527.66 | 1950.29 | 2006.96 | 1316.68 | 1935.01 | 1993.17 | 1888.59 |
| Ca *, мг/л | 2.32 | 67.5 | 81.8 | 210 | 510 | 516 | 420 | 482 | 492 | 469 |
| Ca *, мг/л | 2.32 | 67.5 | 81.8 | 210 | 510 | 516 | 420 | 482 | 492 | 469 |
| Na*, мг/л | 1.04 | 7.9 | 3.2 | 50.8 | 4.89 | 8.48 | 9.2 | 16.55 | 11.54 | 11.33 |
| K*, мг/л | 0.344 | 3.2 | 3.8 | 12.5 | 4.01 | 5.01 | 8.6 | 6.1 | 6.25 | 6.32 |
| Mg*, мг/л | 0.766 | 6.2 | 3.3 | 46 | 2.63 | 3.79 | 4.39 | 5.33 | 5.97 | 7.81 |

*Содержание элементов откорректировано за счет влияния моря

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

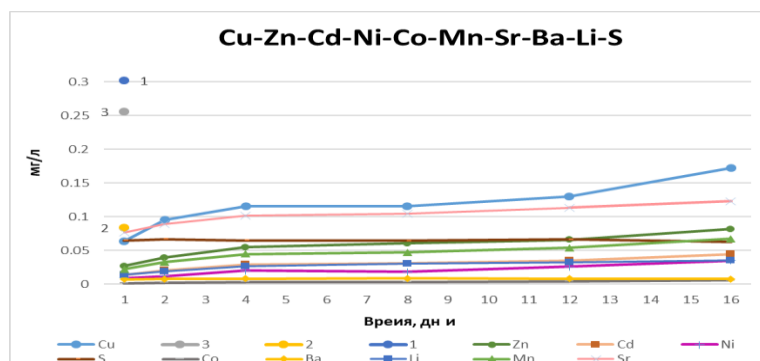


Рис. 4. Поведение микроэлементов в ходе эксперимента с нанесением данных по содержанию Mn в природных водах. Прим.: для содержаний Mn и Sr введен коэффициент (*0,2) для наглядности полученных результатов, 1, 2, 3 – содержание Mn в пробах

Выводы

В данной работе проведено исследование химического состава природных вод района техногенного отвала Красная глина, приведены первые данные, полученные в ходе эксперимента по выщелачиванию химических элементов из материала отвала дистиллированной водой. Полученные данные показывают влияние техногенных отвалов на окружающую среду, как на эколого-геохимическую систему прибрежной территории г. Питкяранта (Республика Карелия).

Проведенные исследования продемонстрировали многократное превышение содержания всех рассмотренных элементов по сравнению с геохимическим фоном (табл. 2). Результаты эксперимента позволяют провести предварительную оценку скорости и масштабов выщелачивания потенциально токсичных химических элементов из материала отвала. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что несмотря на длительный срок экспозиции отвала, он является источником поступления загрязнителей в природные воды района, что вероятно оказывает негативное влияние на экосистему изучаемого района.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 22-77-10011.

Авторы благодарят А.С. Торопова за помощь в проведении пробоотбора и лабораторные исследования, Д.Н. Дозадкина за определение микроэлементного состава природных вод методом ICP-MS, К.А. Лоренца за помощь в проведении СЭМ.

Литература

1. Алексеев В.А., Кочнова Л.Н., Бычкова Я.Н., Кригман Л.В. экспериментальное исследование -извлечения нормируемых элементов водой из загрязненных пород // Геохимия, 2011, № 12, с. 1317-1342.
2. Palmunen M. K. Pitkäranta: vv. 1934-1938 suoritettujen vuoritekniillisten tutkimustenvalossa. Geologinen toimikunta. Geoteknillisiä julkaisuja. 1939. No 44. 154 p.
3. Podlipskiy I.I., Dubrova S.V., Zelenkovskiy P.S., Lebedev S.V., Izosimova O.S., Chernova E.N., Nesterov E.M. and Egorov P.I. Geoecological zoning of modern geological objects composed of technogenic soils. Distribution of Zn, Cu, Pb, Fe, Hg and As in technogenic dispersed soils and bottom sediments // 2020 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 579 012016 DOI 10.1088/1755-1315/579/1/012016.
4. Trüstedt O. Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Helsingfors, Frenckellska tryckeriaktiebolaget. Bulletin de la commission géologique de Finlande. 1907. No 19. 333 s.
5. "Водный кодекс Российской Федерации" от 03.06.2006 N 74-ФЗ (ред. от 03.04.2023). – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
6. Государственная геологическая карта российской федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист R-(35), 36 – Мурманск. Объяснительная записка. Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007, 281 с. +3 вкл.
7. Приказ Ростехнадзора (<https://rulaws.ru/acts/Prikaz-Rostehnadzora-ot-15.12.2020-N-537/>) от 15.12.2020 п 537 "Об утверждении требований к подготовке, содержанию и оформлению планов и схем развития горных работ и формы заявления о согласовании планов и (или) схем развития горных работ"- Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ ОСНОВНЫХ ПОРОД ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ CO₂(ГАЗ)

Гаськова О.Л.¹, Шварцева О.С.¹, Гаськов Д.И.¹, Вагнер С.Э.², Нуриев Д.Р.²

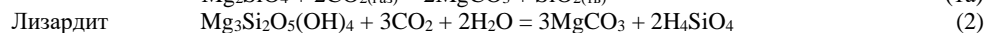
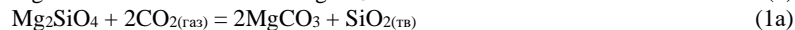
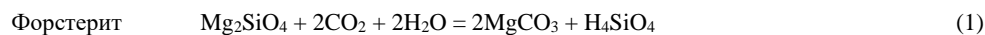
¹Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

²ПАО «ГМК «Норильский никель»

Улавливание и хранение углекислого газа играет фундаментальную роль в достижении целей ограничения антропогенного потепления климата. Продуктивная секвестрация CO₂(газ) может быть достигнута путем карбонизации минералов при его закачке в резервуары химически активных горных пород (*in situ*) или потреблением веществом

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

хвостохранилищ отходов горнодобывающей и алмазной промышленности (*ex situ*). Самыми перспективными для этих целей являются Ca,Mg-силикаты основных и ультраосновных пород, например, форстерит (1) или серпентин (2) [Bullok et al., 2021]:



Углеродная минерализация с использованием промышленных реакторов для карбонизации минерального сырья была впервые предложена [Seifritz, 1990] и экспериментально изучена в Лос-Аламосской национальной лаборатории LANL [Lackner et al., 1995]. В настоящее время усилия исследователей сосредоточены на способах увеличения эффективности карбонизации пород за максимально более короткое время (Enhanced Weathering).

В представленной работе проанализированы перспективы развития технологии карбонизации ряда минералов с точки зрения равновесной термодинамики протекающих процессов «вода-порода-CO_{2(газ)}» при разных условиях среды. Опыт применен для оценки потенциала пород хвостохранилища ПАО «ГМК «Норильский Никель». Охрана окружающей среды является одним из основных приоритетов развития этого предприятия, ведь потепление в Арктике происходит в 2-3 раза быстрее, чем в среднем на планете.

Объект исследования и методы

Площадь хвостохранилища более семи квадратных километров, глубина до двадцати метров. После окончательного ввода в эксплуатацию второй очереди, в хранилище поместится до 230 миллионов тонн хвостов, которые поступают в виде пульпы по трубопроводам. Чтобы заполнить его, потребуется минимум 25 лет (<https://ria.ru/20200619/1573133381.html>).

Компания Норникель провела апробирование осенью 2022 года. Определение минерального и химического состава образцов выполнено в лабораториях ИГМ СО РАН (Новосибирск) методами сканирующей электронной микроскопии, количественного рентгенофазового-, рентгенофлуоресцентного анализов, ИК-спектроскопии и масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Термодинамическое моделирование равновесных процессов не позволяет учесть скорости реакций, однако расчеты необходимы для учета многофакторной зависимости процессов типа (1-2) от T, P, pH, активности компонентов растворов и газов, соотношения вода-порода. Для физико-химического моделирования использовался пакет программ МГУ «НCh» [Шваров, 2008] и встроенная БД «UNITHERM». Гетерогенная система включала 13 химических элементов H-O-Al-Si-C-K-Na-Ca-Mg-Fe-Cl-S-P (независимых компонентов). Составы системы (Input-файлы) задавались с использованием стехиометрического состава отдельных минералов пород, или общего минерального состава хвостов (табл. 1).

Результаты

Во многих работах предлагается способ оценки потенциала карбонизации ($E_{\text{пот}}$) минералов и пород. Например, [Bullok et al., 2021] считают целесообразным учитывать количество активных оксидов (wt%) CaO, MgO, SO₃, P₂O₅, MnO, Na₂O, K₂O и их молярные отношения с CO₂. Тогда $E_{\text{пот}}$ в порядке убывания вплоть до нулевого фаялита таков: брусит > форстерит > серпентин лизардит > апатит >> альбит, мусковит, фаялит. Power et al. [2013] рассчитали, сколько тонн минерала потребуется, чтобы изолировать 1 тонну CO₂ в виде магнетита: 1.33 брусита, 1.6 форстерита, 2.46 диопсида CaMgSi₂O₆. Sanna et al. [2014] предложили такой показатель как $E_{\text{CO}_2\%}$, т.е. эффективность реакции, или % стехиометрического превращения двухвалентных катионов Ca, Fe и Mg силикатного минерала в карбонат. Например, из серпентинов Mg₃Si₂O₅(OH)₄ у пластинчатого антигорита он равен 92%, у серпентиноподобного лизардита только 40 %. Если взять оливины, то форстерит Mg₂SiO₄ имеет показатель 81%, а фаялит Fe₂SiO₄ только 66%, но не 0 % (см. выше). У плагиоклаза анортита этот показатель всего 9%.

Ниже при обсуждении результатов расчетов Норникель совместно с ИГМ СО РАН оперировали молями прореагировавших силикатов или оксидов и получившихся карбонатов, соответственно реакциям типа (1, 2). В случае карбонизации вещества хвостохранилища, удобнее будет использовать в исходном файле граммы минералов, согласно процентному составу по результатам рентгенофазового анализа. В таблице 1 показан минеральный состав одного из образцов хвостохранилища.

Таблица 1

Минеральный состав образца пустой породы с поверхности хвостохранилища

| Образец | Минеральный состав | |
|---------------|---|---|
| | Подвергаются карбонизации, % | Инертные к воздействию CO ₂ , % |
| Пустая порода | Серпентин 2-3, пироксен 5-7, магнетит 3-5, биотит 3-5, плагиоклаз 2-3, следы амфибола | Пирротин 25-30, хлорит 10-15, рентгеноаморфная фаза 5-10, гипс 5-7, доломит-анкерит 2-3, кварц 1-2, кальцит 1-2, сфен, возможно смектит |

Прежде всего рассмотрим «природную карбонизацию» индивидуальных силикатов из Табл. 1 при 10-25°C и атмосферном парциальном давлении $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм при взаимодействии с 1 кг воды. Первая температура выбрана как референсная потому, что растворимость углекислого газа заметно повышается зимой. В пояснении к Табл. 2 даны формулы исходных минералов, поскольку в каждой БД они могут несколько отличаться из-за учета изоморфных примесей. Задавая по 1 молю каждого минерала можно видеть, что, действительно, понижение температуры играет положительную роль, сказываясь на карбонизации сложных силикатов, таких как серпентин, амфибол и флогопит, не влияя на превращение диопсида и анортита. Дополнительные расчеты (не показаны) свидетельствуют, что аналогичный эффект имеет небольшое повышение p_{CO_2} до $10^{-3.0}$ атм.

**СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО**

Таблица 2

Результат расчета карбонизации отдельных минералов при $p\text{CO}_2(\text{газ}) 10^{-3.5}$ атм

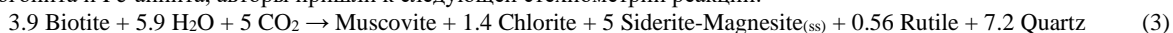
| Исх. минерал | t°C, 10 | г-моль | t°C, 25 | г-моль |
|----------------------|----------|--------|-----------|--------|
| Серпентин (CrI) | кварц | 2 | кварц | следы |
| | магнезит | 3 | серпентин | 1 |
| Диопсид (Px) | кварц | 2 | кварц | 2 |
| | доломит | 1 | доломит | 1 |
| Антофиллит (Amph) | кварц | 8 | кварц | 3,3 |
| | магнезит | 7 | серпентин | 2,3 |
| Флогопит (Phl) | кварц | 2.17 | флогопит | 0.7 |
| | магнезит | 1.5 | кварц | 0.34 |
| | хлорит | 0.33 | серпентин | 0.15 |
| | | | хлорит | 0.1 |
| Анортит (An) | кальцит | 1 | гиббсит | следы |
| | каолинит | 1 | кальцит | 1 |
| | | | каолинит | 1 |

CrI – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Px – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; Amph – $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; Phl – $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; An – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Ключевой момент при обсуждении эффективности карбонизации того или иного силиката – это разграничить условия, где процесс идет без/с образованием *дополнительных* вторичных фаз при том, что конгруэнтного растворения в нейтральных растворах ожидать вообще не приходится. При 10°C (pH 8.3) схема карбонизации серпентина, Ca, Mg-пироксена диопсида и Mg-амфибола антофиллита соответствует реакциям типа (1, 2), а потому мольное количество образованного карбоната соответствует стехиометрическим единицам Ca или Mg в формуле исходного силиката. В этом идеальном случае никаких сложных формульных пересчетов не требуется, соответственно мольным долям (третья колонка табл. 2) получаем: антофиллит > серпентин > диопсид. Флогопит не эффективен, т.к. идет образование хлорита, а вместо анортита наряду с кальцитом образуется 1 г-моль каолинита. При 25°C единственным “полезным минералом” является пироксен диопсид. Более того, скорость его растворения на несколько порядков выше, чем антофиллита [Brantley, Chen, 1995]. Представление о скорости растворения антофиллита могут дать экспериментальные данные [Rozalen et al., 2004]. Авторами проведены кратковременные (30–35 дней) эксперименты при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в интервале pH 1–13.5 в реакторах периодического действия и условиях далеких от равновесных; приближение к равновесию оценивалось по состоянию насыщенности растворов (индексам насыщения). В частности, при pH 8.3 скорость равна $\log R_{\text{Si}} = -11.61$ моль/г-сек, а концентрация Mg составляет около 30 мкмоль/л. При более высоких pH начинается карбонизация и насыщение растворов по отношению к серпентину (CrI). Наши модельные расчеты находятся в соответствии с экспериментами [Rozalen et al., 2004].

Согласно термодинамическим расчетам, серпентин чрезвычайно устойчив при 25°C, в том числе замещая флогопит и антофиллит со сбросом избыточного кремния в виде кварца (табл. 1). Как известно, процессы серпентинизации ультраосновных пород проявлены широко и сводятся к гидратации оливинов и пироксенов. В работе [Велинский и др., 2004] на базе результатов физико-химического моделирования (ПК Селектор) установлено, что массовая серпентинизация при воздействии морской воды на перидотит осуществляется в пределах 25–100°C с образованием устойчивого парагенезиса серпентин + магнетит + эпидот ± хлорит, иллит, гипс, кальцит. Содержание минералов определяется температурой и соотношением вода-порода. Цитированные выше работы подтверждают возможность фиксации за приемлемый срок реакций разложения сложных силикатов при нормальных температурах.

Pearce et al. [2005], с использованием также программного комплекса “HCh”, моделировали отложение золота, которое связано с карбонизацией биотита на низкотемпературной стадии процесса. Биотит рассматривался как твердый раствор флогопита и Fe-аннита, авторы пришли к следующей стехиометрии реакции:



Таким образом, этот процесс действительно имеет место, он идет с преимущественным выносом калия и образованием твердых растворов (ss) карбонатов.

Существенным отличием будет обладать термодинамическая модель карбонизации породы Норникеля, поскольку в ней присутствуют сульфиды, а именно 25–30 % пирротина Fe_{1-x}S . Нужно понимать, что рассматриваемая система резко неравновесна, т.к. все темноцветные минералы образовались на глубине и были эксгумированы на дневную поверхность. Также совместное присутствие гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пирротина говорит лишь о незавершенности процесса окисления, что подтверждается и отсутствием гетита/гематита (4). Визуальные изменения вещества на глубину на сегодняшний день незначительны.



Расчет организован так, что исходный состав вещества взят *без карбонатов*, 100 грамм его реагирует с 1 кг воды при разном парциальном давлении $p\text{CO}_2$ ($10^{-3.5}$ атм и $10^{-2.3}$ атм) в предположении, что углекислый газ может скапливаться в глубине разреза.

Чтобы сохранить пирротин в ассоциации, требуются очень низкие концентрации кислорода, которые задавались 10^{-78} атм. Предохраняя пирротин от окисления и образования сульфатной серы в растворе, мы получаем щелочной pH (9.5 – 9.3) в зависимости от $p\text{CO}_2$. Модельными расчетами удалось продемонстрировать, что при высоких pH карбонизация идет и при 25°C, количество кальцита при атмосферном $p\text{CO}_2 10^{-3.5}$ атм достигает 10.5 мол.%. Равновесная ассоциация после взаимодействия с водой и углекислым газом становится более простой по составу, в ней нет плагиоклаза, пироксена, хлорит более железистый $\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Слюда флогопит, подобно реакции (3), переходит в мусковит.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица 3

Результат расчета карбонизации вещества хвостохранилища при разных $pCO_2(\text{газ})$

| Исходные фазы, грамм | грамм | Равновесные фазы. мол% | | |
|---------------------------|-------|-------------------------------------|--------------|--------------|
| | | | | |
| Пирротин | 35 | CO _{2(газ)} | -3.5 | -3.0 |
| Хлорит | 16 | Еh | -0.42 | -0.40 |
| Магнетит | 5 | pH | 9.5 | 9.3 |
| Са-монтмориллонит | 5 | Пирротин | 38.12 | 38.14 |
| Кварц | 3 | Кварц | 11.55 | 11.63 |
| Диопсид (Px) | 8 | Кальцит | 10.53 | 10.50 |
| Анортит (An) | 7 | Mg-хлорит | 29.41 | 29.42 |
| Альбит (Ab) | 1 | Fe-хлорит | 0.87 | 1.06 |
| Гипс | 7 | Амфибол | 1.78 | 1.78 |
| Сфен CaTiSiO ₅ | 3 | Сфен | 3.0 | 3.0 |
| Fe-тремолит (Amph) | 0.5 | Аннит | 2.9 | 2.9 |
| Антофиллит (Amph) | 0.5 | Мусковит | 1.87 | 1.77 |
| Серпентин (CrI) | 1.5 | Количество Са и Mg в тв. фазе, моль | | |
| Серпентин (Atg) | 1.5 | Ca _{tot} | 0.12 | 0.12 |
| Флогопит | 5 | Mg _{tot} | 0.24 | 0.24 |

По сравнению с исходной, в равновесной ассоциации резко возросло количество кварца и в два раза хлорита. За счет того, что вода требуется на гидратацию силикатов, повышается ионная сила растворов; низкий редокс-потенциал вызывает переход углекислого газа в метан и восстановление сульфатной серы гипса до сульфидной. Таким образом, рассчитанная эффективность карбонизации породы при выбранных параметрах составила условно около 10 %.

Была построена термодинамическая модель дальнейшего развития процесса при возрастании степени прохождения реакций окисления, т.е. пошагового увеличения парциального давления O_{2(газ)} от 10⁻⁷⁸ до 10⁻⁵⁰ атм. Пирит появляется уже при pO_{2(газ)} 10⁻⁵⁰ атм (pH 8.3). Как только растворы становятся нейтральными за счет окисления сульфидной серы и появления сульфата (pH = 6.2), исчезает кальцит и осаждается гипс. Заканчивается процесс при pH 3.5, остаются устойчивыми кварц, гетит, гипс, каолинит и минерал россыпей сфен. Именно эти минералы присутствуют вместе с исходным пирротинным парагенезисом (табл. 1), пока за исключением гидроксидов Fe(III). Несмотря на большое число экспериментальных работ по минерализации разных типов пород, подобные процессы недостаточно исследованы для систем, содержащих сульфиды или H₂S_(газ) [Marieni et al., 2018]. Эксперименты подтверждают возможное образование вторичных минералов в таком порядке: карбонаты – пирит – сложные вторичные силикаты (эпидот, цеолиты, смектиты).

Заключение.

Главные задачи совместных научных и производственных исследований – это повышение конверсии (процент выхода конечного продукта) силикатов в карбонаты (1, 2). Для достижения максимальной эффективности карбонизации необходимыми условиями является определение оптимальных параметров, соотнесены потенциальные термодинамические равновесия и скорости химического выветривания разных групп минералов. Например, в [Nesbitt, Jambor, 1998] показано, что последние соотносятся в таком порядке: сульфиды → хлорит, биотит, мусковит, иллит → пироксены, амфиболы → полевые шпаты → кварц как 10:4:2:1:1. Логично предположить, что первыми начнут окисляться сульфиды. Поскольку в нашем случае преобладает пирротин, то небольшое производство кислоты (по сравнению с пиритом) будет стимулировать растворение первоначальных карбонатов, переход катионов Mg²⁺, Ca²⁺ и других за счет растворения всех минералов, а затем нейтрализацию растворов и переосаждение CaCO₃-MgCO₃ в определенных реакционных зонах. Немаловажно, что пирротин растворяется быстрее всех сульфидов, в частности в 20-100 раз быстрее, чем пирит [Nicholson, 1994].

Модельными расчетами удалось продемонстрировать, что при высоких значениях pH и низком редокс-потенциале уже при атмосферном pCO₂ эффективность карбонизации породы хвостохранилища может достигать около 10 %. Таким образом, результаты исследования подтверждают, что стратегия снижения уровня CO₂ за счет минерализации вещества хвостохранилищ подобного типа будет успешно реализована.

Литература

- Bullock, L.A. Global carbon dioxide removal potential of waste materials from metal and diamond mining [Text] / L.A. Bullock, R.H. James. J. Matter. P. Renforth. D.A.H. Teagle // Front. Clim. – 2021. – V.3. – # 694175.
- Seifritz, W. CO₂ disposal by means of silicates [Text] / W. Seifritz // Nature. – 1990. – V. 345. – P. 486.
- Lackner, K.S. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals [Text] / K.S. Lackner. C.H. Wendt. D.P. Butt. E.L. Joyce. D.H. Sharp // Energy. – 1995 – V. 20. – P. 1153-1170.
- Шваров, Ю.В. НСh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем. предоставляемые Windows [Текст] / Ю.В. Шваров // Геохимия. – 2008. – №8. – С. 898-903.
- Power, I.M. Carbon Mineralization: From Natural Analogues to Engineered Systems [Text] / I.M. Power. A.L. Harrison. G.M. Dipple. S.A. Wilson. P.B. Kelemen. M. Hitch. G. Southam // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – V. 77(1). – P. 305–360.
- Sanna, A. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂ [Text] / A. Sanna. M. Uibu. G. Caramanna. P. Kuusik, M.M. Maroto-Valer // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43 (23). – P. 8049-8080.
- Brantley, S.L. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles [Text] / S.L. Brantley. Y. Chen // Reviews in Mineralogy. – 1995. – V. 31. – P. 119–172.
- Rozalen, M. Dissolution study of tremolite and anthophyllite: pH effect on the reaction kinetics [Text] / M. Rozalen. M.E. Ramos. F. Gervilla. T. Kerestedjian. S. Fiore. F.J. Huertas // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 49. – P 46–56.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

9. Велинский, В.В. Физико-химическое моделирование процесса серпентинизации и роль океанических серпентинитов в гидротермальном рудообразовании [Текст] / В.В. Велинский, Г.А. Третьяков, В.А. Симонов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – №1. – С. 57-62.
10. Pearce, M.A. Gold deposition caused by carbonation of biotite during late-stage fluid flow [Text] / M.A. Pearce, A.J.R. White, L.A. Fisher, R.M. Hough, J.S. Cleverley // Lithos. – 2015. – V. 239. – P. 114–127.
11. Marienia, C. Towards 'green' geothermal energy: Co-mineralization of carbon and sulfur in geothermal reservoirs [Text] / C. Marienia, J. Pfißkyra, E.S. Aradóttir, I. Gunnarsson, A. Stefánsson // Int. J. Greenhouse Gas Control. – 2018. – V. 77. – P. 96–105.

ПЕРВЫЙ ОПЫТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ (ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС PHREEQC) В ГИДРОГЕОХИМИИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ

Ершов В.В.

Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск, Россия

Грязевулканические воды являются интересной и в то же время слабо изученной частью подземной гидросферы. Грязевулканические очаги приурочены к осадочным бассейнам с мощными глинистыми толщами, которые, вероятно, являются коллекторами грязевулканических вод. Глины обладают достаточно высокой пористостью, но низкой проницаемостью, поэтому движение грязевулканических вод к земной поверхности обусловлено в основном наличием тектонических разломов и происходит достаточно медленно. Следовательно, грязевулканические воды можно отнести к зонам замедленного и весьма замедленного обмена, для которых характерно длительное время взаимодействия вода–порода. Одной из движущих сил грязевого вулканизма являются подземные газы, которые в большом количестве генерируются/аккумулируются в грязевулканических очагах и частично растворяются в воде. Эти и другие процессы (катагенетические преобразования глинистых минералов, сорбция-десорбция и пр.) оказывают непосредственное влияние на формирование химического состава грязевулканических вод и требуют экспериментальных и теоретических исследований. Причем в перспективе необходимо разграничить вклад каждого отдельного фактора, учитывая, что грязевые вулканы являются природным аналогом буровой скважины и соответственно гидрогеохимические показатели могут источником информации о состоянии земных недр.

Число натуральных гидрогеохимических исследований значительно выросло за последние два десятилетия, что сделало возможным проводить разного рода обобщения. В частности, в работе [4] выполнены систематизация и анализ данных о химическом составе вод 175 наземных грязевых вулканов мира (в общей сложности около 400 проб), установлены корреляционные связи между гидрогеохимическими показателями, а также перечислены процессы, формирующие химический состав грязевулканических вод. Между тем отсутствуют работы по термодинамическому моделированию гидрогеохимических процессов в грязевых вулканах. При этом моделирование повсеместно и успешно применяется для разных типов подземных вод, способствуя более глубокой интерпретации и пониманию уже полученных фактических данных, количественной оценке, а также прогнозу новых гидрогеохимических явлений. В данной работе предпринята первая попытка использования термодинамического моделирования для грязевулканических вод. Для расчетов использовался программный комплекс PHREEQC [6].

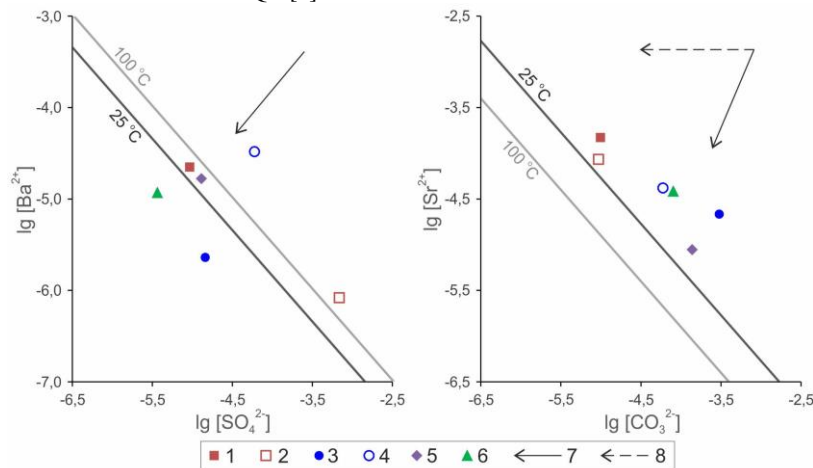


Рис. 1. Равновесия грязевулканических вод с баритом (слева) и стронцианитом (справа) при температуре 25 и 100 °С: 1, 2 – Азербайджан; 3 – Керченский п-ов; 4 – Таманский п-ов; 5 – Сахалин; 6 – Тринидад; 7 – направление смещения фигуративных точек при повышении температуры водного раствора; 8 – направление смещения фигуративных точек при добавлении в водный раствор CO_2

Подземные воды содержат практически все известные химические элементы, но в каждом конкретном случае их содержание разное. Во многом это зависит от растворимости минералов, составляющих водовмещающие породы, и температурных условий, в которых происходит циркуляция подземных вод. Грязевулканическая брекчия содержит большое количество разных минералов [1]. В качестве основных, т.е. содержащихся в брекчии в достаточно больших количествах, выделим кварц, глинистые минералы (иллит, смектит, каолинит), карбонаты (кальцит, доломит, сидерит), плагиоклазы, полевые шпаты, сульфаты. Рассчитывая соответствующие индексы насыщения, можно сделать вывод

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

о насыщенности или ненасыщенности водного раствора относительно какого-либо минерала. Другими словами, мы можем понять склонны ли грязевулканические воды растворять или осаждать той или иной конкретный минерал. Значение индекса насыщения отрицательно, когда минерал может быть растворен, положительно, когда он может быть осажден, и равно нулю, когда вода и минерал находятся в химическом равновесии. Чтобы понять общие тенденции, мы использовали здесь для подобных расчетов несколько грязевых вулканов, расположенных в разных грязевулканических провинциях: Азербайджане, Керченском п-ове, Таманском п-ове, Сахалине, Тринидаде.

В большинстве случаев грязевулканические воды перенасыщены по отношению к карбонатным минералам (кальцит, стронцианит, доломит), а иногда и к некоторым сульфатным минералам (барит). Фигуративные точки на диаграмме активностей соответствующих ионов располагаются выше линии насыщения при 25 °С (рис. 1, 2). Грязевулканические очаги находятся на глубине нескольких километров, поэтому грязевулканические воды формируются при достаточно большой температуре, но впоследствии остывают при медленном подъеме на поверхность. Исходя из косвенных оценок пластовых температур для грязевулканических вод [7], в качестве верхней температурной границы можно взять 100 °С. Поскольку при такой температуре изменяется положение не только линии насыщения, но и фигуративных точек, то почти все исследуемые воды становятся ненасыщенными по бариту (рис. 1). Однако перенасыщенность грязевулканических вод по стронцианиту увеличивается при повышении температуры и привести их в равновесное состояние с этим минералом можно путем добавления CO_2 в водный раствор. Известно, что двумя основными компонентами грязевулканических газов являются CH_4 и CO_2 , причем их концентрации отрицательно коррелируют между собой [3]. При этом CO_2 обладает существенно большей растворимостью в воде по сравнению CH_4 и в значительной степени повышает агрессивность воды к горным породам. По мере подъема грязевулканических вод на земную поверхность происходит декомпрессия и растворенный CO_2 выделяется в свободную фазу. Добавляя при расчетах разное количество CO_2 в исследуемые воды, мы тем самым осуществим коррекцию на дегазацию и можем достигнуть равновесия с кальцитом, например, с кальцитом (рис. 2). Отметим, что количество добавленного CO_2 , необходимого для достижения равновесия с кальцитом, согласуется с содержанием CO_2 в газах вулканов из разных грязевулканических провинций. Отметим также, что коррекция на дегазацию CO_2 практически не оказывает влияние на равновесие с баритом.

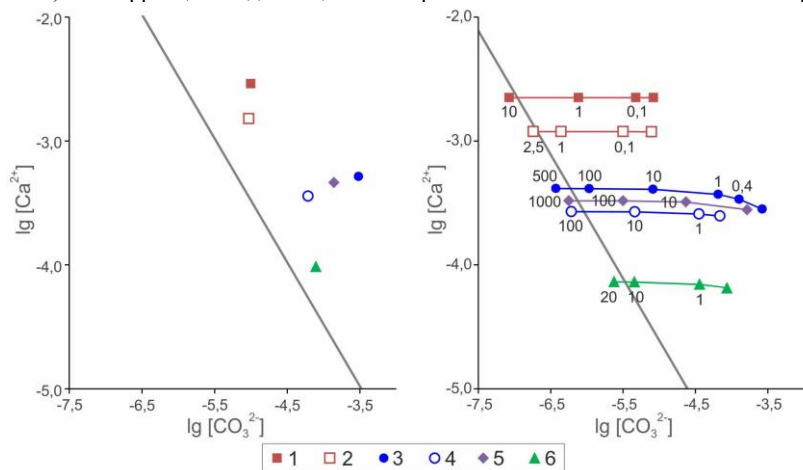


Рис. 2. Равновесия грязевулканических вод с кальцитом при температуре 25 °С (слева) и 100 °С (справа) при добавлении в водный раствор CO_2 , количество которого задается через парциальное давление $p\text{CO}_2$ (атм): 1-6 – аналогично условным обозначениям на рис. 1

Рассчитаны также индексы насыщения с другими подходящими для нас минералами из термодинамической базы данных программного комплекса PHREEQC: гипсом, целеститом, доломитом, витеритом, кварцем, хлоритом, иллитом, гиббситом, каолинитом, Са-монтмориллонитом, альбитом, анортитом, мусковитом, калиевым полевым шпатом. Степень насыщения исследуемых вод по отношению к большинству из этих минералов тоже будет зависеть от количества CO_2 , добавленного в водный раствор. При этом эта зависимость при разных температурах может иметь немонотонный характер. Индексы насыщения для алюмосиликатных минералов также сильно зависят от измеренной концентрации Al в грязевулканических водах. Эти воды имеют достаточно высокую минерализацию, а концентрация Al обычно очень мала. Растворенные в воде химические элементы и соединения, содержащиеся в значительных количествах, оказывают мешающее влияние при определении концентрации Al, что приводит к большой погрешности химического анализа для этого элемента. Во многих случаях концентрация Al в грязевулканических водах вообще не определяется (оказывается ниже предела обнаружения). Исходя из литературных данных, концентрация Al в водах грязевых вулканов мира варьирует в очень широком диапазоне – преимущественно от 1 до 500 мкг/л. Такая вариабельность навряд ли обусловлена только природной изменчивостью концентрации Al, вероятно, большую роль играет также погрешность измерения, которая в свою очередь может зависеть от лаборатории и метода химического анализа. При гидрогеохимическом мониторинге Южно-Сахалинского грязевого вулкана анализ содержания микроэлементов проводился одним и тем же методом и в одной и той же лаборатории. При этом опробование проводилось в основном для одних и тех же грифонов вулкана. И даже в этом случае концентрация Al имеет значения от 48 до 145 мкг/л, а для 65% проанализированных проб она считается ниже предела обнаружения. Наши расчеты показывают, что в диапазоне концентраций Al от 1 до 500 мкг/л индекс насыщения грязевулканических вод изменяется на несколько единиц. Например, для грязевого вулкана сопка Ольденбургского (Керченский п-ов) индекс насыщения относительно иллита изменяется от 0,4 до 6,6, относительно калиевого полевого

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

шпата – от 1,7 до 4,4 (при температуре 25 °С). Следовательно, погрешности химического анализа могут оказывать большое влияние на результаты термодинамического моделирования.

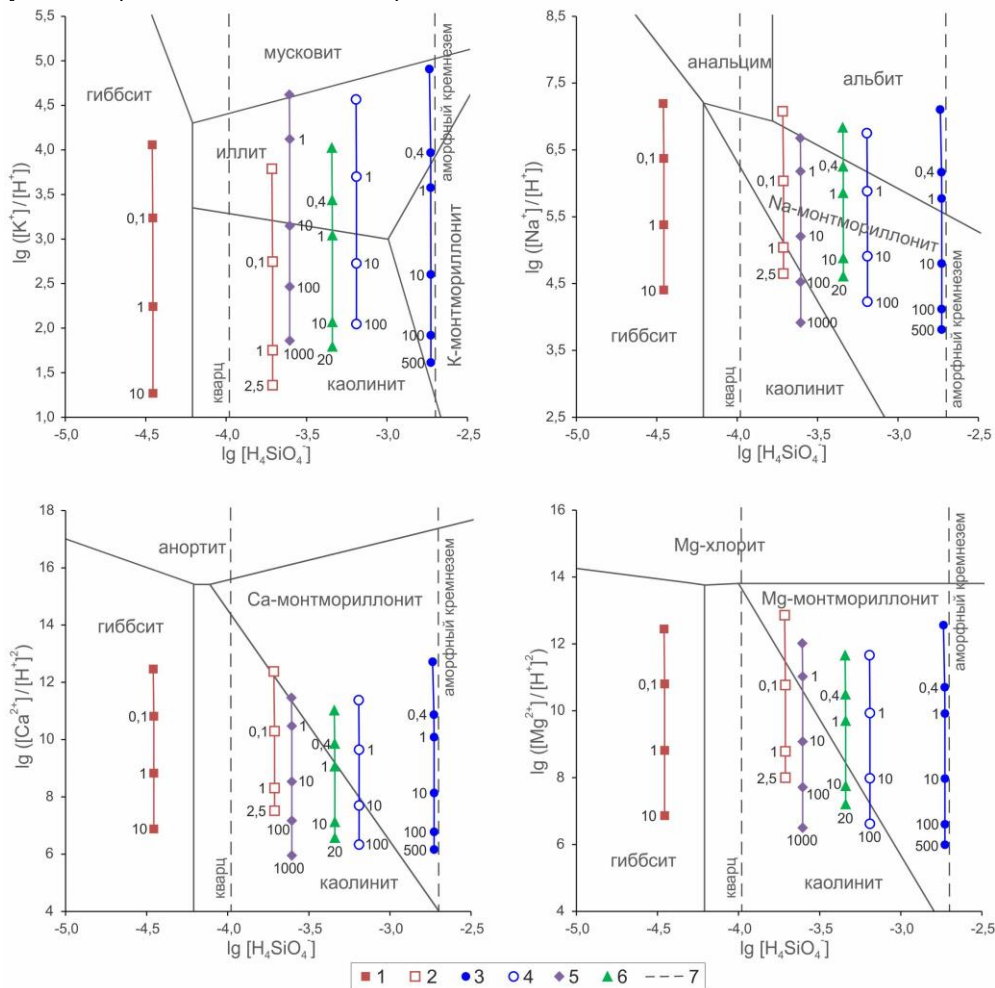


Рис. 3. Диаграммы равновесия грязевулканических вод с алюмосиликатными минералами (при температуре 25 °С) при добавлении в водный раствор CO₂, количество которого задается через парциальное давление pCO₂ (атм): 1-6 – аналогично условным обозначениям на рис. 1; 7 – линии насыщения вод кварцем и аморфным кремнеземом

Из-за всех описанных трудностей может быть целесообразным использование альтернативного подхода для описания реакций между минералами, который заключается в допущении, что Al целиком остается в твердых фазах [2]. В этом случае мы уже не оперируем осаждением-растворением какого-то одного выбранного минерала, а рассматриваем реакции между двумя минералами. При графической реализации этого подхода получаются диаграммы с полями, в пределах которых тот или иной минерал будет наиболее стабильным из всех минералов, рассмотренных при построении диаграммы. Диаграммы с подходящим для нас набором минералов заимствованы из работы [5]. Эти диаграммы были построены нами для грязевулканических вод с коррекцией на дегазацию CO₂, которая влияет на положение фигуративных точек (рис. 3). Видно, что при изменении парциального давления CO₂ фигуративные точки проходят через поля устойчивости разных минералов, стремясь в большинстве случаев в поле устойчивости каолинита. Поскольку дегазация происходит постепенно по мере подъема исследуемых вод, то следует ожидать, что в верхней и нижней частях подводящего канала грязевого вулкана будет происходить растворение-осаждение ожных минералов с соответствующим изменением химического состава грязевулканических вод.

По мере подъема грязевулканических вод изменяется также температура водного раствора, что тоже приводит к изменению индексов насыщения по отношению к рассматриваемым минералам. Анализируя зависимости индексов насыщения от температуры можно понять, как будут изменяться минеральные равновесия в канале грязевого вулкана. Можно также искать области одновременного равновесия нескольких минеральных фаз и попытаться тем самым оценить пластовую температуру, т.е. температуру грязевулканического очага. Этот подход реализуется в мультikomпонентных геотермометрах, где считается, что кластеризация индексов насыщения вблизи нуля происходит при пластовой температуре [8, 9]. При этом возможно внесение поправок на эффекты разбавления и/или смешения, а также добавление в водный раствор газов, которые могли выделиться из подземных вод при их миграции к земной поверхности. В качестве примера выполнены соответствующие расчеты для грязевого вулкана сопка Ольденбургского (Керченский п-ов) в диапазоне 25-100 °С и выделены области, где пересекаются линии температурной зависимости индексов насыщения для нескольких минералов (рис. 4). Видно, что оценка пластовой температуры имеет довольно большую неопределенность.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

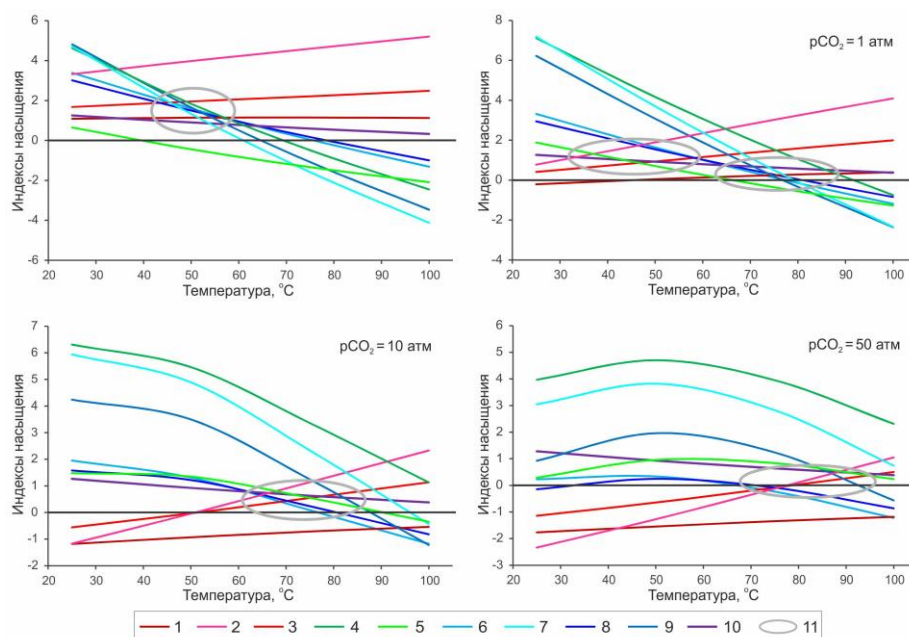


Рис. 4. Зависимость индекса насыщения грязевулканических вод (сопка Ольденбургского, Керченский п-ов) к различным минералам при измеренных значениях физико-химических показателей, а также при добавлении в водный раствор CO₂, количество которого задается через парциальное давление pCO₂ (1, 10 и 50 атм): 1 – стронцианит; 2 – доломит; 3 – кальцит; 4 – каолинит; 5 – гиббсит; 6 – калиевый полевоый шпат; 7 – Са-монтмориллонит; 8 – альбит; 9 – иллит; 10 – кварц; 11 – область, в которой для нескольких минералов наблюдаются близкие значения индексов насыщения

Таким образом, в процессе восходящего течения грязевулканических вод должна происходить трансформация их химического состава. Вдоль грязевулканического канала постепенно меняется температура и давление, из водного раствора выделяется CO₂, меняется pH разгружающихся вод. При этом возникает смещение химических равновесий в системе вода-порода. Происходит перераспределение химических элементов по разным минеральным фазам: одни минералы будут растворяться, а другие осаждаться. В частности, воды, изливаемые из грифонов грязевых вулканов перенасыщены по некоторым карбонатным и сульфатным минералам, которые должны осаждаться в верхней части грязевулканического канала. Как показали термодинамические расчеты, для выбранных объектов грязевулканические воды в пластовых условиях в основном равновесны с каолинитом. И в большинстве случаев они будут неравновесны с алюмосиликатными минералами водовмещающих пород (полевыми шпатами, плагиноклазами, мусковитом, иллитом, монтмориллонитами). Следовательно, исследуемые воды могут растворять эти минералы и обогащаться соответствующими химическими элементами, часть из которых по мере подъема грязевулканических вод будет уходить из раствора во вторичные отложения. В силу разного рода допущений и упрощений, лежащих в основе моделирования, полученные выводы носят предположительный характер, но мы считаем, что в них отражена значительная часть имеющихся в реальности закономерностей.

Литература

1. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью [Текст] / А. А. Якубов, Б. В. Григорьянц, Ад. А. Алиев и др. – Баку: Изд-во «Элм», 1980. – 167 с.
2. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод [Текст] / Дж. Драйвер. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
3. Ершов, В. В. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира [Текст] / В. В. Ершов, Д. Д. Бондаренко // Геозкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2020. – № 3. – С. 23-35.
4. Никитенко, О. А. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод [Текст] / О. А. Никитенко, В. В. Ершов // Геохимия. – 2021. – Т.66. – № 10. – С. 887–903.
5. Химический состав подземных вод режимных водопроявлений Петропавловского геодинамического полигона, Камчатка: типизация и эффекты сильных землетрясений [Текст] / Г. Н. Копылова, Н. В. Гусева, Ю. Г. Копылова, С. В. Болдина // Вулканология и сейсмология. – 2018 – № 4. – С. 43–62.
6. Appelo, C.A.J. Geochemistry, groundwater and pollution [Text] / C. A. J. Appelo, D. Postma. – Rotterdam: A.A. Balkema Publishers, 2005. – 649 p.
7. Kikvadze, O. E. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of theCaucasus region [Text] / O. E. Kikvadze, V. Yu. Lavrushin, B. G. Polyak // Frontiers of EarthScience. – 2020. – V. 14. – P. 738–757.
8. Reed, M. H. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution [Text] / M. H. Reed, N. F. Spycher // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – V. 48(7). – P. 1479–1492.
9. Spycher, N. Integrated multicomponent solute geothermometry [Text] / N. Spycher, L. Peiffer, E. L. Sonnenthal, G. Saldi, M. H. Reed, B. M. Kennedy // Geothermics. – 2014. – V. 51. – P. 113–123.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА МИГРАЦИЮ И ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ДРЕНАЖНЫХ ВОД НА МЕСТОРОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ

Малов А.И.¹, Сидкина Е.С.², Черкасова Е.В.³

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
им. Н.П. Лаверова УрО РАН, г. Архангельск, Россия

²Геологический институт РАН, Москва, Россия

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Разработка месторождений полезных ископаемых вызывает изменения, которые сопоставимы с природными экзогенными геологическими процессами, а на локальных площадях интенсивной горно-добычной деятельности преобладают над ними. Наиболее сильное влияние на окружающую среду оказывают открытые карьерные разработки полезных ископаемых, площадь которых постоянно растет. Горные разработки приводят к возникновению геохимических аномалий антропогенного происхождения, когда в горнопромышленных районах наблюдаются повышенные концентрации отдельных элементов и их соединений. Особенно рельефно они проявляются в поверхностных водах и донных отложениях водотоков и водоемов, в которые сбрасываются сточные воды горнорудных предприятий, добывающих уголь и железные руды. Не являются исключением и горно-добычные работы на месторождениях алмазов. Однако, ввиду значительно меньшего распространения таких месторождений в мире, научных публикаций по влиянию их на экологическое состояние водных ресурсов сравнительно немного. Вместе с тем, как показали наши исследования на месторождении алмазов имени Ломоносова на северо-западе России, для них характерны свои специфические особенности, связанные с минералогическим составом ультраосновных кимберлитовых пород [8, 9, 14]. Кимберлиты этого месторождения очень сильно изменены в связи с интенсивным химическим выветриванием основного породообразующего минерала оливина. Это выветривание происходило как на стадии внедрения высокотемпературного кимберлитового расплава в обводненный осадочный чехол, так и при дальнейшем взаимодействии вода-порода в течение 460 миллионов лет [7]. В результате подавляющий объем кимберлитовых трубок представлен глинистым минералом из группы монтмориллонита, сапонитом. При извлечении алмазов на обогатительных фабриках сапонит полностью вымывается водой, и в виде коллоидной взвеси удаляется в хвостохранилища, отстойники и на поля фильтрации на болотном массиве, на которых частично оседает, а частично проникает в реку и оседает там. Обладая высокими сорбционными свойствами, он сорбирует тяжелые металлы, поступающие в реку со сбрасываемыми в нее дренажными водами из водопонизительных скважин (рис. 1).

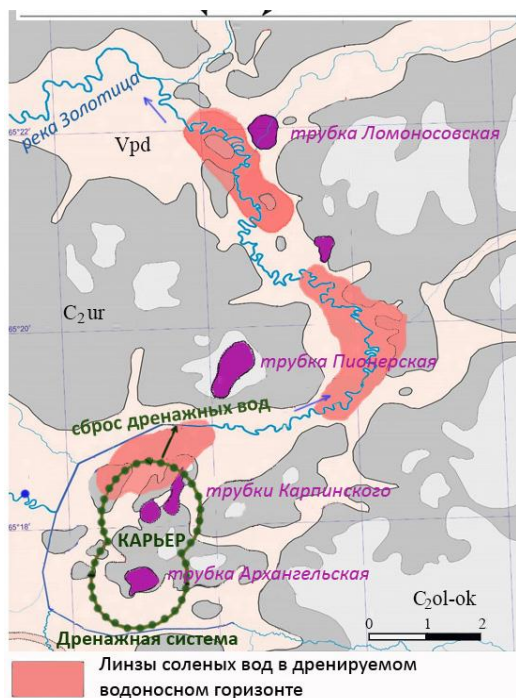


Рис. 1. Общая схема разработки месторождения алмазов с дренажем подземных вод водопонизительными скважинами и сбросом их в реку Золотицу

Кроме того, нами установлено, что в долине реки Золотицы сохранились останцы палеовод позднечетвертичной трансгрессии. В настоящее время они располагаются в виде соленых линз в водоносном горизонте песчаников падуновской свиты венда (Vpd) (рис. 1) и уже начали подтягиваться к водопонизительным скважинам из линзы около трубок Карпинского вследствие сформированной вокруг карьера депрессионной воронки. В дальнейшем карьерное поле будет расширяться к северу, и процесс засоления дренажных вод интенсифицируется за счет линзы около трубки Ломоносовской, а также за счет апвеллинга соленых вод из нижезалегающего водоносного горизонта песчаников мезенской свиты венда (Vmz) (см. таблицу).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица

Исходные составы поверхностных и подземных вод, принятые при моделировании их смешения

| | Речные воды | | Дренажные пресные воды Vpd | Линзы солоноватых вод Vpd | | Соленые воды Vmz |
|-------------------------------|-------------|--------|-------------------------------|---------------------------|---------------|---------------------|
| | лето | зима | | Карпинского | Ломоносовская | |
| T, °C | 14 | 0.6 | 4.5 | 4.9 | 5.7 | 6.9 |
| pH | 7.5 | 7.3 | 8.6 | 7.9 | 7.7 | 8.3 |
| Eh, мВ | 281 | 120 | 65 | -22 | -38 | -80 |
| мг/кг H ₂ O | | | | | | |
| FA ²⁻ | 28.2 | 16.1 | 3.03 | 7.55 | 2.92 | 2.56 |
| HA ⁻ | 1.57 | 0.9 | 0.17 | 0.42 | 0.16 | 0.14 |
| O ₂ | 10.3 | 6.1 | 1.7 | 0 | 1.2 | 0 |
| Na ⁺ | 13.3 | 13.3 | 101.3 | 792 | 1960 | 5374 |
| Mg ²⁺ | 3.12 | 3.12 | 9.86 | 48.4 | 298 | 484 |
| K ⁺ | 0.8 | 0.8 | 4.24 | 6.88 | 33.6 | 52.8 |
| Ca ²⁺ | 6.06 | 6.06 | 17.6 | 49.6 | 495 | 1804 |
| Cl ⁻ | 8.22 | 8.22 | 73 | 1,009 | 3034 | 11502 |
| HCO ₃ ⁻ | 48.8 | 48.8 | 211 | 325 | 255 | 19.8 |
| SO ₄ ²⁻ | 4.2 | 4.2 | 33.6 | 292 | 2,323 | 2326 |
| Минерализация | 87.1 | 87.1 | 455 | 2528 | 8418 | 21664 |
| мкг/кг H ₂ O | | | | | | |
| Al | 57.2 | 57.2 | 7 | 25.2 | 34 | 187 |
| Cr | 0.37 | 0.37 | 0.63 | 0.99 | 1.54 | 18.5 |
| Mn | 13.4 | 13.4 | 12.5 | 78.6 | 814 | 3153 |
| Fe | 339 | 339 | 35.1 | 1341 | 1872 | 6564 |
| Ni | 0.3 | 0.3 | 0.11 | 0.82 | 1.86 | 2.31 |
| Cu | 0.25 | 0.25 | 0.16 | 1.2 | 1.84 | 0.29 |
| Zn | 5.13 | 5.13 | 2.17 | 14.8 | 23.8 | 49.2 |
| As | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.39 | 0.36 | 1.22 |
| Sr | 64.3 | 64.3 | 168 | 671 | 12301 | 38594 |
| Mo | 0.37 | 0.37 | 2.7 | 18.1 | 3.46 | 9.3 |
| Cd | 0.0028 | 0.0028 | 0.0044 | 0.04 | 0.04 | 0.035 |
| Pb | 0.106 | 0.106 | 0.045 | 1.47 | 2.02 | 0.06 |
| U | 0.59 | 0.59 | 6.78 | 1.57 | 15.2 | 0.15 |

Засоление и (или) загрязнение реки Золотицы недопустимо ввиду ее особого рыбоохранного статуса, поэтому необходим детальный анализ формирования химического состава поверхностных вод и донных отложений в процессе горно-добычных работ на месторождении до полного их завершения. Вода реки Золотица, как и большинства рек северных регионов, содержит высокую концентрацию органических веществ (ОВ) [1, 11], которые играют значительную роль в поведении некоторых химических элементов, в том числе потенциально токсичных. При рассмотрении вопросов смешения природных вод различного типа необходимо учитывать присутствие в системе ОВ для корректного понимания форм нахождения химических элементов и возможности вторичного минералообразования. При образовании комплексных частиц металлов с ОВ возможно блокирование образования вторичных минеральных фаз. Говоря иными словами, присутствие органики в воде изменяет функционирование геохимических барьеров [2, 4, 12].

Ранее мы уже рассматривали эту проблему [10] с использованием расчета равновесного состава растворов смешения. Нашей задачей было оценить максимально возможные масштабы осаждения вторичных минералов из сбрасываемых вод. Однако мы не учитывали ОВ в модели, что привело к не достаточно хорошей сопоставимости с природными наблюдениями в части элементов, имеющих сильное сродство к ОВ. Поэтому в данной работе мы провели термодинамические расчеты с учетом растворенного ОВ. Следует отметить, что учет ОВ в компьютерном моделировании использовался и на других объектах [3, 5, 6], что подтверждает актуальность таких исследований. Расчеты проведены в программном комплексе NCh [13]. Основными задачами были следующие: i) определение форм миграции химических элементов как в исходных природных поверхностных и подземных водах, так и при различных сценариях изменения состава поверхностных вод при дальнейшем развитии горных работ; ii) оценка роли ОВ в интенсивности осаждения химических элементов из растворов смешения дренажных и поверхностных вод.

Рассматривались следующие сценарии смешения поверхностных вод реки: 1) с пресными водами, извлекаемыми дренажными скважинами, 2) с учетом подтока к дренажной системе солоноватых вод из линзы возле трубок Карпинского, 3) с учетом подтока соленых вод из линзы возле трубки Ломоносовской, 4-6) с учетом апвеллинга соленых вод из водоносного горизонта мезенской свиты венда (Vmz) в соотношениях от 1:100 до 7:100. Отношение 7:100 – это отношение водоприток соленых вод из мезенской свиты.

В результате выполненных работ установлено, что фульвокислота полностью связана с железом в комплексе Fe(OH)₂FA⁻ во всех типах природных поверхностных и подземных вод (рис. 2а).

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

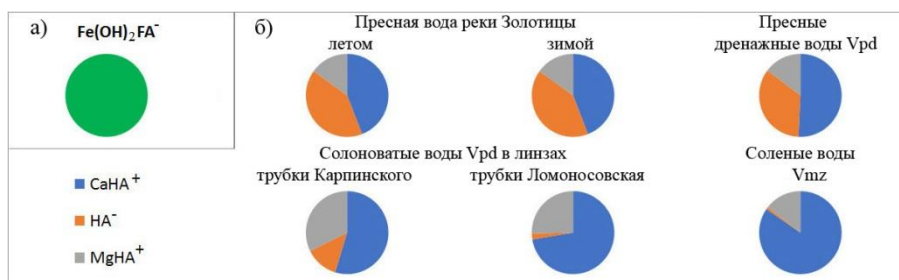


Рис. 2. Основные водные формы а) фульвокислот и б) гуминовых кислот в природных водах исследуемой территории (%)

Fe обладает высоким сродством к ОВ и стоит на первом месте в ряду конкурентного комплексообразования во всех ландшафтно-климатических зонах [11]. Соответственно Fe связывает большую часть заданной в баланс FA. Остающаяся в растворе FA^2 как правило распределяется и по другим металлам, но в нашем случае этого не наблюдается, ввиду достаточно высокого содержания Fe. Повышенные концентрации железа в пресных кислородных водах с положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала обусловлено окислением $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ и последующим образованием устойчивых комплексных соединений Fe^{3+} с FA^2 . В изучаемых водах наиболее конкурентным оказался гидроксофульватный комплекс $Fe(OH)_2FA^-$. Органо-минеральные комплексы Fe весьма устойчивы. Образование этих комплексов не дает возможности осажаться Fe в виде гидроксида [1]. Согласно расчетам, после исчерпания заданной в баланс FA, Fe выпадает в осадок в виде гетита. То есть для корректных расчетов количества осаждаемых минералов Fe критически важно правильно определить количество ОВ в природных водах.

Распределение водных форм Fe в природных водах района исследований находится в зависимости от окислительно-восстановительных условий в водоносном горизонте и содержания в них FA. В бескислородных подземных водах мезенской свиты, Vmz, на глубине более 200 м преобладает Fe^{2+} (86.98 %) и неорганические комплексы $FeSO_4^0$ и $FeCl^+$ (рис. 3). Содержание $FeCO_3^0$ и $FeOH^+$ сравнительно незначительно, 0.06 и 0.04 %, соответственно.

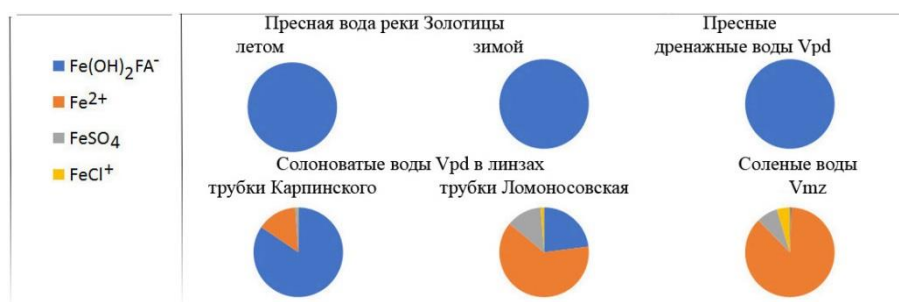


Рис. 3. Основные формы миграции Fe в природных водах области исследований (%)

В солоноватых водах, откачиваемых из линзы около трубки Ломоносовская, также преобладает Fe^{2+} (62.3 %), но здесь уже присутствует органо-минеральный комплекс (22.71 %), $FeSO_4^0$ (12.66 %), $FeCl^+$ (1.23 %), $FeCO_3^0$ (1.05 %) и $FeOH^+$ (0.05 %). В солоноватых водах, откачиваемых из линзы около трубки Карпинского, органики больше и преобладающим является фульватный комплекс $Fe(OH)_2FA^-$ (82.85 %). Содержание Fe^{2+} составляет 14.11 %, $FeCO_3^0$ 1.92 %, $FeSO_4^0$ 0.95 %, $FeCl^+$ 0.14 % и $FeOH^+$ 0.03 %. В подземных водах с окислительными условиями, откачиваемых из дренажных скважин, и в поверхностных водах реки Золотицы, все растворенное железо связывается в фульватный комплекс.

С гуминовой кислотой такого резкого конкурентного комплексообразования, как с фульвокислотой не происходит. Она распределяется по разным элементам равномернее. Доля HA^- максимальна в форме $CaHA^+$, повышаясь от 43.94 в речных водах до 84.37 % в соленых водах мезенской свиты венда Vmz (рис. 26). В этом же направлении повышается и концентрация кальция и значение общей минерализации в воде. Существенна доля HA^- и в форме $MgHA^+$, 15.02-32.27 %. Кроме того, $ZnHA^+$ присутствует в речной воде в количестве 0.33%, снижаясь до 0.05-0.02 % в пресных дренажных водах и солоноватых водах линз и полностью отсутствуя в Vmz. $MnHA^+$ замечен в Vmz (0.22 %), снижаясь до 0.12-0.08 % в солоноватых водах линз. $SrHA^+$ также установлен в количествах 0.01-0.04 %. Содержание HNA^0 не превышает 0.01 %. Вместе с тем, HA^- в диссоциированной форме тоже широко представлена в поверхностных водах реки Золотицы, ее содержание составляет 40.67 % (рис. 26). В пресных, солоноватых и соленых подземных водах ее содержание последовательно снижается от 34.49 до 0.86 %, «уравновешивая» возрастающие значения $CaHA^+$.

Влияние растворенного ОВ на интенсивность осаждения химических элементов из растворов смешения выражается в том, что концентрация Fe в растворе летом больше, чем зимой: 82-91 мкг/л зимой и 127-136 летом. Это объясняется тем, что Fe в растворе находится в форме $Fe(OH)_2FA^-$, то есть на 1 ммоль/л Fe^{3+} приходится 1 ммоль/л FA^- , а FA^- в растворе больше летом и меньше зимой. Естественно, зимой Fe осажается больше, чем летом. Расчеты количества, осаждающегося Fe при условии отсутствия ОВ в растворах смешения, показали, что в этом случае при сбросе в реку около 5000 м³/час дренажных вод масса осаждающегося железа по сценарию 3 может достигать 28.9 тонн/год. При учете органики эта масса снизится до 21 тонн/год летом и до 23.6 тонн/год зимой, то есть будет меньше на 27 и 18 %, соответственно.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

По наиболее благоприятному сценарию 1, который будет реализовываться в наиболее длительные периоды эксплуатации месторождения, масса осаждающегося железа составит без учета органики 8.8 тонн/год. При учете органики эта масса снизится до 0.58 тонн/год летом и до 3.55 тонн/год зимой, то есть будет меньше на 93 и 60 %, соответственно.

Количество осаждающегося цинка на два порядка ниже количества осаждающегося железа и одного порядка с количеством растворенного цинка. Масса осаждающегося Zn в составе твердого раствора CaCO₃ по сценарию 6 может достигать 0.19 тонн/год и практически не зависит от времени года, так как доля ZnHA⁺ в общем балансе соединений цинка ничтожна.

В отличие от Fe, концентрации Ca, Mg и C в растворе с ОВ зимой несколько выше чем летом: 10.2-76.5, 6.76-47.9 и 14.2-28 мг/л и 9.55-76.2, 5.25-46.4 и 12.4-26.1 мг/л, соответственно. Зимой осаждение их осуществляется несколько хуже, чем летом. Содержание Sr в растворе выше летом, и соответственно больше осаждается зимой. Марганец в растворе практически отсутствует, его осаждение не зависит от времени года.

В целом, это исследование поспособствует лучшему пониманию поведения тяжелых металлов в поверхностных водах и донных отложениях в контексте устойчивого управления водными ресурсами в условиях антропогенной деятельности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-10004.

Литература

1. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Фундаментальные, прикладные и экологические аспекты. [Текст] / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
2. Bondareva, L. The effect of humic substances on metal migration at the border of sediment and water flow [Text] / L. Bondareva, N. Fedorova // Environmental Research. – 2020. – Vol. 190. – No. 109985. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109985>
3. Catrouillet, C. Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids. [Text] / C. Catrouillet, M. Davranche, A. Dia, M. Bouhnik-Le Coz, R. Marsac, O. Pourret, G. Gruau. // Chemical Geology. – 2014. – Vol. 372. – P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.019>
4. Faisal, A.A.H. Humic acid coated sand as a novel sorbent in permeable reactive barrier for environmental remediation of groundwater polluted with copper and cadmium ions [Text] / A.A.H. Faisal, M.B. Abdul-Kareem, A.K. Mohammed, M. Naushad, A.A. Ghfar, T. Ahamad // Humic Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Vol. 36. – No. 101373. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101373>
5. Konyshov, A.A. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the "Arsenic" shaft area (Pitkäranta Ore District, South Karelia). [Text] / A.A. Konyshov, E.S. Sidkina, E.V. Cherkasova, M.V. Mironenko, A.G. Gridasov, A.V. Zhilkina, I.A. Bugaev. // Geochemistry International. – 2020. – Vol. 58. – P. 1068–1074. <https://doi.org/10.1134/S0016702920090050>
6. Lepokurova, O.E. Migration forms of basic ions in groundwater of coal-bearing sediments of Kuzbass with a focus on compounds with humic acids (by simulation results) [Text] / O.E. Lepokurova, N.S. Trifonov, E.V. Domrocheva. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2022. – Vol. 332(3). – P. 76–89.
7. Malov, A.I. The role of exogenic groundwaters in kimberlite formations [Text] / A.I. Malov // Doklady Earth Sciences. – 2004. – V. 395(3). – P. 453–455.
8. Malov, A.I. Transformation of the chemical composition of surface waters in the area of the exploited Lomonosov diamond deposit (NW Russia) [Text] / A. Malov // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – Vol. 25(3). – P. 33620–33636. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3308-0>
9. Malov, A.I. Model of the Lomonosov diamond deposit as a water–rock system: Migration Species, Groundwater Saturation with Rock-Forming and Ore Minerals, and Ecological Assessment of Water Quality. [Text] / A.I. Malov, E.S. Sidkina, B.N. Ryzhenko. // Geochemistry International – 2017. – Vol. 55. P. 1118–1130. <https://doi.org/10.1134/S0016702917090038>
10. Malov, A.I. Modeling Changes in the Composition of River Water with Discharged Wastewater: A Case Study in NW Russia. [Text] / A.I. Malov, E.S. Sidkina, M.V. Mironenko, A.S. Tyshov, E.V. Cherkasova // Water. – 2022. – Vol. 14. – No. 165. <https://doi.org/10.3390/w14020165>
11. Moiseenko, T.I. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. [Text] / T.I. Moiseenko, M.I. Dinu, N.A. Gashkina, T. A. Kremleva, // Water Resources. – 2013. – Vol. 40. – P. 407–416. <https://doi.org/10.1134/S009780781304009X>
12. Savichev, O. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia) [Text] / O. Savichev, E. Soldatova, M. Rudmin, A. Mazurov // Applied Geochemistry – 2020. – Vol. 113. – No. 104519. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>
13. Shvarov, Yu.V. Algorithmization of the Numeric Equilibrium Modeling of Dynamic Geochemical Processes. [Text] / Yu.V. Shvarov // Geochemistry International. – 1999. – Vol. 37(6). – P. 571–576.
14. Yakovlev, E.Yu. Heavy metals distribution and environmental risk assessment in river sediments in the area of the Lomonosov diamond deposit (NW Russia) [Text] / E.Yu. Yakovlev, A.I. Malov, S.V. Druzhinin, S.B. Zykov, A.V. Malkov, D.D. Bedrina // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol 27. – P. 35392–35415. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09809-7>

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В РАДОНОВЫХ ВОДАХ ЮГА СИБИРИ

Никитенков А. Н.^{1,2,3}, Новиков Д. А.^{1,2}, Корнеева Т. В.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

Проблема изучения форм миграции химических элементов стоит остро при анализе процессов формирования состава природных вод, позволяя изучать его механизмы, а также закономерности миграции и перераспределения элементов в растворе между минеральными фазами. Это даёт возможности по изучению вопросов формирования месторождений, гидрогеохимических барьеров и ореолов рассеяния на новом научном уровне. Решению данной проблемы посвящены работы таких отечественных и зарубежных ученых, как Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, М. Б. Букаты, Е. М. Дутова, С. Р. Крайнов, П. Н. Линник, Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, С. Л. Шварцев, В. М. Швец и мн. др. [2, 6, 8].

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Особняком в отечественной науке стоит вопрос исследования радиоактивных вод, обладающих рядом как положительных (использование в бальнеологии), так и отрицательных свойств с позиций решения задач в областях строительства, медицины и эксплуатации технологических объектов. Юг Сибири – территория, в пределах которой благодаря геологическому строению проявления радиоактивных вод являются достаточно широко распространенным явлением, проявляющимся, в основном, в форме выхода радона – радиоактивного газа, представляющего во многих регионах достаточно серьезную проблему для местных жителей. В Сибири изучение радоновых вод осуществлялось, в основном, локально, в рамках отдельных месторождений или геологических структур, что представлено в работах [3, 4, 5, 7, 9, 10, 14, 18, 20]. При этом формам миграции элементов в радоновых водах уделялось не так много внимания. В настоящее время не существует доступных методов, позволяющих анализировать весь спектр форм миграции отдельных химических элементов и по сути единственным доступным средством их изучения является термодинамическое моделирование с помощью различных программ. Что и было реализовано в данной работе средствами программного комплекса HydroGeo, использующего современные базы термодинамических данных.

Определение основных химических параметров воды, в частности pH, Eh, t^0 , растворенного O_2 , HCO_3^- , осуществлено в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, титриметрии, ионной хроматографии.

Для реализации анализа форм миграции макрокомпонентов, урана и тория в природных водах был привлечен метод физико-химического моделирования. Базовые принципы расчета констант активности, положенные в основу применяемого в данной работе подхода, получены из методов физической химии и неравновесной термодинамики [12]. На основе данного подхода реализован ряд программных средств физико-химического моделирования. В работе был применен программный комплекс HydroGeo [1, 16], позволяющий достаточно достоверно рассчитывать формы миграции для природных вод любой минерализации и широкого диапазона гидрогеохимических параметров (за счет адаптивного применения методов Дэвиса и Питцера) [2].

Настройка модели включала выбор формирующих систему базовых ионов, а также ассоциатов. В системе были использованы данные по 240 компонентам, в том числе по 16 базовым ионам (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , $(UO_2)^{2+}$, Th^{4+} , OH^- , $(HCO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, Cl^- , H_2O , SiO_2).

Особенности геохимии радоновых вод юга Сибири.

Материал и геохимическое описание 22 месторождений и проявлений радоновых вод (рис. 1, а), данные по которым представлены в рамках этой статьи, приводились ранее [13, 17]. В соответствии с классификацией А. В. Щербакова радоновые воды разделены на три группы по величине Eh [15]: 1) окислительной обстановки ($Eh > +100$ мВ), 2) переходной ($+100$ мВ $> Eh > 0$ мВ), 3) восстановительной ($Eh < 0$ мВ). Благодаря разнообразному составу вод (см. рис. 1, б) ряд изученных объектов относятся сразу к нескольким группам, например, природный комплекс Чойган, проявления Скалинское, Новобибеевское и Седова Заимка.

К водам первой группы относятся преимущественно воды под №№ 2, 4, 5, 7, 12, 13, 14. Состав вод преимущественно SO_4-HCO_3 Na–Mg–Ca, HCO_3 Mg–Ca и HCO_3 Na–Ca с величиной общей минерализации от 385 до 2647 мг/дм³ при содержании Si от 0,52 до 21,21 мг/дм³. Величина Eh колеблется от +107,8 до +250,0 мВ, при pH от 5,9 до 8,3. Содержания радиоактивных компонентов следующие (мг/дм³): ^{238}U от $1,61 \cdot 10^{-4}$ до 1,21, ^{232}Th от $1,86 \cdot 10^{-7}$ до $2,16 \cdot 10^{-3}$. Отношение $^{232}Th/^{238}U$ в радоновых водах находится в интервале от $4,20 \cdot 10^{-5}$ до $7,39 \cdot 10^{-2}$, среднее – $3,83 \cdot 10^{-3}$. Активность ^{222}Rn изменяется в широком диапазоне – от 2 до 655 Бк/дм³.

Ко второй группе вод относятся часть источников №№ 3, 4, 7, 12. Состав вод преимущественно HCO_3 Na–Ca и HCO_3 Mg–Ca, с величиной общей минерализации от 364 до 2712 мг/дм³, при содержании Si 12,04–25,64 мг/дм³. Величина Eh находится в интервале от +10,0 до +84,6 мВ, при pH от 6,2 до 7,6. Содержания радиоактивных компонентов следующие (мг/дм³): ^{238}U изменяются в диапазоне $1,04 \cdot 10^{-4}$ –1,40, ^{232}Th – $4,04 \cdot 10^{-7}$ – $2,96 \cdot 10^{-4}$; отношение $^{232}Th/^{238}U$ варьирует от $2,63 \cdot 10^{-5}$ до 0,20 при среднем 0,01. Активность ^{222}Rn составляет 6,5–947 Бк/дм³.

К третьей группе относятся воды №№ 3, 9, 16, 17, 19, 20 отдельные источники №7, 12. Состав преимущественно HCO_3 Na–Ca, HCO_3 Mg–Ca и $HCO_3-Cl-SO_4$ Na с величиной общей минерализации от 195 до 2525 мг/дм³ при содержании Si от 19,05 до 32,90 мг/дм³. Величина Eh находится в интервале от –482,0 до –24,0 мВ, при pH от 6,3 до 10. Содержания радиоактивных компонентов следующие (мг/дм³): ^{238}U от $3,68 \cdot 10^{-7}$ до $8,83 \cdot 10^{-4}$, ^{232}Th от $1,40 \cdot 10^{-6}$ до $8,97 \cdot 10^{-5}$. Отношение $^{232}Th/^{238}U$ в радоновых водах варьирует от 0,0022 до 26, в среднем 2,42. Активность ^{222}Rn – от 16 до 655 Бк/дм³.

Формирование химического состава рассматриваемых вод происходит в различных ландшафтно-геологических условиях, что определяет разнообразие их характеристик. Так, минерализация колеблется примерно от 100 мг/дм³ до 3 г/дм³, pH – от 5,6 до 10, а окислительно-восстановительный потенциал – от резко восстановительных условий с Eh около –460 мВ до окислительных +250 мВ при активности радона до 2257 Бк/дм³. Концентрации тория варьируют от $1,86 \cdot 10^{-7}$ до $2,16 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, урана – от $3,68 \cdot 10^{-7}$ до 1,4 мг/дм³. Разнообразие исходного состава рассматриваемых вод (см. рис. 1, б) обуславливают возможность достаточно широкого охвата условий их формирования применительно к рассматриваемой территории.

Для наглядного представления всех возможных форм миграции химических элементов они объединены по основным комплексобразователям. Так, на графиках (в % от валового содержания) приводятся формы их нахождения в виде собственных ионов, а также их комплексов, объединенных в соответствующие группы. Следует упомянуть, что формы нахождения в растворе большей части рассматриваемых элементов существенно зависят от особенностей геохимических параметров среды, определяемых как водородным показателем (pH), так и окислительно-восстановительным потенциалом (Eh), а также показателем общей минерализации.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

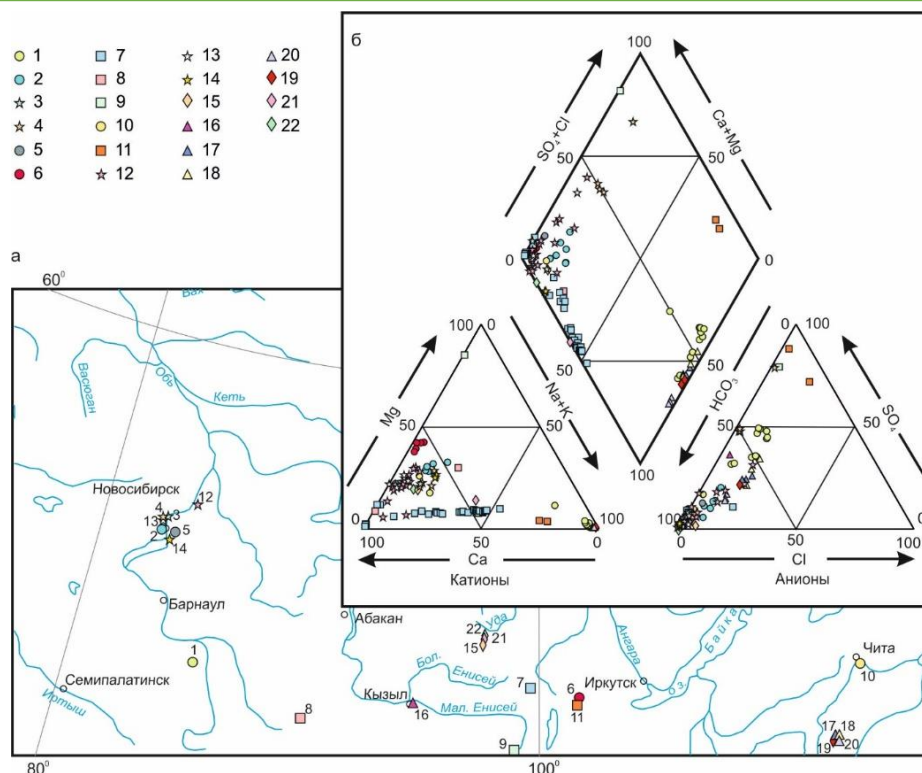


Рис. 1. Местоположение изученных месторождений и проявлений радоновых вод на юге Сибири (а), диаграмма Пайпера состава радоновых вод (б)

Месторождения и проявления: 1 – Белокурихинское, 2 – Тулинское, 3 – Седова заимка, 4 – Скалинское, 5 – Инские источники, 6 – Шумацкие источники, 7 – Чойган, 8 – Шивелигское, 9 – Тарыс, 10 – Молоковка, 11 – Нилова Пустынь, 12 – Новобибеевское, 13 – Колыванское, 14 – Зырянское, 15 – Верхний Кадыр-Ос, 16 – Уш-Белдир, 17 – Улурийский источник (верхние), 18 – Улурийский источник (нижние), 19 – Кыринский источник, 20 – Былиринский источник, 21 – Даитыг-Хем, 22 – Шандал-Ой

Часть элементов напрямую не вынесена на графики ввиду их малой информативности, в связи с этим приведем их краткую характеристику.

Рассмотрим преобладающие формы миграции химических элементов, а также приведем общее описание факторов среды, определяющих их баланс для нашей выборки в природных водах.

Для U наблюдаются в целом характерные для него и вод зоны гипергенеза зависимости в отношении форм миграции [9, 11, 17, 19]: в окислительной обстановке он мигрирует преимущественно в форме карбонатных соединений, в восстановительной – в форме оксидных и гидроксидных комплексов. Долевое распределение гидроксидных и оксидных форм контролируется значением pH (рис. 2, а–в). При pH > 8,5 одновременно уменьшается доля гидроксокомплексов урана и увеличивается его миграция в виде оксидных комплексов. Явной зависимости форм миграции от общей минерализации не наблюдается.

Торий в рассматриваемых природных водах мигрирует преимущественно в виде карбонатных комплексов, а именно в форме $(ThCO_3(OH)_3)^-$, на долю которой в большинстве проб приходится более 90 % (см. рис. 2, г–е). Снижение его доли примерно до 60 % характерно для вод со значениями pH < 6,5.

Полученные результаты позволяют лучше понять особенности и закономерности перераспределения форм миграции химических элементов в исследуемых радоновых водах, а также открывают пути к новым направлениям исследований геологической эволюции системы вода – порода – газ – органическое вещество.

Выводы. В результате выполненных исследований впервые установлены преобладающие формы миграции U и Th в радоновых водах юга Сибири.

Полученные сведения играют важную роль при рассмотрении распространения основных химических элементов в рассматриваемых типах природных вод, а также возможностей их сорбции, миграции, окисления/восстановления, растворения/осаждения в виде твердой фазы, поскольку их связывание в комплексные соединения в значительной мере определяет направленность и интенсивность данных процессов. Среди комплексных форм миграции макроэлементов, а также U и Th преобладают ассоциаты с участием доминирующих анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , реже встречаются соединения с ионами Cl^- . Гидроксидные и оксидные комплексные соединения играют заметную роль в миграции U и Th (достигая десятков %).

**СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО**

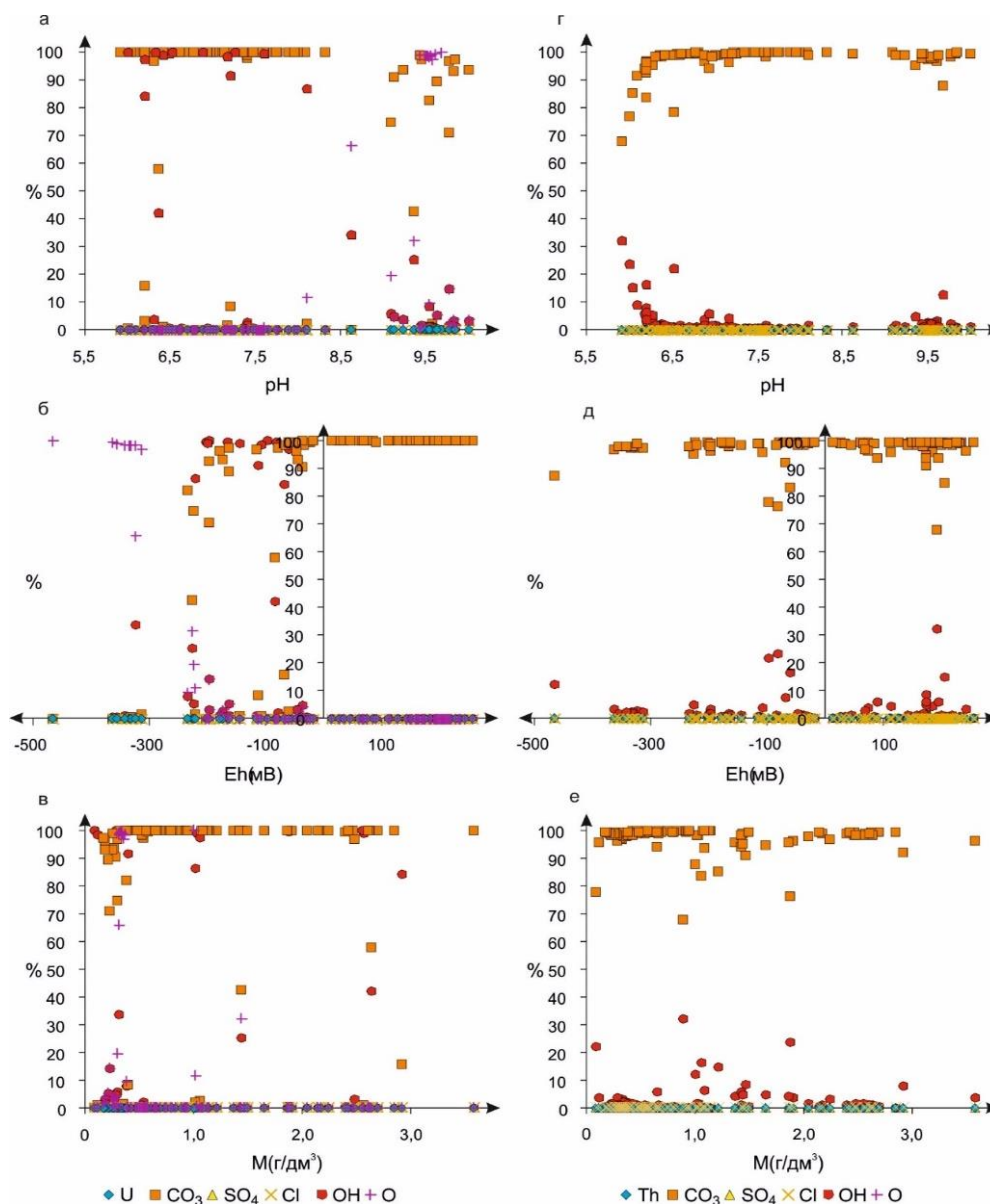


Рис. 2. Зависимость преобладающих соединений U (а-в) и Th (г-е) от pH, Eh и – общей минерализации радоновых вод

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

Литература

1. Букаты М. Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. ТПУ. – 2002. – Т. 305, вып. 6. – С. 348–365.
2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / под ред. С. Л. Шварцева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005 – 244 с.
3. Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (северо-восток Тувы) / Ю. Г. Копылова, Н. В. Гусева, К. Д. Аракчаа, А. А. Хвощевская // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 11 – С. 1635–1648.
4. Гидрогеология и гидрогеохимия месторождения радоновых вод «Каменское» (г. Новосибирск) / Д. А. Новиков, А. Ф. Сухорукова, Т. В. Корнеева и др. // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 4. – С. 192–208.
5. Изотопно-геохимические особенности проявления слаборадоновых вод «Инские источники» (юг Западной Сибири) / Д. А. Новиков, Ю. Г. Копылова, Л. Г. Вакуленко и др. // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 3. – С. 135–145.
6. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / отв. ред. акад. Н. П. Лаверов. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
7. Минеева Л. А. Физико-химическая характеристика минеральных вод месторождений Шумак и Чойган // Изв. Иркутского гос. ун-та. Сер. «Науки о Земле». – 2016. – Т. 17. – С. 115–134.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

8. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
9. 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.
10. Первые результаты комплексных изотопно-гидрогеохимических исследований Новобибеевского проявления радоновых вод / Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, А. А. Максимова и др. // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 233, № 1. – С. 57–72.
11. Первые данные о распределении урана и тория в природных водах Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д. А. Новиков, Т. В. Корнеева, Ю. Г. Копылова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29, № 4. – С. 461–471.
12. Питцер К. С. Термодинамическая модель плотных водных растворов // Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). – М.: Мир, 1992. – С. 110–153.
13. Торий-урановая типизация радоновых вод юга Сибири / Д. А. Новиков, Ю. Г. Копылова, А. А. Хвещевская и др. // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: матер. VI Междуна. конф. (Томск, 20–24 сентября 2021 г.). В 2 т. Т. 1. – Томск: Изд-во ТПУ, 2021. – С. 418–422.
14. Химический состав вод родников природного комплекса Тарыс (Восточная Тува) / Ю. Г. Копылова, Н. В. Гусева, К. Д. Аракчаа и др. // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. – 2015. – № 2. – С. 89–98.
15. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. – М.: Наука, 1968. – 237 с.
16. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo Software Package and its Usage // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 98. – URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/57369/>
17. Hydrogeochemistry and stable isotopes in radon-rich thermal waters of Belokurikha (Altai, Russia) / D. A. Novikov, A. A. Khvashevskaya, Yu. G. Kopylova, et al. // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29 (55). – P. 83081–83098.
18. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky-Mochishche zone of Novosibirsk, Russia / D. A. Novikov, F. F. Dultsev, R. M. Kamenova-Totzeva, T. V. Korneeva // Environmental Earth Sciences. – 2021. – Vol. 80, no. 216. – URL: <http://www.ipgg.sbras.ru/science/publications/publ-hydrogeological-conditions-and-hydrogeochemistry-111-2021/>
19. Modelling of the dissolution and reprecipitation of uranium under oxidising conditions in the zone of shallow groundwater circulation / E. Dutova, A. Nikitenkov, V. Pokrovskiy, et al. // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – Vol. 178–179. – P. 63–76.
20. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia / D. Novikov, F. F. Dultsev, A. F. Sukhorukova, et al. // Groundwater for Sustainable Development. – 2021. – Vol. 15. – P. 1–8.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СОДОВОГО ТИПА

Павлов С. Х.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия

Огромный массив литературы, посвященный вопросу формирования содовых вод, достаточно детально проанализирован в работах [15, 18, 19], в которых показаны как явные недостатки, так и возможность реализации предлагаемых различных путей образования содовых вод в разных условиях и обстановках. В этих работах сделан вывод, что проблема формирования содовых вод является фундаментальной, и не только для гидрогеохимии, но и для геологии в целом, поскольку с ней тесно связаны поиски ответов на проблемные вопросы различных направлений геологической науки. В настоящее время она решается по двум основным направлениям: изучение ионообменных процессов [1, 9, 10, 14 и др.] и эволюционного развития взаимодействия воды с породой [18, 19 и мн. др.], между которыми имеются достаточно острые противоречия. В настоящем исследовании предпринята попытка дать ответы на некоторые дискуссионные вопросы в решении рассматриваемой проблемы.

В данной работе исследуется формирование содовых вод верхней гидродинамической зоны. Поэтому в качестве исходного водного раствора нисходящего потока инфильтрационных метеорных вод приняты атмосферные осадки, в которых определены не только компоненты ионно-солевого состава, но и содержания кислорода и диоксида углерода, а также кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные свойства [16]. Содовые воды зоны интенсивного водообмена распространены преимущественно в песчаниках, поэтому для исследования выбран образец песчаника. Петрогенные компоненты и недостающие аниогенные элементы взяты из разных образцов песчаника, представленных в работе [13].

Исследование проведено с помощью программного комплекса Селектор-W [3, 17]. В базовой мультисистеме число независимых компонентов, включая электрон (e), равно 18: Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O–e. Чтобы приблизить теоретическую модель как можно ближе к реальным природным условиям в ней, по возможности учтены все основные зависимые компоненты водного раствора, появление которых можно ожидать в подземных водах, взаимодействующих с песчаником в окислительных восстановительных условиях и при различных значениях pH. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в Селектор-W баз термодинамических данных.

Расчеты проведены по степени протекания гидрогеохимического процесса, которая задавалась путем изменения величины отношения порода/вода, при этом масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество породы последовательно увеличивалось от 1×10^{-6} до 1×10^3 кг. Система дождевая вода–песчаник закрыта к атмосфере и имеет постоянные температуру (15 °C) и давление (30 бар).

Характер поведения интегральных гидрохимических характеристик раствора в процессе взаимодействия атмосферных осадков с песчаником в зависимости от степени их взаимодействия показывает следующее. Дождевая вода, насыщенная в высокой степени кислородом, обеспечивает высокое значение окислительно-восстановительного потенциала раствора ($Eh = +825 - +634$ mv) в достаточно представительном интервале взаимодействий, до величины отношения порода/вода равной 4.03×10^{-3} (рис. 1). При приближении к этой границе происходит довольно быстрое уменьшение, а затем

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

и исчезновение из раствора кислорода, и смена резко окислительной обстановки на резко восстановительную, которая сохраняется практически на одном уровне до конца исследуемого интервала взаимодействий ($E_h = -408 - -426$ mv).

В отличие от E_h величина pH начинает заметно увеличиваться на начальных этапах взаимодействия (см. рис. 1) и раствор довольно быстро при минерализации всего лишь 40 мг/кг H_2O приобретает высокощелочные свойства (pH = 9.37). При величине pH равной 9.62 кривая проявляет незначительный инверсионный характер, но затем вновь начинает устойчиво повышаться, и при достижении величины pH=10.83 вначале слабо, а потом более заметно понижается. В целом системе свойственны щелочные и преимущественно высокощелочные условия.

С повышением степени взаимодействия дождевой воды с песчаником количество растворенных веществ постоянно увеличивается на всем протяжении процесса взаимодействия (см. рис. 1). Однако интенсивность этого процесса сильно отличается на разных этапах взаимодействия. В целом взаимодействие песчаника с атмосферными осадками не привело к формированию раствора повышенной минерализации. Несмотря на то, что 1 кг дождевой воды провзаимодействовал с 1 кг песчаника минерализация раствора не превысила 1350 мг/кг H_2O , хотя величина минерализации 1055 мг/кг H_2O была достигнута уже при соотношении порода/вода 2.51×10^{-2} . Таким образом, переработка первичной породы раствором на всех этапах взаимодействия, а на конечных в особенности, происходила с подавляющим преимуществом в пользу вторичной твердой фазы.

Изучение на количественном уровне процессов взаимодействия дождевой воды с песчаником позволило проследить изменение окислительно-восстановительного состояния, кислотно-щелочных условий, состава формирующегося раствора и вторичных минеральных образований. Установлена тесная взаимосвязь и взаимообусловленность между исходными составами раствора (дождевой воды) и твердой фазы (песчаника) и равновесием компонентов раствора и его геохимической обстановкой в зависимости от степени взаимодействия, а также состоянием раствора и растворенных в нем компонентов с равновесными им вторичными минеральными образованиями на каждом шаге взаимодействия. На фоне своеобразного развития общего количества растворенных веществ особый интерес представляет поведение отдельных компонентов раствора. В соответствии с поставленной задачей прежде всего обратим внимание на поведение катионов и особенно на кальций и натрий, поскольку на них собственно и сосредоточена дискуссия различных гипотез содообразования.

Формирование вторичных минеральных образований на ранних этапах взаимодействия приводит к ограничению развития в растворе магния, калия и кальция, которые определяют их низкий уровень присутствия в растворе (рис. 2). Незначительное содержание магния в исходном растворе на начальных этапах взаимодействия начинает понемногу увеличиваться, но затем его содержание резко уменьшается до величин, которые по результатам стандартного химического анализа находятся на уровне следовых определений. Это связано с изменением состояния, состава и концентрации раствора и появлением клинохлора в твердой фазе.

Содержание калия в исходном растворе чуть меньше магния, но благодаря более высокому его нахождению в породе он активно увеличивает свое присутствие в растворе и даже начинает превышать концентрацию магния, но далее он претерпевает два инверсионных этапа развития и сохраняется в растворе на низком уровне (см. рис. 2). Это связано с последовательным появлением вторичных минеральных образований, представленных мусковитом, аннитом и калиевым шпатом, которые ограничивают содержание калия в растворе и концентрируют его в твердой фазе.

Кальций и натрий начинают свое развитие в растворе почти с равных стартовых величин, но благодаря пятикратному превышению содержания кальция в породе он значительно опережает прирост натрия в растворе (см. рис.2). Однако это активное увеличение продолжается всего лишь до 8 мг/кг H_2O , после чего начинается устойчивое его понижение и стабилизация на уровне 0.5-0.6 мг/кг H_2O . Что же касается натрия, то его равномерное накопление в растворе, пропорциональное массе провзаимодействовавшей породы, продолжается до величины 392 мг/кг H_2O после чего резко замедляется, но не прекращается.

Кальций формирует четыре вторичных минерала, такие как флюорит, фторapatит, кальцит и ломонтит. Содержание флюорита и фторapatита не превышает десятой доли процента массы твердой фазы, поэтому их влияние на концентрацию кальция в растворе, учитывая его высокое содержание в породе, почти незаметно. А вот кальцит достигает 15, и ломонтит 25% массы твердой фазы, и они-то и являются главными барьерами для накопления в растворе кальция. У натрия так же, как и у магния в данной системе имеется только один вторичный минерал, ограничивающий его развитие в растворе, – это анальцит. Он появляется при высоких величинах отношения порода/вода поэтому натрий в свободных условиях развития достиг больших концентраций в растворе.

Таким образом, низкое содержание кальция в растворе связано с его активным перераспределением между песчаником и раствором и растворенными компонентами и аутигенными минералами в пользу последних. Происходит это не только в результате образования кальцита, но главным образом, за счет формирования ломонтита, который появляется практически сразу же вслед за кальцитом. Поэтому уже при незначительной величине минерализации, равной всего

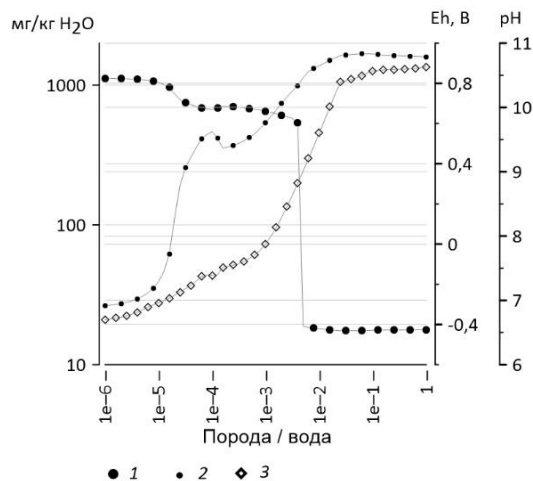


Рис. 1. Изменение величин E_h , pH и минерализации раствора в зависимости от степени взаимодействия дождевой воды с песчаником при $T = 15$ °C и $P = 30$ бар. 1 – E_h ; 2 – pH; 3 – минерализация.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

55 мг/кг H₂O, раствор становится натриевым и остается таковым до конца исследованного интервала взаимодействий (см. рис. 1, 2).

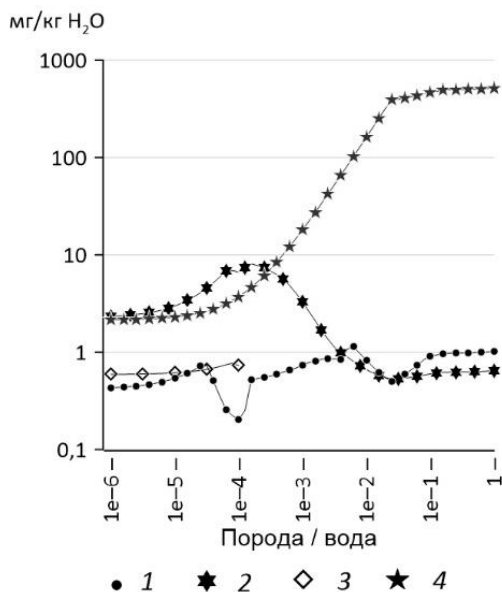


Рис. 2. Изменение содержания катионов в зависимости от степени взаимодействия дождевой воды с песчаником при T = 15 °C и P = 30 бар.
1 – калий; 2 – кальций; 3 – магний; 4 – натрий

В данном случае из-за повышенной карбонатности песчаника кальцит выпадает из раствора на ранних этапах взаимодействия, в отличие от закономерности, установленной в результате обобщения распространения натриевых вод на региональном уровне [18, 19 и др.], где это происходит при величине минерализации > 0.6 г/кг H₂O, а в породах, содержащих углерод в количестве, соответствующем его средним величинам при еще более высоких значениях солёности раствора [11, 12]. Таким образом, выведение кальция из раствора происходит не только и не столько за счет кальцита, как это отмечено выше, а также в более ранних работах автора, но в зависимости от карбонатности и состава первичной породы это могут быть как его другие карбонатные минералы (анкерит, доломит), так и силикатные (сфен) и алюмосиликатные (ломонтит) минералы.

Проведенное исследование позволяет сделать определенные выводы о формировании подземных вод содового состава в результате взаимодействия дождевой воды с песчаником в строго сформулированных выше ограничениях. Тем не менее, проведенное автором сопоставление модельных результатов с представительным кругом подземных вод содового состава различных гидрогеодинамических зон, геолого-структурных условий и регионов, выявило их достаточно хорошее соответствие. Это свидетельствует о том, что несмотря на различие одних управляющих параметров (температура и давление) и близость других (состав исходной породы) в них четко прослеживается общность гидрогеохимических процессов, приводящая к сходным результатам. Кроме того, результаты расчетов подтверждаются тонко проведенными натурными наблюдениями за формированием аутигенных минералов в щелочной среде, особенно цеолитов, среди которых на большей части территории России доминирует ломонтит.

Раньше всех тесная связь формирования ломонтита в присутствии содовых вод в зоне гипергенеза была установлена на площади Иркутского угленосного бассейна [4, 5], позднее она была выявлена в угленосных районах Северо-Востока и дальнего Востока России [6], а также на региональном уровне прослежена связь распространения содовых вод и ломонтита на Сахалине [2]. Однако, это важное открытие сложного явления на стыке гидрогеохимии и литологии осталось вне поля зрения гидрогеохимиков и не было принято во внимание минералогами, петрографами и литологами. Ситуация не изменилась даже после выхода работы [7], в которой обобщен большой фактический материал и тщательнейшим образом проанализировано распространение аутигенного ломонтита, последовательность и степень превращения одних минералов в другие в осадочных комплексах разного литологического состава, генезиса, возраста, структурно-тектонического положения, глубины захоронения. Синтез геологических данных распространения аутигенного ломонтита и обширного материала по гидрогеологии и гидрогеохимии позволил автору сделать определенный вывод, что формирование аутигенного ломонтита связано со щелочными подземными водами содового типа. Более того, автор на основе установленных закономерностей распространения ломонтита сделал прогноз возможного выявления содовых вод там, где они в настоящее время еще не известны.

Необходимо выразить глубокую признательность и уважение проницательности автора к рассмотрению данного явления на основе комплексного подхода. При этом следует заметить, что автор, основываясь на доминирующих представлениях, существующих в гидрогеохимии, обосновывает формирование определенной минеральной зональности циркулирующей щелочных подземных вод содового типа. В реальности ломонтит и содовые воды являются взаимно обусловленными элементами единого физико-химического процесса, протекающего при взаимодействии в системе вода–порода. Выше было показано, что существует тесная взаимосвязь и взаимообусловленность между исходными составами раствора и породы и компонентами раствора и его геохимической обстановкой в зависимости от степени взаимодействия и одновременно между состоянием раствора и растворенными в нем компонентами с равновесными им вторичными минеральными образованиями на каждом шаге взаимодействия.

Процесс взаимодействия воды с породой в целом необратим и неравновесен. Вместе с тем он не исключает некоторых равновесных соотношений. Этот процесс, в отличие от локального равновесия Д. С. Коржинского [8], И. К. Карпов [3] определил, как принцип частичного равновесия. Схематически он представляется как, с одной стороны, равновесие водного раствора с его компонентами и минералами, выпадающими из него, с другой – равновесие раствора и выпадающих из него минералов с замещающей породой. Это позволяет проводить изучение необратимых процессов на основе приложения обычной равновесной термодинамики, с помощью которой и проведено данное исследование.

Таким образом, сложный характер процессов в системе вода–порода показывает, что механистический подход к объяснению формирования содовых вод в результате ионного обмена между породой и раствором, без учета энергетических характеристик как отдельных компонентов раствора и твердых фаз, так и системы в целом, не соответствует реальной ситуации. Верное направление исследования эволюционного развития водного раствора в процессе взаимодействия воды с алюмосиликатными породами, но жестко ограниченное рамками выведения из раствора кальция только кальцитом при минерализации раствора большей 0.6 г/кг H₂O, тем самым исключило из содового типа огромный массив низкоминерализованных гидрокарбонатных натриевых подземных вод.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Расчеты проведенные в данной работе показали, что на начальных этапах взаимодействия до минерализации 200 мг/кг H₂O (см. рис. 1, 2) раствор чистого содового состава находится в резко окислительных условиях (602 mv) даже при незначительном содержании растворенного кислорода (0.15 мг/кг H₂O) и это подтверждается результатами региональных гидрогеохимических исследований [20]. Поэтому низкоминерализованные воды содового типа представляют закономерный этап эволюционного развития раствора в процессе необратимых преобразований породы в результате ее взаимодействия с водой.

Сложный характер формирования подземных вод содового типа заключается не только в предмете дискуссии относительно поведения в растворе кальция и натрия. Не менее важным вопросом является формирование их анионного состава и особенно его главной составляющей – карбонатной системы. Эта сторона вопроса обычно не обсуждается и традиционно ограничивается утверждением появления карбонатных ионов в результате окисления/«горения» органического вещества. Между тем это далеко не совсем так. В рамках данной работы невозможно рассмотреть этот вопрос должным образом. Следует лишь заметить, что в результате проведенного исследования установлена активная трансформация как элементов карбонатной системы, так и соединений кремния, влияющих на анионный состав вод содового типа. Эта трансформация протекает как в пластовых условиях, так и при движении подземных вод от мест формирования к местам разгрузки и особенно на поверхности при отборе проб и проведении химико-аналитических исследований.

Данное исследование включает атмосферный и литогенный этапы формирования подземных вод и раскрывает процессы формирования содовых вод хотя и представительной, но определенной группы. Большой интерес и важность для рассматриваемой проблемы представляет биогенный этап формирования подземных вод, который требует специального рассмотрения. Кроме того, необходимо раскрыть пути формирования солоноватых, соленых и рассольных подземных вод как чистого содового, так и смешанного состава.

Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала [Текст] / Р. Ф. Абдрахманов, В. Г. Попов – Уфа: АН РБ, Гилем. 2010. – 420 с.
2. Дислер В.Н. Гидрогеологический анализ регионального распространения ломонтита на Сахалине [Текст] / В. Н. Дислер // Литология и полез. ископаемые. – 1981. № 5. – С. 137–151.
3. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии [Текст] / И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
4. Копорулин В.И. О происхождении цеолитового цемента в песчано-гравийных породах юго-восточной части Иркутского бассейна // Докл. АН СССР. Сер. петрограф. 1961. Т. 31. № 1. С. 174–177.
5. Копорулин В.И. Типы вторичных изменений песчано-гравийных пород угленосной толщи Иркутского бассейна и их возможная связь с подземными водами [Текст] / В. И. Копорулин // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. – № 3. – С. 72–87.
6. Копорулин В.И. Мезозойские и кайнозойские терригенные отложения Северо-Востока и Дальнего Востока России [Текст] / В. И. Копорулин. – М.: Наука. 1992. – 125 с.
7. Копорулин В.И. О формировании ломонтита в осадочных отложениях (на примере осадочных толщ России) / В. И. Копорулин [Текст] / В. И. Копорулин // Литология и полез. ископаемые. – 2013. – № 2. – С. 128–144.
8. Коржинский Д.С. Факторы равновесия при метасоматозе [Текст] / Д. С. Коржинский // Изв. АН СССР, Сер. геол. – 1950. – № 3. – С. 21–49.
9. Крайнов С.Р. Формирование высокощелочных подземных вод в верхних водоносных горизонтах [Текст] / С. Р. Крайнов, А. П. Белоусова, Б. Н. Рыженко // Водные ресурсы. – 2001 а. – Т. 28. – № 5. – С. 540–551.
10. Крайнов С.Р. Геохимические системы формирования высококарбонатных щелочных подземных вод в верхних водоносных горизонтах [Текст] / С. Р. Крайнов, А. П. Белоусова, Б. Н. Рыженко / Геохимия. – 2001 б. – № 12. – С. 1251–1264.
11. Павлов С.Х. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» [Текст] / С. Х. Павлов, К. В. Чудненко // Геохимия. – 2013 – № 12. – С. 1090–1104.
12. Павлов С.Х. Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины [Текст] / С. Х. Павлов, К. В. Чудненко, В. А. Голубев, А. И. Оргильянов, П. С. Бадминов, И. Г. Крюкова // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 1. – С. 221–248]. <https://doi.org/10.5800/GT-2018-9-1-034>
13. Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы [Текст] / Ф. Дж. Петтиджон. – М.: Недра, 1981. 751 с.
14. Попов В.Г. Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии [Текст] / В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов. – Уфа: Гилем. – 2013. – 355 с.
15. Посохов Е.В. Происхождение содовых вод в природе [Текст] / Е. В. Посохов. – Л.: Гидрометеиздат. – 1969. – 153 с.
16. Усть-Илимское водохранилище. Подземные воды и инженерная геология территории [Текст] / Под ред. М.М. Одинцова. Новосибирск: Наука. – 1975. – 215 с.
17. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения [Текст] / К. В. Чудненко. – Новосибирск: Гео. 2010. – 287 с.
18. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Изд. 2-е испр. и доп. [Текст] / С. Л. Шварцев. – М.: Недра. 1998. – 387 с.
19. Шварцев С.Л., Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода [Текст] / С. Л. Шварцев, Б. Н. Рыженко, В. А. Алексеев, Е. М. Дутова, И. А. Кондратьева, О. Е. Лепокурова. – Новосибирск: СО РАН. 2007. – Т. 2. – 389 с.
20. Шеньман Б.М. Гидрокарбонатные натриевые подземные воды Приангарья [Текст] / Б. М. Шеньман // Гидрогеохимия осадочных бассейнов: Труды Российской научной конференции. – Томск: Изд-во НТЛ. 2007. – С. 309–316.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25-100° С

Соктоев Б.Р.¹, Еремин О.В.², Эпова Е.С.², Русаль О.С.², Арынова Ш.Ж.³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

³Торайгыров университет, г. Павлодар, Республика Казахстан

Геохимия урана в природных условиях, в том числе в водных растворах, достаточно разнообразна [4]. Особенности миграции урана зависят от ряда ведущих физико-химических параметров: pH, Eh, наличие комплексообразователей (карбонаты, фосфаты, сульфаты и др.) [13, 15, 17]. В окислительных условиях уран встречается преимущественно в шестивалентной форме (U^{6+}) в виде уранил-иона (UO_2^{2+}), который образует более стабильные комплексы, соответственно, более мобилен в природных водах [15]. В присутствии карбонат-иона уранил-ион легко связывается с ним, формируя соединения $(UO_2)(CO_3)^0$, $(UO_2)(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ [11, 12], и выпадает в осадок с основными карбонатными минералами (кальцит, арагонит, доломит). Осаждение урана из растворов обычно связано с более высокой скоростью испарения или локальным перенасыщением [21], что наблюдается в случае кипячения питьевой воды (сочетание термодинамического и испарительного геохимических барьеров). Формирование осадков в виде карбонатов в бытовых условиях является сложным физико-химическим процессом, контролируемым многими факторами, которые определяют кинетику процесса: температура, гидродинамика, состав воды и другие.

Экспериментальные и натурные исследования параллельных проб воды и антропогенных карбонатов на территории ряда регионов России (Иркутская и Томская области, Республика Бурятия) и Казахстана (Павлодарская область) [1, 5, 6], а также в ряде стран (США, ЮАР) [9, 19] выявили, что между содержанием урана в воде и антропогенных карбонатах фиксируется положительная корреляционная связь (показатель линейной корреляции варьирует от 0,62 до 0,96).

Однако, ключевой вопрос, который возникает по результатам данных исследований, – это форма нахождения урана в процессе кипячения в бытовых условиях. Ответ на этот вопрос может быть найден с применением методов физико-химического моделирования. Исходя из этого, целью данной работы является провести физико-химическое моделирование поведения урана в питьевых водах в интервале температур 25-100 °С для определения форм нахождения урана в антропогенных карбонатах.

Фактическим материалом для выполнения физико-химического моделирования послужили результаты анализов химического состава природных вод, используемых для целей питьевого водоснабжения на территории Байкальского региона и Павлодарской области. Физико-химическое моделирование проведено в ПК «Селектор» [8] методом расчета термодинамических равновесий 1 литра воды при нагревании от 25 до 100° С. Для расчетов использованы данные по макрокомпонентному (катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , $Fe_{общ}$, анионы: SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) составу вод и содержанию урана в параллельных пробах воды и антропогенных карбонатов по данным ICP-MS.

Для минералов урана, возможных в рассматриваемой системе химических элементов, были проведены расчёты стандартных энергий Гиббса образований (ΔfG°) по расчётным моделям [10, 14]. Термодинамические данные соединений урана (карбонаты, сульфаты, оксиды (гидроксиды) и пероксиды) внесены в базу данных ПК «Селектор». База данных водных форм дополнена трикарбонатными комплексами уранила с щелочноземельными металлами [18]. При расчётах использовались данные термодинамических свойств твёрдых соединений [20].

Содержания урана в водах (31 проба), за небольшим исключением, незначительно превышают базовые уровни воды озера Байкал – 0,4-0,7 мкг/л [2] и находятся в интервале концентраций 0,001-130 мкг/л. В то же время содержание урана в параллельных пробах антропогенных карбонатов варьирует в широком диапазоне концентрации: от 0,4 до 262,4 мг/кг, что в большинстве случаев выше литературных фоновых данных – кларк осадочных карбонатных пород (2,2 мг/кг) [3], накипь из воды оз. Байкал (4,51 мг/кг) [7]. Между содержанием урана в воде и антропогенных карбонатах выявлена положительная корреляционная связь ($R = 0,72$) (рис. 1).

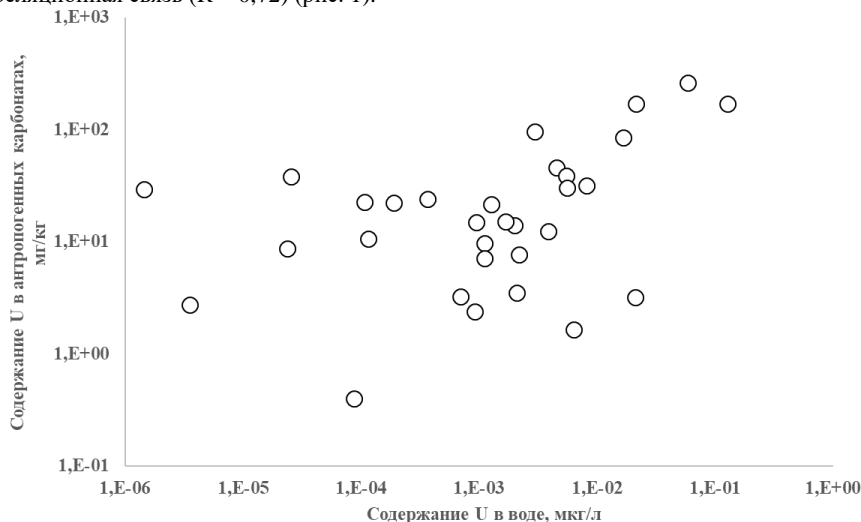


Рис. 1. Зависимость между содержанием урана в воде и антропогенных карбонатах

Результаты физико-химического моделирования показали, что практически все изученные воды не равновесны при температуре 25 °С. Выпадающий осадок при данной температуре представлен в основном доломитом ($CaMg(CO_3)_2$), иногда

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

кальцитом (CaCO_3), бруситом ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), гематитом (Fe_2O_3), изредка пиритом (FeS_2). При повышении температуры до 65°C в осадок в большинстве проб дополнительно выпадает нахколит (NaHCO_3), до 95°C – в ряде проб образуется ангидрит (CaSO_4). При температуре 100°C (кипение воды) не наблюдается разницы по сравнению с температурой 95°C в фазовом составе выпадающих осадков, различия выявлены только в массе осадка (накипи) (рис. 2). Уран из растворов переходит в фазы ворланита ($\text{Ca}(\text{U}^{6+})\text{O}_4$) и гримзелита ($\text{K}_3\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Преобразование урановых фаз при этом не происходит. Некоторые исследователи полагают, что редкий минерал ворланит может образовываться в гипергенных условиях [16].

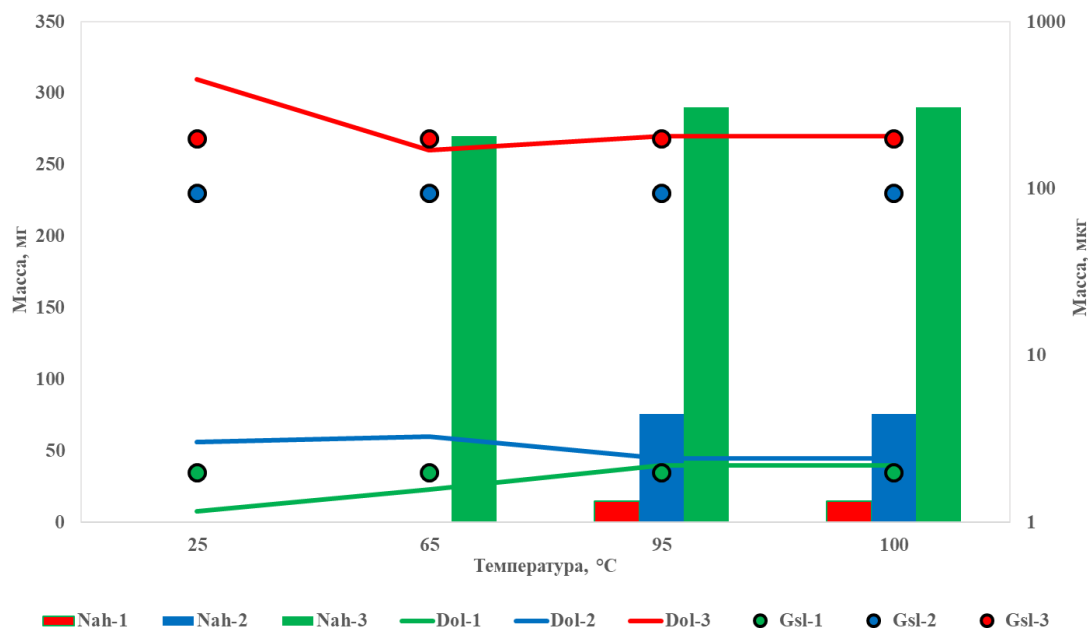


Рис. 2. Изменение массы осадка при изменении температуры

Примечание: Nah – нахколит, Dol – доломит, Gsl – гримзелит, цифры 1-3 соответствуют концентрациям урана в антропогенных карбонатах 2,7 мг/кг, 22,3 мг/кг и 262,4 мг/кг.

Несомненно, что на поведение урана в природных водах влияют и многие другие растворимые компоненты, таких как силикаты, фосфаты и другие. Однако, проведённое физико-химическое моделирование показывает, что процесс отстаивания и кипячения воды приводит к удалению растворимых соединений урана в состав осадка или накипи в виде ворланита или гримзелита. Работы будут продолжены для других объектов и возможного расширения рассматриваемых систем дополнительным спектром химических элементов.

Работа выполнена в рамках реализации гранта РФФИ (№ 22-27-00281)

Литература

1. Арынова, Ш. Ж. Элементный состав солевых образований из природных пресных вод как индикатор экологической безопасности водопользования [Текст]: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Арынова Шынар Жаныбековна. – Томск, 2016. – 22 с.
2. Ветров, В. А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал [Текст] / В. А. Ветров, А. И. Кузнецова, О. А. Складорова // География и природные ресурсы. – 2013. – № 3. – С. 41-45.
3. Григорьев, Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры [Текст] / Н. А. Григорьев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.
4. Евсеева, Л. С. Геохимия урана в зоне гипергенеза [Текст] / Л. С. Евсеева, А. И. Перельман, К. Е. Иванов. – М.: Госатомиздат, 1975. – 280 с.
5. Монголина, Т. А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории [Текст]: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Монголина Татьяна Александровна. – Томск, 2011. – 21 с.
6. Соктоев, Б. Р. Геохимия карбонатной составляющей природных пресных вод и ее индикаторное значение в эколого-геохимических и прогнозно-металлогенических исследованиях (на примере Байкальского региона) [Текст]: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Соктоев Булат Ринчинович. – Томск, 2015. – 22 с.
7. Соктоев, Б. Р. Естественные радиоактивные элементы (Th, U) в солевых отложениях природных пресных вод [Текст] / Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, Ш. Ж. Арынова, Н. В. Барановская // Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: STT, 2016. – С. 599-603.
8. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения [Текст] / К. В. Чудненко. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2010. – 176 с.
9. Assessment of inorganic accumulation in drinking water system scales and sediments [Текст] / M. J. Friedman, A. S. Hill, S. H. Reiber et al. – Denver: Water Research Foundation, 2010. – 353 p.
10. Chen, F. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U^{6+} phases: An empirical method of prediction [Текст] / F. Cheng, R. C. Ewing, S. B. Clark // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 650-664.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

11. Cumberland, S. A., Douglas G., Grice K., Moreau J.W. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geo-logical and geochemical processes [Текст] / S. A. Cumberland, G. Douglas, K. Grice, J. W. Moreau // *Earth-Science Reviews*. – 2016. – Vol. 159. – P. 160-185.
12. Gurzhiy, V. V. Crystal chemistry and structural complexity of the uranyl carbonate minerals and synthetic compounds [Текст] / V. V. Gurzhiy, S. A. Kalashnikova, I. V. Kuporev, J. Plášil // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11. – Article 704.
13. Langmuir, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits [Текст] / D. Langmuir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – Vol. 42. – P. 547-569.
14. Mostafa, A. T. M. G. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions [Текст] / A. T. M. G. Mostafa, J. M. Eakman, S. L. Yarbo // *Industrial Engineering Chemical Research*. – 2001. – Vol. 34. – P. 4577-4582.
15. Mühr-Ebert, E. L. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques [Текст] / E. L. Mühr-Ebert, F. Wagner, C. Walther // *Applied Geochemistry*. – 2019. – Vol. 100. – P. 213-222.
16. Othmane, G. Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico) [Текст] / G. Othmane, Th. Allard, N. Menguy, G. Morin, I. Esteve, M. Fayek, G. Calas // *American Mineralogist*. – 2013. – Vol. 98. – P. 518-521.
17. Silva, R. J. Actinide environmental chemistry [Текст] / R. J. Silva, H. Nitsche // *Radiochimica Acta*. – 1995. – Vol. 70-71. – P. 377-396.
18. Vercouter, Th. A modelling exercise on the importance of ternary alkaline earth carbonate species of uranium(VI) in the inorganic speciation of natural waters [Текст] / Th. Vercouter, P. E. Reiller, E. Ansoborlo, L. Fevrier, R. Gilbin, C. Lomenech, V. Philippini // *Applied Geochemistry*. – 2015. – Vol. 55. – P. 192-198.
19. Winde, F. Uranium contaminated drinking water linked to leukaemia – Revisiting a case study from South Africa taking alternative exposure pathways into account [Текст] / F. Winde, E. Erasmus, G. Geipel // *Science of The Total Environment*. – 2017. – Vol. 574. – P. 400-421.
20. Yokokawa, H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds [Текст] / H. Yokokawa // *Journal of the national chemical laboratory for industry*. – 1988. – Vol. 83. – P. 27-118.
21. Zhiwei, N. Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: Effects of aging time and U(VI) concentration [Текст] / N. Zhiwei, W. Xiaoyan, Q. Shirong, W. Hanyu, P. Duoqiang, W. Wangsuo, F. Qiaohui // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 220. – P. 1100-1107.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ И АДСОРБЦИИ МОЛИБДЕНА ВТОРИЧНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Солдатова Е.А.

Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия

Молибден, хотя и считается важным микроэлементом как для животных, так и для человека [1], является потенциально токсичным [2]. Данные по его влиянию на организм человека ограничены, однако известно, что длительное поступление повышенных доз молибдена могут приводить к развитию заболеваний мочеполовой системы и другим негативным эффектам [3], [4]. Это определяет необходимость исследований миграции и осаждения Мо в системе почва-грунтовые воды, в особенности в пределах сельскохозяйственных территорий, где этот элемент может рассматриваться и как элемент питания растений и как загрязнитель грунтовых вод, использующихся для хозяйственно-бытового водоснабжения в условиях отсутствия централизованного водоснабжения.

Биологически доступный молибден в форме оксианиона MoO₄²⁻ является подвижным и подвержен выщелачиванию, что обуславливает миграцию из почвы в грунтовые воды [2]. Недостаток биодоступного молибдена в почве связывают также с сорбцией молибдата органическим веществом почв и оксидами Fe, что особенно характерно для кислых почв [5–7], что в то же время должно способствовать ограничению миграции Мо в грунтовые воды. Помимо адсорбции на оксидах, гидроксидах и сульфидах Fe [8–10], экспериментальные работы показали возможность адсорбцию на оксидах и гидроксидах Al и Mn и глинистых минералах, особенно при низких значениях pH [11–14]. В данной работе сделана попытка оценить адсорбцию молибдена новообразующимися из ирригационных вод минералами с помощью численного моделирования. Это позволило проанализировать влияние сорбционного геохимического барьера на биологическую доступность молибдена в системе вода-почва.

Объект исследований

Объектом исследования в данном случае являлись ирригационные воды, отобранные в пределах рисовых полей провинции Цзянси (КНР). Ранее уже была продемонстрирована возможность осаждения каолинита из ирригационных вод и рассмотрено влияние комплексообразования металлов с органическими лигандами [15], однако не была учтена возможность сорбции микрокомпонентов на формирующихся гидрогеонно-минеральных комплексах. В настоящей работе в модель была добавлена возможность образования адсорбированных комплексов молибдена. В качестве сравнения и для оценки влияния pH среды на сорбцию также была рассмотрена адсорбция молибдена на минералах, формирующихся из вод естественного ветланда, расположенного в том же районе.

Район исследований располагается в бассейне оз. Поянху (Китай) и представляет собой обширную аллювиальную равнину, где естественные и искусственные ветланды (рисовые поля и др. обводненные сельскохозяйственные угодья для выращивания аквакультур) имеют широкое распространение в связи с особенностями гидрологии региона и развитой сельскохозяйственной деятельностью. Подробную характеристику района исследований и описание методики опробования и химического анализа воды можно найти в работе [16].

Методика моделирования

Моделирование сорбции молибдена проведено в программном комплексе (ПК) HCh [17]. Модель включала в себя следующие независимые компоненты: Al, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cu, FA (fulvic acids), Fe, H, HA (humic acids), K, Mg, Mn, Mo, N, Na, O, Pb, S, Si, U, W, Zn.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Для создания модели база данных была дополнена свободными энергиями образования комплексов металлов с органическими лигандами и свободными энергиями образования адсорбированных комплексов молибдена при стандартных условиях (298.15 K, 1 bar). Методика введения в состав модели FA и HA и расчета свободных энергий образования комплексов металлов с этими лигандами описана в работе [15].

Для внесения в модель адсорбированных комплексов молибдена для начала была оценена возможность осаждения из водного раствора минеральной фазы. По результатам равновесного термодинамического моделирования было показано, что из ирригационных вод и вод естественного wetlands потенциально осаждаются каолинит [15]. Кроме того, из вод естественного wetlands в одной из точек происходит осаждение гетита. Таким образом, в дальнейшем рассматривалась образование адсорбированных комплексов Mo на каолините и гетите.

Предполагается, что механизм адсорбции Mo на оксидах Al и Fe заключается в обмене лиганда с поверхностными гидроксильными ионами минерала с образованием специфически адсорбированных поверхностных внутрисферных комплексов. Такой процесс хорошо описывается моделью постоянной электрической емкости [18]. Модель учитывает заряд как на анионе адсорбата, так и на поверхности адсорбента. Поскольку на поверхности слоистых силикатов, к которым относятся глины, присутствуют алюмоиольные группы, [13] предположили, что адсорбция молибдата каолинитом также будет успешно описана моделью постоянной электрической емкости. Эту же модель использовали в своей работе [12] при описании адсорбции молибдата на оксидах, глинистых минералах и почвах. Константы реакций адсорбции ($K_{Mo(int)}$), полученные в этой работе, были использованы для расчета свободной энергии образования адсорбированного комплекса Mo. Константа адсорбции Mo на каолините взята по данным, полученным для KGa-2 каолинита, константа адсорбции на гетите – для плохо кристаллизованного гетита [12]. Константы ионизации $H_2MoO_4(aq)$ для расчета свободной энергии Гиббса можно найти в той же работе. Рассчитанные свободные энергии образования адсорбированных комплексов Mo приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свободная энергия формирования адсорбированных комплексов молибдена

| Адсорбция Mo гетитом | | Адсорбция Mo каолинитом | |
|----------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|
| $FeOHMoO_4(s)$ | $FeOMoO_4(s)$ | $Al_2Si_2O_5(OH)_3HMoO_4(s)$ | $Al_2Si_2O_5(OH)_3MoO_4(s)$ |
| -1195467 | -1160972 | -4481998 | -4446591 |

Адсорбированные комплексы были внесены в базу ПК HCh Unitherm как минеральная фаза. Следует отметить, что было сделано некоторое допущение: адсорбированные комплексы $FeOMoO_4^-$ и $Al_2Si_2O_5(OH)_3MoO_4^-$ были внесены в базу без заряда в силу особенностей программы. Поскольку в данной работе рассматривается только адсорбция молибдена, такое допущение видится автору приемлемым.

Состав системы был задан через следующие компоненты: H_2O , $CO_2(aq)$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , FA^{2-} , HA^- , $SiO_2(aq)$, Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , MoO_4^{2-} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , U^{4+} , WO_4^{2-} , $O_2(aq)$. Химический состав ирригационных вод и вод естественного wetlands приведен в работе [16].

Зависимые компоненты водного раствора и минеральные фазы, включенные в состав модели, представлены в Табл. 2. Минеральные фазы выбраны по опыту предыдущих исследований грунтовых вод и вмещающих пород и минерального состава донных осадков и рисовых почв, приведенных в работе [16].

Сравнительное численное моделирование было проведено на примере двух моделей. Модель 1 включала в себя только минералы в качестве твердой фазы и не учитывала образование адсорбированных комплексов. Модель 2 учитывала возможность образования адсорбированных комплексов молибдена. Состав зависимых компонентов водной фазы идентичен для обеих моделей.

Результаты и обсуждение

Содержание растворенного молибдена в исследуемых водах изменяется от 0.15 до 1.5 мкг/л. Максимальное содержание характерно для ирригационной воды (табл. 2). Значение pH модельного водного раствора соответствует измеренным *in situ* значениям [16].

Миграция молибдена в водном растворе происходит преимущественно в виде комплекса MoO_4^{2-} , и в меньшей степени в виде $HMoO_4^-$. В Модели 1 без учета адсорбции весь молибден мигрирует в растворенной форме, поскольку собственных минералов при таких низких концентрациях не образует. При включении возможности адсорбции Mo на каолините и гетите (Модель 2) элемент практически полностью связывается твердой фазой. В растворе остается лишь его незначительное количество (табл. 2).

В пробе P94, где из раствора осаждается гетит, адсорбции на каолините не происходит, весь Mo сорбируется новообразованным гетитом. Масса минеральной фазы, не занятой адсорбированными комплексами Mo, согласно Модели 2 снижается незначительно по сравнению с Моделью 1. Адсорбированный комплекс молибдена занимает от 0,05 до 9 % от валового содержания сорбента (каолинита или гетита), определенного по данным Модели 1. Наименьшая масса адсорбированного комплекса характерна для точки P94, где происходит адсорбция на гетите. В этой же точке отмечается наименьшая измеренная концентрация Mo в растворе (0.15 мкг/л). Наибольшая масса адсорбированного комплекса наблюдается в точке P103, в которой измеренная концентрация Mo в растворе была максимальной (1.5 мкг/л).

Миграция молибдена в изучаемых водах в виде оксианиона MoO_4^{2-} и иона $HMoO_4^-$ является закономерной и определяется pH среды. Так, при pH выше 6 ожидается практически полное отсутствие $HMoO_4^-$ и полное доминирование молибдата [19]. Результаты моделирования показали, что при росте pH от 5.4 до 6.4 содержание $HMoO_4^-$ в процентном отношении от суммарного содержания молибдена в водном растворе уменьшается от 8 до 0.5 %. Это справедливо как для обеих моделей: расхождение относительного содержания MoO_4^{2-} и $HMoO_4^-$ не существенны и не превышают 0.1 %. Также точки хорошо ложатся в поле стабильности MoO_4^{2-} на диаграмме Пурбе при низких концентрациях молибдена.

Что касается адсорбции Mo, четкой зависимости от pH выявить не удалось, поскольку при заданных природных концентрациях молибдена, почти вся его масса адсорбируется каолинитом или гетитом (табл. 2). Таким образом, в нашем

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

случае масса адсорбированного комплекса определяется только концентрацией Мо в растворе. Однако можно отметить, что адсорбция на гетите первостепенна, в присутствии гетита Мо сначала адсорбируется на нем. Это связано с особенностями сорбентов. Пик адсорбции у окислов железа приходится на значения pH 4–5 и далее снижается в интервале от 5 до 8. В то время как у глинистых минералов пик адсорбции наблюдается при значении pH 3 и быстро снижается при повышении pH в интервале от 3 до 7. В целом, по весу адсорбция Мо на оксидах и гидроксидах больше, чем на каолините [12]. Таким образом, при равных значениях pH и низких концентрациях молибден скорее будет адсорбироваться на оксиде Fe нежели на каолините.

Таблица 2

Растворенные комплексы Мо и вторичные минералы, формирующиеся из водного раствора в двух типах термодинамических моделей, и некоторые параметры водного раствора

| Растворенные комплексы, вторичные минералы и параметры раствора | Ирригационные воды | | Естественные ветланды | |
|---|--|----------|-----------------------|----------|
| | P103 | P105 | P92 | P94 |
| Общие параметры моделей | | | | |
| Мо (валовая концентрация в растворе), моль | 1.53E-08 | 5.24E-09 | 6.44E-09 | 1.56E-09 |
| Ионная сила раствора, моль/кгH ₂ O | 0.004 | 0.004 | 0.001 | 0.001 |
| pH | 6.67 | 5.76 | 5.39 | 6.39 |
| Модель 1: без адсорбции Мо | | | | |
| | Концентрация в водном растворе | | | |
| MoO ₄ ²⁻ , моль/кгH ₂ O | 1.53E-08 | 5.07E-09 | 5.91E-09 | 1.54E-09 |
| HMoO ₄ ⁻ , моль/кгH ₂ O | 5.86E-11 | 1.73E-10 | 5.30E-10 | 1.30E-11 |
| MoO ₂ ⁺ , моль/кгH ₂ O | 3.77E-23 | 8.47E-21 | 1.63E-19 | 3.49E-23 |
| | Вторичные минералы, осаждающиеся из раствора | | | |
| Goethite, моль | - | - | - | 3.06E-06 |
| Kaolinite, моль | 1.85E-07 | 5.74E-07 | 7.36E-08 | 7.27E-08 |
| Модель 2: с учетом адсорбции Мо | | | | |
| | Концентрация в водном растворе | | | |
| MoO ₄ ²⁻ , моль/кгH ₂ O | 1.09E-17 | 1.73E-19 | 2.96E-20 | 4.83E-21 |
| HMoO ₄ ⁻ , моль/кгH ₂ O | 4.76E-20 | 6.09E-21 | 2.69E-21 | 4.33E-23 |
| MoO ₂ ⁺ , моль/кгH ₂ O | 3.76E-32 | 3.19E-31 | 8.56E-31 | 1.30E-34 |
| | Вторичные минералы, осаждающиеся из раствора | | | |
| Goethite, моль | - | - | - | 3.05E-06 |
| FeOMoO ₄ (s), моль | - | - | - | 1.56E-09 |
| Kaolinite, моль | 1.69E-07 | 5.39E-07 | 6.76E-08 | 7.27E-08 |
| Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₃ MoO ₄ (s), моль | 1.53E-08 | 5.52E-09 | 6.40E-09 | |

Примечание: “-” – фаза не образуется; (s) – адсорбированные комплексы молибдена.

К недостаткам модели следует отнести игнорирование конкурентной адсорбции. В данном случае, исходя из химического состава изучаемых вод, конкурентами молибдена за образование внутрисферных комплексов могли бы быть фосфат-ион и вольфрамат [16]. Однако, учитывая тот факт, что в Модели 2 большая часть сорбента остается не занятой сорбатов, конкурентной адсорбцией в этой задаче можно пренебречь. Очевидно, что концентрации компонентов достаточно низкие, чтобы им хватило внутрисферных позиций новообразованных минералов.

Также под вопросом остается возможность формирования сорбированных комплексов на внешней сфере. В ходе работы были рассчитаны свободные энергии образования адсорбированных комплексов Мо на гетите и каолините. Термодинамическая модель, созданная на основе этих данных, позволила оценить масштабы адсорбции молибдена новообразованными гидрогенными минералами. Было показано, что формирование сорбционного барьера способствует полному удалению молибдена из раствора при низких его концентрациях. Большая часть новообразованных минералов оказывается не задействована в процессе адсорбции молибдена, а значит способна сорбировать другие металлы. Таким образом, осаждение из раствора оксидов и глинистых минералов способствует исключению молибдена из биогеохимического цикла азота и лимитированию азотфиксации. С другой стороны, очевидно, что формирование вторичных гидрогенно-минеральных комплексов служит барьером к распространению загрязнения в системе почва-грунтовые воды даже без учета состава подстилающих пород. Однако, в данном случае, при низких концентрациях молибдена, адсорбцию на новообразованных минералах можно рассматривать скорее, как негативный фактор, снижающий доступность молибдена для биохимических процессов цикла азота.

Автор выражает благодарность Борису Николаевичу Рыженко (ГЕОХИ РАН) за его ценные советы в области создания модели сорбции. Работа поддержана программой развития Тюменского государственного университета (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030») и проектом CarboRus (075-15-2021-610).

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Литература

1. World Health Organization (WHO). Molybdenum in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. – Geneva: WHO Press, 2011.
2. Albasel N., Pratt P. F. Guidelines for Molybdenum in Irrigation Waters // Journal of Environmental Quality. – 1989. – vol. 18, no. 3. – pp. 259–264, doi: 10.2134/jeq1989.00472425001800030002x.
3. Vyskočil A., Viau C. Assessment of molybdenum toxicity in humans // Journal of Applied Toxicology. – 1999. – vol. 19, no. 3. – pp. 185–192, doi: 10.1002/(SICI)1099-1263(199905/06)19:3<185::AID-JAT555>3.0.CO;2-Z.
4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profile for Molybdenum [Report], 2020.
5. Wurzbarger N., Bellenger J. P., Kraepiel A. M. L., Hedin L. O. Molybdenum and Phosphorus Interact to Constrain Asymbiotic Nitrogen Fixation in Tropical Forests // PLoS One. – 2012. – vol. 7, no. 3: e33710. doi: 10.1371/journal.pone.0033710.
6. Barron A. R., Wurzbarger N., Bellenger J. P., Wright S. J., Kraepiel A. M. L., Hedin L. O. Molybdenum limitation of asymbiotic nitrogen fixation in tropical forest soils // Nature Geoscience. – 2009. – vol. 2, no. 1. – pp. 42–45, doi: 10.1038/ngeo366.
7. Gustafsson J. P., Tiberg C. Molybdenum binding to soil constituents in acid soils: An XAS and modelling study // Chemical Geology. – 2015. – vol. 417. – pp. 279–288, doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.10.016.
8. Xu N., Christodoulatos C., Braida W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions // Chemosphere. – 2006. – vol. 62, no. 10. – pp. 1726–1735, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.06.025.
9. Xu N., Christodoulatos C., Braida W. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite // Chemosphere. – 2006. – vol. 64, no. 8. – pp. 1325–1333, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.043.
10. Gustafsson J. P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite // Chemical Geology. – 2003. – vol. 200, no. 1–2. – pp. 105–115, doi: 10.1016/S0009-2541(03)00161-X.
11. Iwai T., Hashimoto Y. Adsorption of tungstate (WO₄) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO₄) and molybdate (MoO₄) oxyanions // Applied Clay Science. – 2017. – vol. 143. – pp. 372–377, doi: 10.1016/j.clay.2017.04.009.
12. Goldberg S., Forster H. S., Godfrey C. L. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils // Soil Science Society of America Journal. – 1996. – vol. 60. – pp. 425–432.
13. Motta M. M., Miranda C. F. Molybdate Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite, and Illite: Constant Capacitance Modeling // Soil Science Society of America Journal. – 1989. – vol. 53, no. 2, pp. 380–385, doi: 10.2136/sssaj1989.03615995005300020011x.
14. Manning B. A., Goldberg S. Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals // Soil Science Society of America Journal. – 1996. – vol. 60, no. 1. – pp. 121–131, doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010020x.
15. Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // E3S Web of Conferences. – 2020. – vol. 222: 05022, doi: 10.1051/e3sconf/202022205022.
16. Soldatova E., Dong Y., Li J. et al. Geochemical conditions of natural wetland and paddy fields in the Poyang Lake area, China // SN Applied Sciences. – 2021. – vol. 3(1): 134, doi: 10.1007/s42452-020-04060-8.
17. Shvarov Y.V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows // Geochemistry International. – 2008. – vol. 46, no 8. – pp. 834–839.
18. Stumm W., Wehrli B., Wieland E. Surface Complexation and Its Impact on Geochemical Kinetics // Croatica Chemica Acta. – 1987. – vol. 60, no. 3. – pp. 429–456.
19. Nakamura T., Nishihama S., Yoshizuka K. A Novel Extractant Based on D-Glucosamine for the Extraction of Molybdenum and Tungsten // Solvent Extraction Research and Development. – 2009. – vol. 16. – pp. 47–56.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ И РАСТВОРОВ С НАБУХАЮЩИМИ ГЛИНИСТЫМИ ПОРОДАМИ

Храмченков М.Г.^{1,2}, Трофимова Ф.А.³, Долгополов Р.Э.²

¹*Казанское Отделение Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, Казань, Россия*

²*Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

³*ЦНИИгеолнеруд, Казань, Россия*

Глины давно являются объектом интенсивного изучения для различных разделов геологии, наук и производств, связанных с добычей углеводородов, и различных отраслей технологии в силу тех функций, которые глины выполняют, и прежде всего наличия у глин ряда специфических свойств (низкая проницаемость, способность к набуханию, пластичность во влажном состоянии и ряд других). Так, слабопроницаемые глинистые горные породы обычно играют роль водоупоров (флюидоупоров для неорганических жидкостей). Другими словами, глины в водоносных или нефтяных пластах [4] выступают как естественный буфер при поверхностном загрязнении подземных вод [1], являются сырьем для строительной и других отраслей промышленности (керамика, строительные изделия, буровые растворы).

Под термином «глины» чаще всего понимают тонкозернистые осадочные горные породы, обычно пылеватые в сухом состоянии и приобретающие пластичность при увлажнении. Своими специфическими свойствами глины обязаны присутствию в их составе глинистых минералов. Нас далее будут интересовать минералы группы смектитов, обладающие, как правило, в силу ряда причин способностью изменять свои механические свойства и размеры кристаллической решетки при увлажнении (набухать в парах и водных растворах). Другими словами, далее нас будут интересовать набухающие глинистые минералы. Частицы набухающих глинистых минералов, как правило, представляют собой тонкие листовые образования [7], обычно нескольких сотен нанометров по ширине и нескольких нанометров в высоту. Мы не будем подробно останавливаться на структурно-кристаллохимических особенностях частиц набухающих глинистых минералов, поскольку по этому вопросу имеется обширная библиография. Заметим лишь, что, как правило, частицы глинистых минералов несут отрицательный электрический заряд из-за изоморфных замещений трехвалентных атомов

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

в кристаллической решетке на двухвалентные. Возникший избыток отрицательного заряда компенсируется катионами, адсорбированными на поверхности частиц.

Ниже приводятся результаты экспериментов, в которых автором вместе с соавторами [2] исследовались некоторые свойства монтмориллонитовых глин. Образцом служила полиминеральная глина, содержащая 32% МК (смесь монтмориллонита (ММ) и смешанослойного монтмориллонит-гидрослюдистого (ГМ) образования с преобладанием ММ). Анализ, выполненный на порошке исходной воздушно-сухой глины методом статической влагоемкости при некоторых влажностях воздуха, показал, что в парах воды гидратация кристаллитов МК идет преимущественно на базальных поверхностях в форме внутрикристаллического набухания (таблица 1, коэффициент $K = 1,49$, $K = w(0,92\%) / w(0,43\%)$, w – влажность воздуха). После обработки этой глины раствором хлорида натрия, а затем промывки водой глина набухла в специальной ячейке с жесткими стенками, т. е. в условиях ограниченного объема. После заполнения всего объема ячейки глину извлекали, сушили на воздухе, растирали до порошка, навески помещали в эксикаторы, где поддерживалось заданное давление паров воды. После достижения равновесия оказалось, что гидратация глинопорошка этого образца в сравнении с исходной глиной при одинаковых давлениях паров воды возросла в 2,8 – 2,9 раза. При этом основная масса воды была поглощена в микрокапиллярах (коэффициент $K = 3,82$), и лишь одна треть воды была адсорбирована с образованием гидратной прослойки на базальных поверхностях кристаллитов. Таким образом, солевая обработка раствором хлорида натрия с последующей отмывкой свободных солей привела к резкому изменению структуры глинистых частиц. Эта структура оказалась фиксированной в подсохшей глине даже после ее растирания до порошка, т. е. в зернах размером менее 0,1 мм.

Второй эксперимент был проведен в ячейке со «свободным» объемом в условиях приложения к глине постоянного давления, причем изменения общего объема выявлено не было. Образование структур типа «раскрытого веера» имело место в меньшей степени, поскольку при этом в порошках заметно снизилось капиллярное поглощение воды (коэффициент $K = 3,02$). Очевидно, что в первом опыте осмотическая межкристаллитная вода «захватила» всю свободную поверхность макропор, а во втором опыте этому несколько препятствовало внешнее давление.

Третий эксперимент также проводился в кювете с изменяющимся объемом, но последовательность промывки изменилась – первоначально в глину вводили воду, а затем раствор хлорида натрия, как и в первом опыте. Изменение общего объема выявлено не было. В этом случае в подсушенном глинопорошке микропористость, как и ожидалось, проявилась в еще меньшей степени. Капиллярно-поглощенная вода составила около 70 % от воды, поглощенной в виде гидратных слоев. Был проведен также специальный эксперимент с применением метода мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии (рис.1), который также выявил структурно-фазовые различия в описаниях трех образцов и в сравнении с исходной глиной. В образце исходной глины в процессе ее гидратации в парах воды быстро уменьшалась доля частиц, находящихся в форме конденсационной (твердофазной) структуры. Уже при содержании в глине 13 % воды доля частиц в твердофазной структуре снизилась до 23 % (доля коагуляционной возросла соответственно до 77 %).

Таблица 1

Результаты измерения содержания воды (в граммах на 100 г сухого образца) в образцах глины для различных значений влажности (Миндюшское месторождение РТ, Россия)

| Влажность | 43% | 92% | 93% |
|-----------|------|-------|-------|
| Образец 1 | 5,21 | 19,90 | 36,44 |
| Образец 2 | 6,05 | 18,30 | 26,85 |
| Образец 3 | 6,32 | 18,37 | 36,40 |
| Исходный | 6,47 | 9,69 | 13,16 |

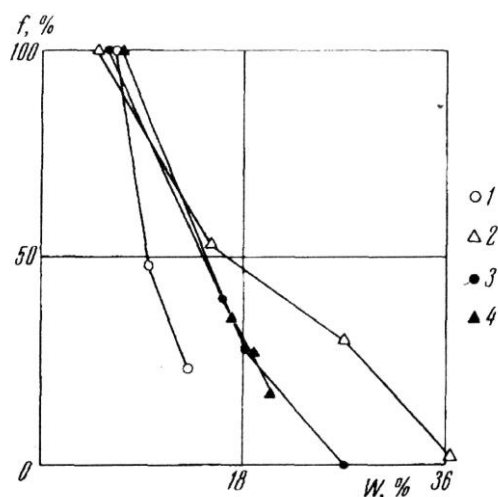


Рис. 1. Затухание относительной интенсивности мессбауэровского сигнала в образцах глины при различной влажности. 1 – исходный образец, 2 – первый образец, 3 – второй образец, 4 – третий образец

Видно, что воздействие солевых растворов на глины вызывает весьма существенные и многообразные изменения на всех структурных уровнях глинистых частиц и в породе в целом. Был проведен пересчет количества влаги, поглощенной глиной в ходе экспериментов с учетом полного обмена катионов кальция на натрий. Было показано, что появление дополнительной влаги может быть объяснено только наличием капиллярной конденсации во вновь образованных

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

микропорах. Также следует отметить, что вывод о появлении микропор вследствие всеерного механизма расширения глинистых частиц при ионном обмене не является, на первый взгляд, бесспорным. Обращает на себя внимание тот факт, что при ионном обмене кальция на натрий число ионов, способных гидратироваться в водяном паре, удваивается. В то же время энергия гидратации кальция в 3,5 раза выше, чем у иона натрия, то же самое относится и к размерам устойчивых аквакомплексов кальция и натрия [10], так что однозначные выводы, которые можно сделать только из изменения в количестве воды, связанной ионами натрия и эквивалентной (по заряду) сумме ионов кальция, сделать трудно. Для дополнительной проверки этого нами был проведен дополнительный опыт по набуханию монтмориллонитовых глин. Были взяты два образца одной и той же глины. Первый образец находился при фиксированной влажности, второй подвергался набуханию за счет изменения (роста) влажности в эксикаторе. Затем второй образец доводили до того же значения влажности, что и первый. В конце эксперимента сравнивали удельные поверхности двух изначально одинаковых образцов. Для этого использовали метод адсорбционно-люминесцентного анализа [5], позволяющий фиксировать долю поверхности частиц, доступную для набухания в монтмориллоните. Метод заключается в фиксации адсорбции крупных при ионном обмене исходных неорганических катионов на органические катионы на базальных поверхностях глинистых частиц из раствора органических красителей-люминофоров (родамин, хризоидин, аурамин, метиленовый голубой). Из-за крупного размера этим катионам доступны лишь базальные поверхности микроагрегатов. Для того, чтобы их адсорбция затронула все базальные поверхности монтмориллонита, необходимо подвергнуть исходную глину специальным процедурам (диспергации) с использованием солей натрия и механоактивации. В ходе проведенных экспериментов было показано, что свободная удельная поверхность глинистых частиц монтмориллонитовой глины в двух образцах после эксперимента различна (табл. 2).

Однако эксперимент показал и более интересные аспекты набухания. Образцы двух месторождений (Огланлинское месторождение (Туркменистан) и Саригюхское месторождение (Армения)), с высоким содержанием монтмориллонитовой составляющей. Эксперименты показали, что их свободная поверхность после эксперимента уменьшилась. Это можно объяснить тем, что процесс поворота частиц за счет преимущественно монтмориллонитового состава глинистого компонента максимально углубился, с разрушением исходных кристаллитов, и образованием новых микропор на тех участках, которые до набухания были внешними поверхностями кристаллитов (табл. 2). Рассмотрим некоторые термодинамические и реологические особенности описания такого процесса.

Таблица 2

Изменение обменной емкости и глинистых чисел образцов глины до (исходного) и после (конечного) их увлажнения.

| Местор-ие | Сосотояние | ОЕ | ЧГ |
|-------------|------------|----|-----|
| Огланлы | начальное | 67 | 291 |
| Огланлы | финальное | 62 | 242 |
| Саригюх | начальное | 77 | 462 |
| Саригюх | финальное | 72 | 410 |
| Березовское | начальное | 47 | 43 |
| Березовское | финальное | 52 | 78 |

На основании уравнений равновесия воды и компонентов раствора (катионов и анионов растворенного вещества), а также первого уравнения Липпмана, [3] $d\gamma/d\varphi = q$ можно получить необходимое соотношение для межслоевых расстояний между глинистыми частицами в зависимости от концентрации раствора и основных физико-химических параметров глины. Условием равновесия служит нуль изменения свободной энергии Гиббса всей системы $\sum_{i=0,1,2} (\mu_i \delta n_i + \bar{\mu}_i \delta \bar{n}_i) + \gamma \delta A + \mu_i^s \delta n_i^s = 0$. Здесь μ – химический потенциал соответствующего компонента, индекс “0” – соответствует воде, индекс “1” – соответствует катионам порового раствора, index “2” – соответствует анионам порового раствора, index “s” означает компонент, который адсорбируется на базальных поверхностях глинистых частиц, n_i – число молей i – го компонента в системе, символ δ означает вариацию соответствующей величины, γ – поверхностное натяжение глинистых частиц, φ – электрический потенциал, q – поверхностный заряд глинистых частиц, выраженный в концентрационных единицах (единица заряда соответствует одной частице), A – площадь поверхности глинистых частиц. Следствием этого, как показано в [6], является соотношение

$$H = A/C_0, A = [q^2 - \gamma^2 / (R^2 T^2)] / [2\gamma / (RT)]. \quad (1)$$

Здесь H – межслоевое расстояние (расстояние между двумя смежными глинистыми частицами). Здесь возможны две ситуации. Когда концентрация межагрегатного раствора мала, то, как известно из коллоидной химии [3], заряд слоя Штерна становится пропорциональным квадратному корню из концентрации раствора, и мы получаем из (1) $q \cong \sqrt{C_0} \Rightarrow H \cong 1/\sqrt{C_0}$. Когда концентрация межагрегатного раствора велика, заряд слоя Штерна становится пропорциональным первой степени концентрации раствора, и мы получаем из (1) $q \cong C_0 \Rightarrow H \cong \text{const}$. Такое поведение соответствует хорошо известным данным по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита, [9]. Если микроагрегаты глины находятся под действием механической нагрузки, то, учитывая определение эффективных напряжений σ^f [8], перепишем (1) в виде $\sigma^f / (1 - m) + 2\gamma / H = 2RT(\sqrt{q^2 / H^2 + C_0^2} - C_0)$. Величину $\sigma^f / (1 - m)$ назовем функцией набухания. Найдем экстремум функции набухания. Для этого приравняем производную по q от функции набухания нулю. Тогда имеем $\varphi / H = RTq / (H^2 \sqrt{q^2 / H^2 + C_0^2})$.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Видно, что по характеру изменения знака этой функции в точке экстремума давление набухания отвечает минимуму. Тогда получаем окончательно для заряда в этой точке $q = \varphi C_0 H / \left(RT \sqrt{1 - \varphi^2 / (RT)^2} \right)$. Интересно, что если мы примем для зависимости межслоевого расстояния от концентрации раствора в макропорах C_0 для малых значений концентраций зависимость [9] $H \cong 1 / \sqrt{C_0}$ (пропорциональность межслоевого расстояния обратному квадратному корню из концентрации), то получим для заряда слоя Штерна соотношение $q \cong \sqrt{C_0}$, что полностью соответствует выводам по поведению заряда слоя Штерна коллоидных частиц в растворах электролитов [3]. Для случая $H \cong \text{const}$ имеем $q \cong C_0$, что также соответствует [3].

Таким образом, в настоящей работе представлено экспериментальное и теоретическое исследование процесса набухания монтмориллонитовых глин в контакте с парами воды и водными растворами. Получены следующие результаты:

- 1) установлен факт раздвижения силикатных слоев монтмориллонита, с образованием при этом дополнительных микропор;
- 2) этот эффект наблюдается как при взаимодействии монтмориллонита с растворами солей, так и с водой;
- 3) физическая причина раздвижения силикатных слоев монтмориллонита при набухании заключается в тенденции к минимизации эффекта набухания в сложившихся термодинамических условиях.

Работа была выполнена при поддержке НИИСИ РАН, проект 0580-2021-0016.

Литература

1. Мироненко, В.А., Проблемы геоэкологии, в 3-х томах [Текст] / В.А. Мироненко, В.Г. Румынин. – М.: Изд-во Моск. Гос. Горного ун-та, 1998.
2. Храмченков, М.Г. Изучение структурных изменений и термодинамическая модель фильтрационных свойств глинистых пород [Текст] / М.Г. Храмченков., М.В. Эйриш, Ю.А. Корнильцев // Геоэкология. -1996.- № 5. – С. 65 –73.
3. Adamson, A.W. Physical chemistry of surfaces [Text] / A.W. Adamson. – Wiley, 1976. – 698 p.
4. Carlson, M.R. Practical Reservoir Simulation [Text] / M.R. Carlson. – PennWell, 2003. – 564 p.
5. Eirish, M.V., Tretyakova L.I. The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite [Text] / M.V. Eirish, L.I. Tretyakova // Clay Minerals. 1970(8). – P. 255 – 266.
6. Khranchenkov M.G. Fan-shaped model of clays swelling process [Text] / M.G. Khranchenkov // Thermo-Hydrromechanical and Chemical Coupling in Geomaterials and Applications. France, Lille, Polytech-Lille, 2008. – P. 297 – 304.
7. Mitchell, J.K. Fundamentals of Soil Behavior [Text] / J.K. Mitchell. – Inc. New York, John Wiley & Sons, 1976. – 436 p.
8. Nikolaevskiy V.N. Geomechanics and fluid dynamics [Text] / V.N. Nikolaevskiy. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. – 448 p.
9. Norrish, K. Swelling of montmorillonite [Text] / K. Norrish // Disc. Faraday Soc. – 1954. – V. 18. – P. 120 – 134.
10. Wells, A.F. Structural inorganic chemistry [Text] / A.F. Wells. – OUP Oxford, 2012. – 1416 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БЕТОНА ПРИ РАСТВОРЕНИИ Царев М.А., Лободенко И.Ю., Понизов А.В., Родин А.В. Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности», г. Москва, Россия.

Аннотация. Долговременная безопасность захоронения радиоактивных отходов обеспечивается инженерными барьерами безопасности с необходимыми сорбционными и фильтрационными свойствами [1]. При длительном контакте геохимического барьера с природными водами и растворами хранилища остается возможность изменения состава барьерного материала и как следствие изменение его фильтрационных [2, 4, 12], сорбционных и прочностных свойств. Так как материалы инженерных барьеров безопасности в основном не являются стандартными, авторами оценена возможность выполнения испытаний на длительную фильтрацию на примере образца бетона модифицированного добавкой глины с изучением изменения его химического состава и коэффициента фильтрации (K_f), связанного с выщелачиванием кальция. На основе модели равновесного растворения гидроксида кальция с учетом оценки скорости растворения образца выполнен расчет изменения содержания кальция в твердой фазе и оценена возможность расчета скорости выщелачивания кальция из барьера при возможной скорости фильтрации в приповерхностных условиях захоронения. Результат расчета соответствует экспериментальному результату – повышению расхода фильтрации через образец и может применяться для учета рассмотренных в работе [5] прогнозных сроков долговременной безопасности пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов при эволюции барьерных материалов. Дополнительным результатом работы является изученный на основе фильтрационных испытаний с разным напором начальный градиент (I_0) исключаяющей возможность фильтрации через поровое пространство исследованного образца в широком диапазоне давлений (напоров). Выполненная работа демонстрирует методическую возможность оценки длительной противofильтрационной устойчивости геохимических барьеров с учетом экспериментальных данных фильтрации и моделирования кинетики растворения основных компонентов материала.

Ключевые слова: эволюция барьерных материалов, кинетика растворения, противofильтрационный экран, коэффициент фильтрации глин, коэффициент фильтрации бетона, начальный градиент фильтрации, защита подземных вод, изолирующие свойства, барьерные материалы, деградация фильтрационных свойств, растворение.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Введение. Большинство методов изучения коррозионных процессов используемых в строительном материаловедении имеют недостатки [9], что может привести к расхождению расчетов сроков службы полученных на основе экспериментальных данных с реальными строительными объектами, так испытания на образцах с повышенной пористостью, повышением концентрации агрессивного раствора и температур вносят неопределенность при переходе от оценки скорости выщелачивания компонентов барьерного материала в лабораторных условиях на заданную плотность и мощность реального экрана. Объектом исследования является материал инженерного барьера безопасности на основе смеси глиноземистого цемента, бентонитового порошка и кварцевого песка. Цели работы: оценка K_f для образца барьерного материала при выщелачивании кальция как основного компонента в составе связующего вещества, расчет потери массы кальция, оценка возможности проявления такого процесса в реальных условиях и возможности расчета времени фильтрационной деградации. Задачи работы: длительная фильтрация через образец с контролем в автоматическом режиме градиента напора, температур и расхода на разработанной автором установке созданной из инертных материалов контактирующих с раствором; оценка I_0 и K_f образца барьерного материала; исследование химического состава вытяжки раствора в исходном образце и после выщелачивания фильтратом порового пространства в ходе фильтрации; экспериментальная оценка времени до изменения фильтрационных свойств образца; расчетная оценка потери массы кальция заданной толщины от растворения при реальной скорости фильтрации.

Фильтрационный опыт с контролем параметров. Фильтрация произведена на установке, отличающейся известных [3, 4] изготовлением из инертных материалов контактирующих с раствором, с возможностью регулировки давления раствора (воды), его температуры и химического состава, оборудованной датчиками контроля давления, температуры и расхода объединенных в систему автоматической регистрации данных с возможностью передачи данных на персональный компьютер. Расходомер установки разработан автором для автоматической записи малых расходов в диапазоне от нескольких десятков до сотых (и менее) кубического сантиметра в сутки (рисунок 1).

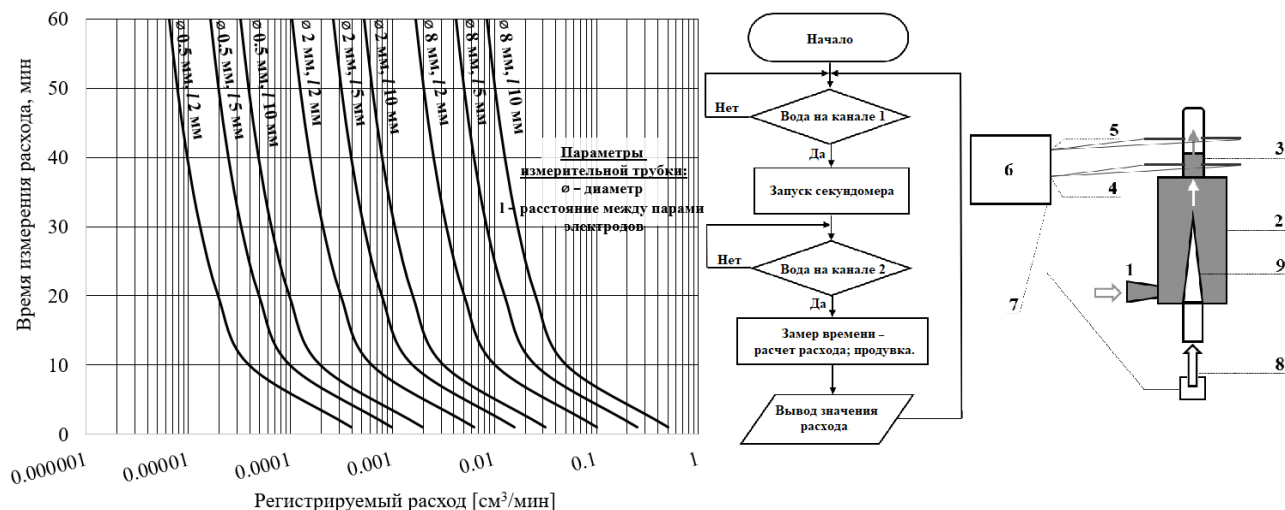


Рис. 1. Схема кондуктометрического расходомера и численные соотношения его параметров (1 – вход фильтрата; 2 – приемная камера; 3 – измерительная трубка; 4,5 – вход первой и второй пар электродов через потенциометрический датчик (канал 1 и 2); 6 – контроллер; 7 – управляемое питание малогабаритного компрессора; 8 – компрессор; 9 – продувочный клапан)

Испытание проведено с целью изучения скорости и K_f на образце цементного камня (рисунок 2), приготовленного из смеси, содержащей по массе: 42 % кварцевого песка, 33% высокоглиноземистого цемента, 5 % порошковой бентонитовой глины (Mg-Na состава) и 20 % воды. Расход фильтрации записан в автоматическом режиме кондуктометрическим расходомером (рисунок 1, 2) разработанным автором.

Данные о содержании Al_2O_3 в составе глиноземистого цемента предоставлены его производителем – заводом глиноземистых цементов (таблица 1). Минеральный состав бентонитовой глины изучен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре RIGAKU MULTIFLEX 600.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

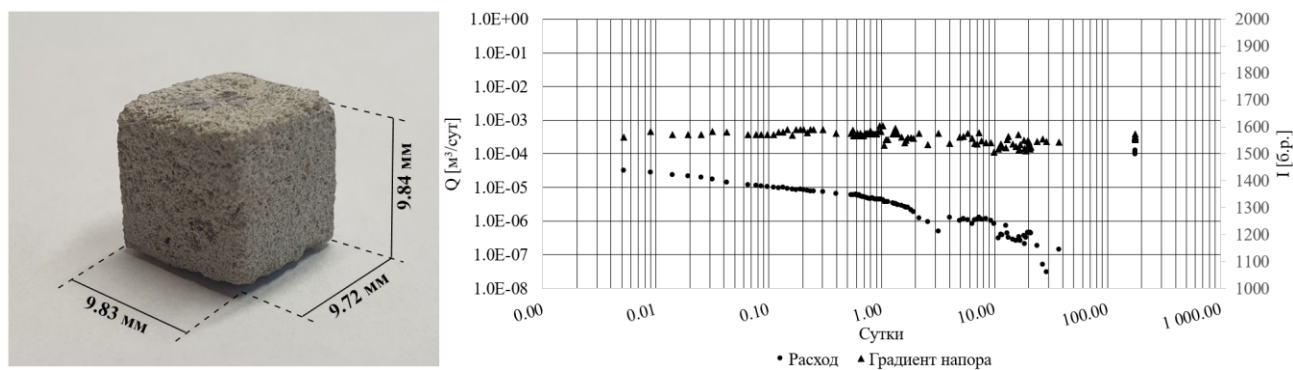


Рис. 2. Параметры фильтрации через образец глиноземистого цементного камня с добавками песка и Mg-Na бентонитовой глины на разработанном фильтрационном комплексе с автоматической записью данных (в логарифмическом масштабе)

Таблица 1

Состав цементной смеси и бентонитовой глины

| Mg-Na бентонитовая глина | | | Высокоглиноземистый цемент | |
|--------------------------|---|-------------------|------------------------------------|-------------------|
| Минералы | Предполагаемая формула | Валовый состав, % | Предполагаемая формула | Валовый состав, % |
| Смектит | $I_{0,3} M_{2-3} [T_4 O_{10}] A_{2 \cdot n} n H_2 O$, I – Na ⁺ , Ca ²⁺ , Li ⁺ ; M – Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Zn ²⁺ , Cr ^{2,3,4,6+} ; T – Si ^{2+,4+} , Al ³⁺ ; A – OH, F. | 72 | Al ₂ O ₃ | 61 |
| Кварц | SiO ₂ | 16 | CaO | 32 |
| Гидрослюда | $(K_{0,75}(H_3O)_{0,25}) Al_2 (Si_3 Al) O_{10} ((H_2O)_{0,75} (OH)_{0,25})_2$ | 5 | SiO ₂ | 3 |
| | $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4 O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4 H_2 O$ | | | |
| Кальцит | CaCO ₃ | 4 | SO ₃ | 1 |
| Каолинит | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 1 | Fe ₂ O ₃ | 1 |
| Гипс | CaSO ₄ ·2H ₂ O | 1 | Na ₂ O+K ₂ O | 0.7 |
| Плагиоклаз | NaAlSi ₃ O ₈ – CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 1 | | |

Расчет K_f произведен согласно основному закону фильтрации Дарси ($V = -K_f \nabla H$), с учетом исследованного I_0 , скорости фильтрации V рассчитываемой из регистрируемого расхода и площади поперечного сечения образца и градиента давлений на его торцах [10]. Результатом оценки по периоду стабилизированного расхода (4 – 10 суток) стало значение коэффициента фильтрации $8.1 \cdot 10^{-6}$ м/сут, после чего наступило снижение расхода с условной стабилизацией на значении K_f $2.5 \cdot 10^{-6}$ м/сут (с 10 по 18 суток) (рисунок 2).

В период с 18 по 28 суток отмечено постепенное снижение расхода до полной остановки фильтрации через образец, после чего замеры не велись в связи с тем, что изначальной задачей испытания являлась только оценка фильтрационных свойств образца. Так как подача давления не была остановлена, визуальное наблюдение за расходом показало рост проницаемости, что видно по одному значению расхода (37 суток), условная стабилизация скорости фильтрации при этом зарегистрирована семью значениями расхода в период с 176 по 177 суток на уровне, соответствующем K_f $7.9 \cdot 10^{-4}$ м/сут. Таким образом, на графике (рисунок 2) выделяется несколько этапов (таблица 2).

Таблица 2

Результаты обработки фильтрационного опыта

| Время от начала фильтрации t, сут | V м/сут | K_f м/сут | Предполагаемый режим фильтрации |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 4 – 10 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | $8.1 \cdot 10^{-6}$ | стационарный |
| 18 – 28 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | $2.5 \cdot 10^{-6}$ | стационарный |
| 28 – 37 | $\gg 10^{-4}$ | $\gg 10^{-7}$ | остановка |
| 37 – 176 | $\gg 10^{-7} - 1.2$ | $\gg 10^{-7} - 7.9 \cdot 10^{-4}$ | рост скорости |
| 176 – 177 | 1.2 | $7.9 \cdot 10^{-4}$ | стационарный |

Оценка начального градиента фильтрации выполнена на завершающем этапе испытания (177-189 суток) путем анализа характера зависимости $V(I)$ (рисунок 3), полученной ступенчатым снижением градиента давления с регистрацией скорости фильтрации через образец при условной стабилизации расхода.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

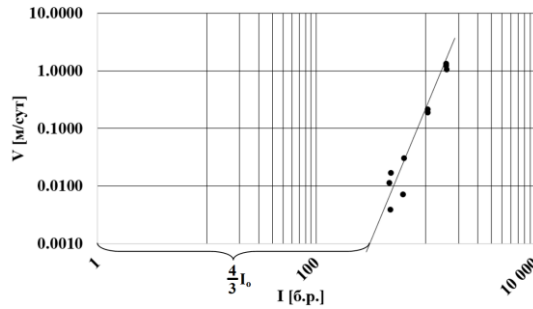


Рис. 3. Изменение скорости фильтрации через образец при разном градиенте напора

Нулевой расход зарегистрирован в течение нескольких суток при $I_0 = 108$, что соответствует значению I_0 на графике (рисунок 3). При расчете K_f (таблица 2) поправкой [11] учтены результаты оценки градиента фильтрации.

Исследование химического состава вытяжки порового раствора. После фильтрации на стороне выхода фильтрата из образца замечены отложения серого оттенка (рисунок 4а). Сухой остаток, образовавшийся при испарении порции самого фильтрата, отобранной на завершающем этапе – имел желтовато-белый цвет (рисунок 4б).

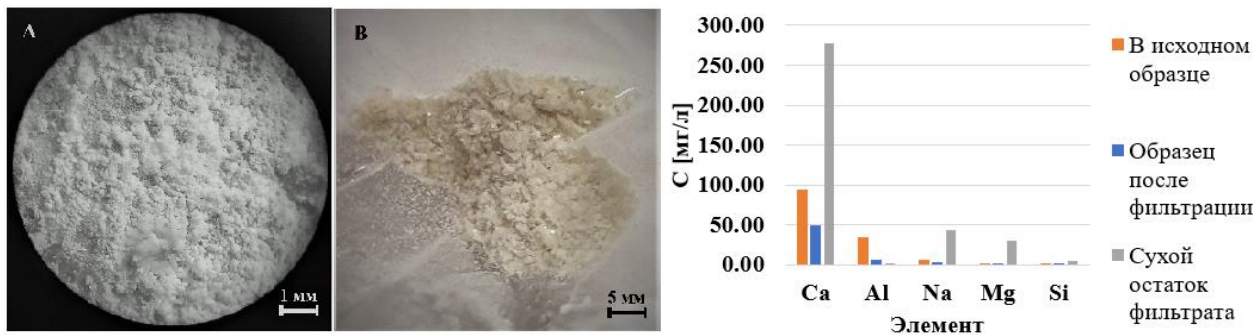


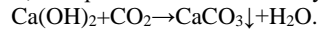
Рис. 4. Результаты исследования преобладающих катионов в образцах и фото кристаллических продуктов выщелачивания из образца (а – на торце образца; б – из сухого остатка из жидкости фильтрата)

Исследования химического состава образцов (исходный бетон, бетон после фильтрации, сухой остаток из жидкости фильтрата) выполнены на масс-спектретре ICP-MS на набор катионов (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na, Mn, Si, Ti). Подготовка проб для проведения исследования химического состава заключалась в том, что сухие навески образцов в форме мелкодисперсного порошка (50 мг) залиты деионизированной водой по 15 мл и выдержаны 48 часов при температуре 23 °С, полученный раствор перед исследованием отфильтрован.

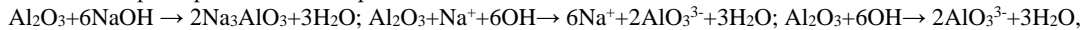
В каждом образце раствора содержание Fe, Cu, Ti, Mn оказалось незначительным (менее 0.25 мг/л), при этом преобладает содержание кальция (рисунок 4).

Основным процессом, уменьшающим фильтрационное сопротивление образца вследствие роста его пористости, является коррозия выщелачивания: гидролиз цементного камня происходит вследствие малой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде: $2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Затем вода растворяет гидроксид кальция, который вымывается и вступает в реакцию с углекислым газом:



Сухой остаток не содержит алюминий в значительном количестве, однако его содержание в исходном образце в два раза больше, чем в образце после долговременной фильтрации (рисунок 4), по-видимому, алюминий вымыт из образца на начальных этапах фильтрации согласно реакциям:



что согласуется со снижением содержания натрия в образце. Расчетная оценка скорости растворения выполнена согласно простейшей модели равновесного растворения в потоке воды [7]. Растворимым соединением кальция при выщелачивании цементного камня является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, произведение растворимости (ПР) которого по имеющимся данным составляет 10^{-5} , поэтому согласно [7] для расчета скорости растворения необходимо рассчитать концентрацию ионов раствора в зоне подвергшейся растворению из системы уравнений:

$$C_{\text{Ca}} \cdot (\text{C}_{\text{OH}})^2 = K_{\text{пр}} \quad \text{и} \quad z_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{Ca}} = z_{\text{OH}} \cdot \text{C}_{\text{OH}} + z_{\text{Cl}} \cdot \text{C}_{\text{Cl}},$$

где первое уравнение представляет равновесную концентрацию растворения, а второе – условие электронейтральности раствора, $K_{\text{пр}}$ – концентрационная константа равновесия $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $K_{\text{пр}} = \text{ПР} / \gamma_{\text{Ca}} (\gamma_{\text{OH}})^2 = 10^{-5} / (0.9 \cdot 0.98^2) \approx 1.16 \cdot 10^{-5}$, C_{Cl} – концентрация хлора в растворе ($2.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л), z_{Ca} , z_{OH} , z_{Cl} – заряды ионов, равные 2, 1, 1. При испытании использована водопроводная слабоминерализованная вода, фактическая концентрация хлора и ионная сила раствора не уточнялись и могут влиять на результаты расчета растворения твердой фазы. Таким образом: $C_{\text{Ca}} (\text{C}_{\text{OH}})^2 = 1.16 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot C_{\text{Ca}} - \text{C}_{\text{OH}} = 2.8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Ca}} \approx 0.014$ моль/л, $\text{C}_{\text{OH}} \approx 0.028$ моль/л.

Если предположить, что прорыв из-за растворения произошел на 37 сутки (таблица 2, рисунок 2), то средняя скорость растворения $u = 0.98 / 53280 \approx 1.84 \cdot 10^{-5}$ см/мин, среднестатистическая скорость фильтрации (v) при этом составила $5.1 \cdot 10^{-4}$

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

см/мин. Скорость растворения $u = v/(n+\Delta n)$ [7] где n – пористость, Δn – коэффициент распределения. С учетом средней пористости $n = 0,22$, $\Delta n = (5,1 \cdot 10^{-4} / 1,84 \cdot 10^{-5}) - 0,22 \approx 27,5$. Так как $\Delta n = \Delta N/\Delta C$, изменение содержания кальция в твердом комплексе $\Delta N_{Ca} = 27,5 \cdot 0,014 \approx 0,385$ моль/л или 15,43 г/л, что с объемом образца $0,95 \text{ см}^3$ соответствует изменению в 0,015 г по Ca. Исходное содержание кальция до фильтрации в форме CaO составляет 0,12 г исходя из состава смеси (таблица 1) и массы образца 1,54 г. Общая потеря массы образца составляет 0,19 г. Таким образом, скачкообразный рост Kф может быть связан с растворением 12 % кальция в составе цемента.

Так как I_0 значительно превышает возможный в природных условиях (рисунок 3), фильтрационный сценарий растворения для исследованного материала может быть исключен, вместо него должен быть рассмотрен сценарий массообмена за счет диффузии в поровом пространстве. Растворение может проявляться в грунтах и барьерных материалах с более низкими значениями I_0 и при известных из представленного опыта Δn и Kф возможен имитационный расчет динамики выноса Ca из барьера при его толщине Δl и перепаде давления (ΔH) на сторонах:

$$u = K_f \cdot (\Delta H) / \Delta l \cdot (n + \Delta n) = 5,3 \cdot 10^{-6} [\text{м/сут}] \cdot 7 [\text{м}] / 0,5 [\text{м}] \cdot (0,22 + 29,13) = 2,53 \cdot 10^{-6} [\text{м/сут}], \text{ или } 540 \text{ лет.}$$

Выводы. Оценка I_0 позволяет сделать вывод об исключении возможности фильтрации через исследованный материал в большинстве природных условий на начальных этапах, при этом для начальных этапов работы инженерного барьера безопасного из исследуемого материала должен быть рассмотрен сценарий массообмена за счет диффузии в поровом пространстве. Исследуемый образец представлен бетоном, выщелачивание которого происходит по известному химическому процессу, испытание проводилось на маломинерализованной воде поэтому расчет равновесных с твердой фазой концентраций веществ не производился. Для материалов инженерных барьеров безопасности состав которых подбирается экспериментально с возможностью использования различных добавок [6, 8] должны учитываться метасоматические процессы изменения минеральных веществ такие как растворение и замещение, ведущие к изменению пористости и проницаемости [2], по мнению автора проведение длительных фильтрационных испытаний целесообразно с учетом оценок возможности протекания таких процессов в условиях приповерхностного захоронения отходов.

Проведение длительных фильтрационных испытаний обосновано, так как изолирующие свойства должны сохраняться на протяжении срока службы инженерного барьера исключая утечки из сооружения при хранении и захоронении радиоактивных отходов, также нужно учесть что должна быть обеспечена несущая способность барьера (по опытным данным прочность на одноосное сжатие образца исследуемой автором смеси после замачивания в течение 200 суток упала до 2 МПа при исходном значении до замачивания 4 МПа). Следует отметить, что проектный срок эксплуатации (200-300 лет) инженерного барьера безопасности многократно превышает срок выполнения лабораторных фильтрационных испытаний (0,1 – 1,5 года).

Если значения I_0 для материала инженерного барьера ниже градиента напора на пути фильтрации в условиях сооружения, рассмотренный сценарий фильтрационного растворения может проявляться, в этом случае при известных из лабораторных испытаний величинах Δn и Kф возможен имитационный расчет динамики выноса растворимого компонента из барьера при его толщине ΔL и перепаде давления (H) на сторонах. Проведенное испытание предлагается в качестве основы для разработки методического подхода к расчетам фильтрационной устойчивости барьера заданной толщины от растворения в условиях природно-техногенного массива.

При оценке величины I_0 может быть внесена ошибка, связанная обработкой результатов испытания по участку нестабилизированной скорости фильтрации на графике $V(t)$. Заключение о наличии I_0 фильтрации должно подтверждаться экспериментально с высокой точностью измерения расхода фильтрации при достигнутой его стабилизации, что стало возможным ввиду появления высокоточных лабораторных весов и расходомеров. Применение созданной фильтрационной установки, благодаря автоматической записи данных, дает возможность с меньшими затратами зафиксировать наступление стабилизации расхода [10] и исключить влияние материалов конструкции самой установки на состав раствора и образца.

Изменение Kф в ходе опытной фильтрации от значений порядка 10^{-7} до 10^{-4} м/сут может быть связана с растворением 12 % кальция в составе цемента и ориентировочно соответствует изменению пористости от 0,12 до 0,32, при этом концентрация хлора и ионная сила раствора требуют уточнения так как влияют на результаты расчета растворения твердой фазы. Рост Kф является скачкообразным, что позволяет сделать вывод о неприменимости линейной модели деградации инженерных барьеров безопасности в подобных условиях работы барьера.

Литература

1. Анисимов Н.А., Куваев А.А. Численное моделирование влагопереноса в конструкциях приповерхностного пункта захоронения радиоактивных отходов [Текст] / М.: Радиоактивные отходы №3, 2022.
2. Проницаемость и фильтрация в глинах [Текст]: учеб. пособие / Московская типография №9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли; сост. О. Г. Савичев; сост. В.М. Гольдберг, Н.П. Скворцов. – Москва: Изд-во Недр, 1986.
3. ГОСТ 25584-2016 Грунты. Методы лабораторного определения коэффициента фильтрации. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://matest.ru/uploads/russian-standards/GOST25584.pdf?ysclid=llp5qwqngt903797017>.
4. ГОСТ 12730.5-2018 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pgbinmsk.ru/gosts/12730.5-2018.pdf?ysclid=llp5rcijsz795141564>.
5. Игин И.М., Минин А.В., Бамборин М.Ю., Кузьмин Е.В., Трофимова Ю.В. Определение прогнозных сроков долговременной безопасности пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов при различных сценариях их эксплуатации [Текст] М.: Радиоактивные отходы №3, 2022.
6. Лотов В.А. Применение модифицированного жидкостеклового вяжущего в производстве строительных материалов [Текст] Томск.: научно-технический и производственный журнал «Строительные материалы», 2015.
7. Теория и методы изучения загрязнения подземных вод [Текст]: учеб. пособие / Санкт-Петербургский государственный университет Институт наук о Земле, Российская академия наук Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева Санкт-Петербургское отделение; сост. В.Г. Румынин. – Санкт-Петербург: Изд-во Наука, 2020. – 144 с.
8. Семенов В. Б., Ключев А.Н. Щелочно-силикатный бетон с добавкой целлюлозы. М.: Природообустройство №4, гидротехническое строительство, 2009.

**СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО**

9. Толыпина Н. М. Физико-химические основы повышения коррозионной стойкости цементных систем путем оптимизации вещественного состава [Текст]: дис. на соискание ученой степени доктора технических наук / Толыпина Наталья Максимовна. – Белгород – 50 с.
10. Царев М. А. Результаты использования экспериментального фильтрационного комплекса с автоматизированной системой сбора информации для оценки коэффициента фильтрации слабопроницаемых материалов [Текст] / М. А. Царев // Материалы XVII Общероссийской научно-практической конференции и выставки «Перспективы развития инженерных изысканий в строительстве в Российской Федерации». – М., 2022. – С. 442.
11. Гидрогеодинамика [Текст]: учеб. пособие / Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова; сост. Шестаков В.М. – М.: Изд-во «КДУ», 2009.
12. Фильтрация воды через бетон и бетонные гидротехнические сооружения [Текст]: учеб. пособие / Библиотека гидротехника и гидроэнергетика; сост. Элбакидзе М.Г. – М.: Изд-во «Энергоатомиздат», 1988.

С Е К Ц И Я 3

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ОКИНСКОГО ПЛАТО (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Светлаков А.А., Пеллинен В.А.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия

Введение. Окинское плато находится в пределах Восточно-Саянской гидрогеологической складчатой области, сложенной интенсивно метаморфизованными, осадочными и вулканогенными породами архея и протерозоя, нижнего и среднего палеозоя. Оно представляет собой обширную слабovolнистую поверхность, полого наклоненную к северу и расчлененную глубокими ледниково-эрозионными долинами. Абсолютные отметки поверхности понижаются к северу и направлены от 2500–2600 до 1800–1900 м. Характерной особенностью плато является густая сеть рек и озер, множество очагов разгрузки подземных вод, а также сплошное распространение многолетнемерзлых пород с активным развитием криогенных процессов и явлений (в том числе мономиральных бугров пучения). Подземные льды – важнейшая составляющая подземной гидросферы. Их химический и изотопный состав характеризует гидрогеохимическую обстановку во время формирования водовмещающих пород и криогенных образований различного генезиса. Сравнительный анализ состава подземных льдов в буграх пучения, поверхностных вод и атмосферных осадков позволяет восстановить палеогидрогеологические условия, выявить источник воды, сформировавшей текстурообразующие льды в рыхлых отложениях и ледяные ядра бугров.

В настоящей работе приводятся результаты изучения особенностей химического и изотопного состава поверхностных вод и подземных льдов Окинского плоскогорья, а именно: речных и озерных вод, атмосферных осадков (дождевых и талых снеговых вод) и подземных льдов, слагающих бугры пучения.

Материалы и методы. Пробы поверхностных (речных и озерных) вод и атмосферных осадков (дождя) отбирались в летний и осенний период в пластиковые бутылки объемом 1.5 л (для химического анализа) и виалы объемом 10 мл (для определения изотопов кислорода-18 и водорода). Образцы подземного льда получены при расчистке бугров пучения высотой от 2.7 до 16 м на надпойменной террасе р. Сенца (левого притока р. Ока). Для получения жидкой фазы прослойки чистого льда помещались в полиэтиленовые пакеты. После оттаивания раствор фильтровался с помощью ручного вакуумного фильтра Merck Millipore и сливался в пластиковые бутылки (0.5 л) и стеклянные виалы (объемом 10 мл), которые доставлялись в аналитическую лабораторию.

Анализ макрокомпонентного состава вод выполнен различными методами [3, 4] в ЦКП «Геодинамика и геохронология» (г. Иркутск): концентрация K^+ , Na^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} – методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR M (Thermo Elemental, IN-TERTECH Corporation, США) (оператор ведущий инженер Н.Ю. Царева), содержание анионов (а также Ca^{2+} , Mg^{2+}) – титриметрическим методом, концентрация H_4SiO_4 и SO_4^{2-} – весовым методом, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^- – колориметрическим методом (ведущий инженер Л.А. Дурбан). Точность измерения (mg/dm^3) следующая: Cl^- , SO_4^{2-} – 1–2; HCO_3^- , CO_3^{2-} – 0.5; Ca^{2+} , Mg^{2+} – 0.4; Na^+ , K^+ , Br^- – 0.1; Sr^{2+} – 0.05. Анализ изотопных характеристик ($\delta^{18}O$ и δD) вод и льдов выполнен в лаборатории гидрогеологии Института земной коры СО РАН (г. Иркутск) на газовом анализаторе Picarro L2140-i на основе метода WS-CRDS (Wavelength Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy). В качестве стандарта использовалась дистиллированная водопроводная вода г. Иркутска (стандарт Irk), откалиброванная по стандартам USGS 46 и USGS 47, со следующими характеристиками: $\delta^{18}O = -15.727$, $\delta D = -122.461$. Точность измерений составляла не более 0.05 ‰ для $\delta^{18}O$ и не более 0.8 ‰ для δD .

Результаты и обсуждение. Поверхностные воды изучены в бассейне р. Ока, ее левых притоков Сенца и Жомболок, а также притоков р. Сенца более низкого (по классификации Р. Хортон) порядка – Хойто-Гол и Аршан. Кроме того опробованы воды четырех озер в долине р. Сенца. Речные воды – ультрапресные с минерализацией 99–132 mg/dm^3 , по химическому составу – гидрокарбонатные кальциевые с низким содержанием кремниевой кислоты – 4–10 mg/dm^3 . Фтор отсутствует. В летнее время температура воды в р. Хойто-Гол около $+10^\circ C$, в р. Аршан – не превышает $+5^\circ C$. Состав поверхностных вод типичен для основных водотоков Окинское плато. Аномально низкой минерализацией (84 mg/dm^3) отличается р. Жомболок, что может быть связано с формированием руслового потока в пределах базальтового поля, однако этот вопрос требует специального исследования.

Атмосферные осадки. Дождевые воды региона имеют гидрокарбонатный 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 mg/dm^3 , по величине pH (5.95) воды слабокислые. Снеговые талые воды долины р. Сенца немного более минерализованные, чем дождевая вода ($M = 31 mg/dm^3$), по химическому составу они гидрокарбонатные кальциевые с околонейтральным pH.

Подземный лед (как чистый, так и в составе ледогрунта) отобран из ядер нескольких бугров пучения (литальза), приуроченных к надпойменной террасе р. Сенца. Химический состав расплавов чистого льда из линз и пластов в теле двух бугров пучения – гидрокарбонатный кальциевый, минерализация 6.5–15.6 mg/dm^3 , pH=5.7–6.25. В составе жидкой фазы третьего бугра доминируют кальций- и гидрокарбонат-ионы, т.е. геохимический тип подземного льда – $HCO_3^- Ca$ (или Ca-Na). Содержание Na^+ и Mg^{2+} достигает 58 %-экв. и 27.5 %-экв. от суммы катионов, соответственно, а концентрация HCO_3^- – 92 %-экв. И чистый подземный лед, и ледогрунт по всему вертикальному разрезу обогащены сульфатами: содержание SO_4^{2-} изменяется от 19 до 31 %-экв. Минерализация расплавов чистого льда составляет 12–20 mg/dm^3 , а текстурообразующего (в ледогрунте) – гораздо выше – 60–146 mg/dm^3 .

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД



Рис. 1. Бугор пучения на правом берегу р. Сенца, высота 16 м (слева) и образец чистого подземного льда из ядра бугра пучения, глубина отбора 1.5 м (справа)

Стабильные изотопы кислорода и водорода. Изотопные особенности подземного льда обусловлены процессами изотопного фракционирования кислорода и дейтерия при фазовых переходах. Дополнительным параметром для выявления источников льдообразования может служить d_{exc} , который рассчитывается по формуле $d_{exc} = \delta D - 8\delta^{18}O$ [5]. Полученные результаты об изотопном составе речных и озерных вод, атмосферных осадков и подземных льдов долины р. Сенца представлены в таблице и на графике (рис.2) в координатах δD vs. $\delta^{18}O$ относительно глобальной линии метеорных вод (GMWL).

Таблица

Изотопный состав поверхностных вод, атмосферных осадков и подземных льдов бугров пучения

| Проба | Дата отбора | $\delta^{18}O$ | δD | d_{exc} |
|-------------------------|-------------|----------------|------------|-----------|
| Дождь | 04.07.2022 | -9.37 | -91.20 | -16.24 |
| Оз. Хухэ-Нур | 05.07.2022 | -18.64 | -138.79 | 10.30 |
| Р. Сенца, перекат | 07.07.2022 | -17.59 | -134.54 | 6.16 |
| Р. Сенца, лагерь | 08.07.2022 | -18.81 | -138.46 | 12.04 |
| Р. Сенца, у лет. Шаснур | 09.07.2022 | -18.77 | -138.59 | 11.57 |
| Р. Ока | 10.07.2022 | -14.86 | -111.25 | 7.60 |
| Оз. Хухэ-Нур | 05.10.2022 | -17.90 | -133.14 | 10.06 |
| Р. Сенца, перекат | 05.10.2022 | -17.95 | -133.04 | 10.56 |
| Р. Сенца, лагерь | 05.10.2022 | -17.85 | -132.08 | 10.69 |
| Р. Сенца, у лет. Шаснур | 05.10.2022 | -17.94 | -132.30 | 11.22 |
| Р. Ока | 05.10.2022 | -15.09 | -113.03 | 7.70 |
| Подземный лед 5 | 10.07.2022 | -18.73 | -140.45 | 9.43 |
| Подземный лед 6 | 10.07.2022 | -19.16 | -142.49 | 10.76 |
| Подземный лед 7 | 10.07.2022 | -18.80 | -141.51 | 8.89 |
| Подземный лед 8 | 10.07.2022 | -19.23 | -143.59 | 10.23 |
| Подземный лед 9 | 10.07.2022 | -19.10 | -142.78 | 10.01 |
| Подземный лед 10 | 10.07.2022 | -19.11 | -142.73 | 10.16 |
| Подземный лед 11 | 10.07.2022 | -19.45 | -144.14 | 11.45 |
| Подземный лед 12 | 10.07.2022 | -19.65 | -145.51 | 11.67 |
| Подземный лед 13 | 10.07.2022 | -19.82 | -146.72 | 11.85 |
| Подземный лед 14 | 10.07.2022 | -20.11 | -148.46 | 12.40 |
| Подземный лед 15 | 10.07.2022 | -19.94 | -147.14 | 12.39 |
| Подземный лед 16 | 10.07.2022 | -17.82 | -137.90 | 4.65 |
| Подземный лед 17 | 10.07.2022 | -19.95 | -147.74 | 11.84 |

Изотопный состав речных и озерных вод закономерно изменяется сезонно (проявление сезонного эффекта), т.е. значения $\delta^{18}O$ и δD в летних пробах меньше таковых в осенних пробах (см. табл.). Так, в оз. Хухэ-Нур летом значения $\delta^{18}O$ и δD составили -18.4 и -138.79 ‰ соответственно, а осенью -17.90 и -133.14 ‰; в пробах из р. Сенца (в точке «перекат») летние значения изотопов (-17.59 ‰ для $\delta^{18}O$ и -134.54 ‰ для δD) меньше осенних значений

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

(-17.95 для $\delta^{18}\text{O}$ и -133.04 ‰ для δD). Такая же закономерность прослеживается для остальных точек отбора проб. Осенняя вода в озерах и реках тяжелее за счет процессов летнего испарения, которые приводят к увеличению концентрации тяжелых изотопов воды.

В подземных льдах значения стабильных изотопов изменяются от -20.11 до -17.82 ($\delta^{18}\text{O}$) и от -148.46 до -137.46 (δD) ‰; в речных водах – от -18.81 до -14.86 ($\delta^{18}\text{O}$) и от -138.79 до -111.25 (δD) ‰. Значения эксцесса дейтерия d_{exc} положительные и укладываются в диапазон 4.65 - 12.40 ‰. Зависимость дейтериевого эксцесса от $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 2) для подземных льдов бугра пучения очень четкая ($R^2 = 0.92$), а среднее значение d_{exc} (10.44), т.е. содержание тяжелого изотопа водорода выше, чем для поверхностных вод (9.79). Это указывает на существование интенсивного испарения в открытой системе (река, озеро) и криогенное фракционирование при льдовыделении в ходе образования бугра пучения.

Во всех проанализированных пробах (кроме дождевых вод) имеется небольшой разброс значений стабильных изотопов, они располагаются вдоль линии GMWL. Следовательно, поверхностные воды и подземные льды имеют схожий генезис, а это подтверждает участие речных вод в формировании ледяного ядра бугра пучения.

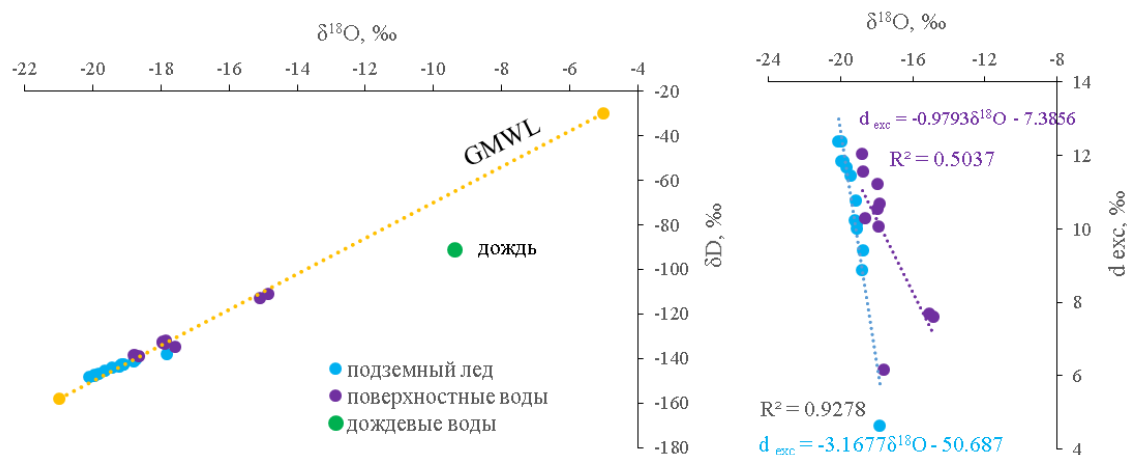


Рис. 2. δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ (слева) and d_{exc} vs. $\delta^{18}\text{O}$ (справа) в подземных льдах, поверхностных водах и дождевых водах (GMWL – глобальная линия метеорных вод)

Изотопный состав атмосферных осадков (дождевых вод) долины р. Сенца охарактеризован одной пробой: значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD составляют -9.37 и -91.20 ‰ соответственно. Относительно линии GMWL эта точка занимает особое положение, демонстрируя обогащенность атмосферных осадков тяжелыми изотопами. Атмосферные осадки Окинского плато формируются в суровых высокогорных условиях при участии воздушных масс Сибирского антициклона (в холодный период года) и западного переноса воздушных масс умеренных широт (в теплый период) [6]. На настоящий момент определить однозначно пути поступления влаги в этот регион не представляется возможным, необходимы дополнительные исследования. Однако можно утверждать, что образование подземного льда происходило без участия атмосферной влаги по причине существенного различия значений стабильных изотопов во льду и дожде. Об этом говорят и значения дейтериевого эксцесса в дождевых водах региона (-16.24 ‰), которые существенно отличаются от значений d_{exc} в подземных льдах (см. табл.).

Формирование бугра пучения начиналось при промерзании рыхлых отложений сверху в условиях закрытой системы. Шлиры льда росли при миграции и замерзании воды, насыщающей породы. Атмосферные осадки не могли инфильтроваться сквозь криогенные водоупоры, а ледяное ядро бугра пучения продолжало формироваться за счет инъекций дополнительных порций речной воды. Поэтому значения стабильных изотопов в поверхностных водах и подземных льдах столь близки, а участие дождевых вод в образовании подземного льда в бугре пучения минимально или отсутствует вовсе.

Опробование разреза бугра пучения от кровли мерзлоты по глубине через 15 см (рис. 3, левая часть) для определения стабильных изотопов воды позволило выявить характер изменения $\delta^{18}\text{O}$ и δD с глубиной. На графике (рис. 3, правая часть) выделяются два слоя: нижний – ледогрунт (т. 13) – характеризуется облегченными изотопами и верхний – чистый лед (т. 5-8), обогащенный ^{18}O и D . Такое распределение $\delta^{18}\text{O}$ и δD по вертикали приводит к выводу о двух различных источниках воды при формировании ледогрунтовой толщи и ледяного ядра. Сегрегационное льдовыделение происходило в промерзающей толще озерных отложений, насыщенных более изотопически легкой водой по сравнению с водой, которая внедрялась под давлением из подмерзлотного талика или русла реки и образовывала ледяное ядро бугра. Дополнительное обогащение тяжелыми изотопами кислорода и водорода происходило в процессе перехода воды в твердую фазу, поскольку во льду преимущественно концентрируются именно они [1, 2].

Заключение. Результаты изучения особенностей изотопного состава поверхностных вод и подземных льдов Окинского плоскогорья показали:

1. Поверхностные воды и подземные льды в бассейне р. Ока имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый состав и низкую (4 - 146 мг/дм³) величину минерализации.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

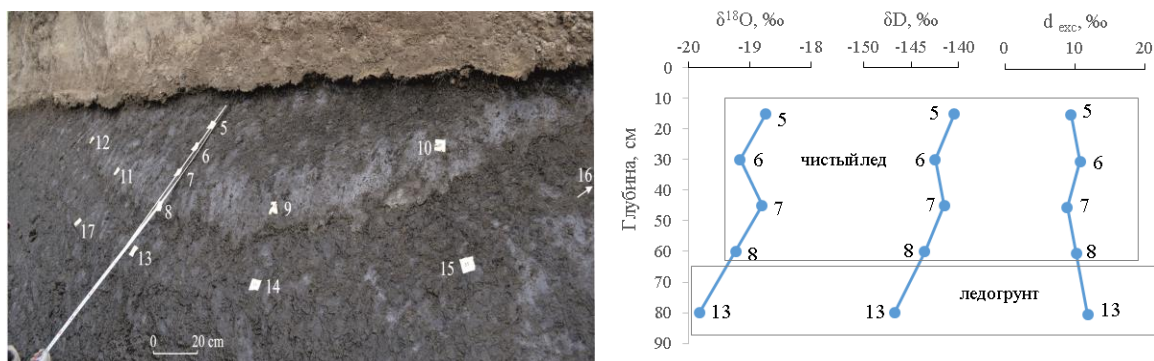


Рис. 3. Схема отбора проб льда из ядра бугра пучения (слева) и графики изменения $\delta^{18}\text{O}$, δD и d_{exc} с глубиной (справа)

2. В подземных льдах значения $\delta^{18}\text{O}$, δD изменяются от -20.1 до -17.82 и от -148.46 до -137.46 ‰; в речных водах – от -18.8 до -14.8 и от -138.8 до -111.3 ‰. Дехс – положительный и укладывается в диапазон 4.65 – 12.40 ‰. Зависимость дейтериевого эксцесса от $\delta^{18}\text{O}$ для подземных льдов бугра пучения линейная ($R^2 = 0.92$), а среднее значение d_{exc} выше, чем для поверхностных вод. Это указывает на существование интенсивного испарения в открытой системе (река, озеро) и криогенное фракционирование при льдовыделении в ходе образования бугра пучения.

3. Для всех проанализированных проб (кроме дождевых вод) характерен небольшой разброс значений стабильных изотопов, они располагаются вдоль линии GMWL. Следовательно, поверхностные воды и подземные льды имеют схожий генезис, что подтверждает участие главным образом речных вод в формировании ледяного ядра бугров пучения.

Литература

1. Васильчук Ю.К. Экспериментальное изучение изотопного фракционирования при конгеляционном льдообразовании [Текст] / Ю.К. Васильчук // Криосфера Земли, 2011. – Т. XV. – № 3. – С. 51–55.
2. Екайкин А.А. Стабильные изотопы воды в гляциологии и палеогеографии [Текст]: методическое пособие / С-Пб: [б.и.], 2016. – 62 с.
3. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод [Текст] / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1970. – 488с.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ, пер. с болг. [Текст] / И. Хавезов. – Л., 1983.
5. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation [Текст] / W. Dansgaard. – Tellus, 1964. – No. 16. – P. 436–468.
6. Kostrova, SS. Moisture origin and stable isotope characteristics of precipitation in southeast Siberia [Текст] / SS. Kostrova, H. Meyer, F. Fernandoy, M. Werner, PE. Tarasov // Hydrological Processes. 2019. – P. 1–17. <https://doi.org/10.1002/ hyp.13571>.

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Белова А.С., Дутова Е.М.

Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

Понимание связи между поверхностными и подземными водами является темой, представляющей большой интерес в регионах, подверженных постоянно растущему землепользованию. Поверхностные и подземные воды являются важными компонентами круговорота воды, а взаимодействие между ними – важная часть исследований круговорота воды. Являясь эффективными индикаторами в таких исследованиях, изотопы могут эффективно выявлять взаимосвязи между поверхностными и подземными водами. Применение природных изотопов, как стабильных, так и радиоактивных, стало широко используемым инструментом гидрологических исследований.

Представленные нами данные являются результатом работ по гидрогеологическому доизучению площадей, выполненных в рамках государственных контрактов, где одной из основных задач поставлено изучение условий формирования подземных вод, а также оценка их защищенности от загрязнения. Изотопы водорода (^2H) и кислорода (^{18}O) широко используются для изучения гидрологических циклов и качественной идентификации источников воды, в том числе для отслеживания процессов стока подземных вод. На изучаемых площадях объектами исследований являлись подземные воды, отбор проб на изотопный состав которых произведен по тридцати двум скважинам и десяти родникам (рис. 1).

Площадь работ расположена в южной и западной части Приморского края на топографических планшетах масштаба $1:200\,000$ L-53-XXVI, L-53-XXV, L-53-XXXI, K-53-I, K-53-VII. В административном отношении в исследованную площадь частично или полностью входят следующие муниципальные образования Приморского края: Кировский, Ханкайский, Уссурийский, Надеждинский, Владивостокский, Находкинский, Партизанский и Артемовский городские округа, а также закрытые административные территориальные образования Фокино и Большой Камень, крупный незамерзающий порт Находка.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

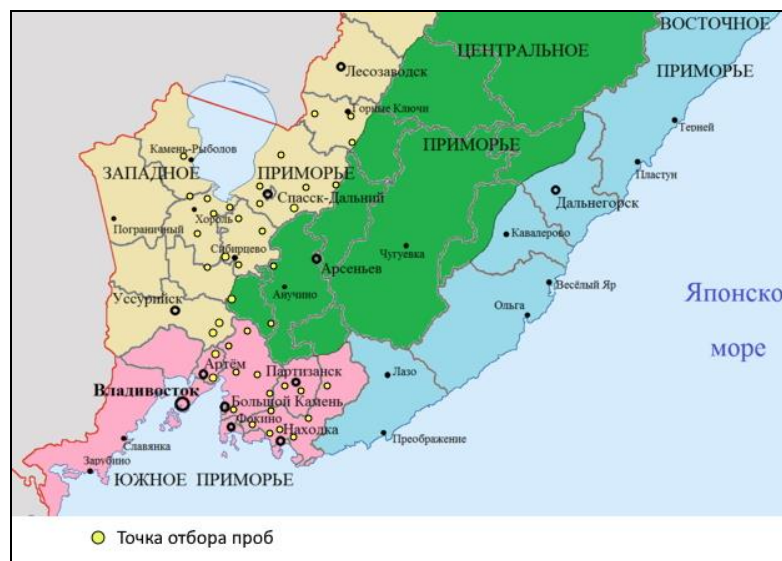


Рис. 1. Схема отбора проб

Согласно гидрогеологическому районированию район входит в Сихотэ-Алинскую сложную гидрогеологическую складчатую область (провинция структура I-го порядка) и Ханкайскую гидрогеологическую складчатую область (структура II порядка).

В пределах изучаемой площади выделено три гидрогеологических этажа: кайнозойский водоносный этаж (KZ), включающий четвертичный водоносный комплекс (Q), плиоценовый водоносный горизонт осадочных пород (N_2), миоцен-плиоценовый водоносный комплекс вулканогенных пород (N_{1-2}), миоценовый водоносный комплекс осадочных пород (N_1) и эоцен-миоценовый водоносный комплекс осадочных пород (P_2-N_1). Водоносная зона мезозойских осадочных пород (MZ), включает в себя мезозойские осадочные отложения центральной части Петровской впадины. Протерозойско-мезозойский (PR-MZ) водоносный этаж включает подразделения, представленные водоносными зонами трещиноватости пород фундамента.

По химическому составу подземные воды на изученной площади (за исключением морского побережья) практически повсеместно гидрокарбонатные, хлоридно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые, смешанные. По минерализации воды весьма пресные и пресные с минерализацией 0,05-0,3 г/дм³. На морском побережье распространены хлоридные натриевые, натриево-кальциевые типы вод солоноватые и соленые с минерализацией 1-25 г/дм³. Переходным между данными типами вод является гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый с минерализацией 0,4-0,9 г/дм³.

Пробы из скважин отбирались в осенний период (сентябрь, октябрь) в разные годы, пробы из родников в разные годы в разные сезоны – летний (июнь и август) и осенний (октябрь).

В результате отбора проб определен изотопный состав стабильных изотопов дейтерия (2H), кислорода-18 (^{18}O) и радиоактивного изотопа трития (3H). Результаты определений изотопного состава приведены в таблице 1.

Определение изотопного анализа подземных вод проведено лабораторией изотопных и ядерно-физических методов ВСЕГИНГЕО. Определение трития в исследуемых пробах воды выполнено на жидкостном сцинтилляционном анализаторе TRI-CARB 3180 TR/SL. Содержание стабильных изотопов водорода и кислорода определено на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L 2120-i. Абсолютная погрешность измерений по кислороду-18 составляет 0,1‰ и 1‰ по дейтерию. Единичными измерения являются «промилле», шкала дельта-обозначений колеблется от -1000 до ∞. На практике измерения $\delta^{18}O$ и δ^2 значений H часто рассчитываются относительно внутренних лабораторных стандартов, которые уже откалиброваны по международным стандартам.

Концентрация трития в природных объектах выражена в тритиевых единицах (TE), где 1 TE = 0,119Бк/л; V-SMOW – Международный венский стандарт изотопного состава усредненных вод мирового океана. SMOW – это средняя проба воды, отобранной из океанов [3]. Для стандарта δD и $\delta^{18}O$ приняты за 0.

Все указанные точки опробованных вод располагаются на диаграмме $\delta^{18}O$ – δD вблизи или непосредственно на глобальной линии метеорных вод, что является доказательством их метеогенной природы, т.е. подземные воды имеют местное происхождение (рис. 2). Содержания дейтерия и кислорода-18 в проанализированных пробах имеют небольшой разброс, а, следовательно, и родственный генезис, несмотря на некоторые наблюдаемые отличия. Следовательно, питание во всех образцах подземных вод осуществляется за счет местных атмосферных осадков.

Подземные воды родников характеризуются более «легким» изотопным составом по кислороду-18 и дейтерию. Пробы, отобранные из родников, показали значения $\delta^{18}O$ от –15,1 ‰ до –8,5 ‰, δ^2H – от –106 ‰ до –57 ‰, на диаграмме δ^2H -d-excess выражено отсутствие корреляции значений. Пробы, отобранные из скважин, характеризуются значениями $\delta^{18}O$ от –13,5 ‰ до –8,6 ‰, δ^2H – от –99 ‰ до –58 ‰, на диаграмме δ^2H -d-excess выражена слабо положительная корреляция (рис. 3). Также наблюдаются различия между «легкими» водами скважин, находящихся на континенте и «тяжелыми» водами прибрежных скважин, что связано с различием в характере атмосферных осадков.

На δD – $\delta^{18}O$ диаграмме линия подземных вод несколько смещена вниз от глобальной линии метеорных вод (GMWL) и уравнение тренда имеет вид $\delta D = 7,9\delta^{18}O + 6,6$ ($R^2 = 0,88$).

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Таблица 1

Результаты определений изотопного состава подземных вод

| №п/п | Водоупункт и его номер | Дата отбора проб | Глубина скважин, м | Индекс г/г подразделения | Изотопный состав | | | Возраст формирования, лет |
|------|------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------|---------------------------|
| | | | | | $\delta D, \text{‰}$ V-SMOW | $\delta^{18}O, \text{‰}$ V-SMOW | Тритий TE | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 |
| 1 | Родник 216 | 10.10.2018 | - | T-K ₂ | -106 | -15,1 | 4,7±0,7 | >50 |
| 2 | Родник 30 | 23.08.2019 | - | N ₁₋₂ | -76 | -11,1 | 0,0±0,5 | >50 |
| 3 | Родник 28 | 23.08.2019 | - | N ₁₋₂ | -74 | -10,2 | 5,9 | >50 |
| 4 | Родник 1078 | 17.07.2019 | - | T-K ₂ | -74 | -10,2 | 5,9±0,7 | - |
| 5 | Родник 1088 | 17.07.2019 | - | PZ | -76 | -10,4 | 6,4±0,7 | - |
| 6 | Родник 29 | 23.08.2019 | - | PZ | -76 | -10,9 | 8,1±0,7 | 10 |
| 7 | Родник 6218 | 21.12.2020 | - | N ₁₋₂ | -64 | -9,6 | 6,3±0,7 | 10 |
| 8 | Родник 6219 | 21.12.2020 | - | MZ | -68 | -10,0 | 6,6±0,7 | 10 |
| 9 | Родник 6220 | 21.12.2020 | - | PR-MZ | -57 | -8,5 | 5,1±0,7 | 10 |
| 10 | Родник 3568 | 21.12.2020 | - | P | -59 | -9,0 | 5,9±0,7 | 10 |
| 11 | Скв. 208 | 12.09.2018 | 43 | PR | -89 | -11,7 | 5,8±0,7 | >40 |
| 12 | Скв. 6/Н | 14.09.2018 | 85 | N ₁ | -97 | -13,4 | 0,6±0,5 | >50 |
| 13 | Скв. ПР-153 | 18.09.2018 | 100 | N ₁ +PR | -97 | -13,0 | 0,0±0,5 | >50 |
| 14 | Скв. 9344 | 21.09.2018 | 80 | PR | -91 | -12,6 | 0,0±0,5 | >50 |
| 15 | Скв. 37107 | 21.09.2018 | 120 | PR | -98 | -13,5 | 3,7±0,6 | >40 |
| 16 | Скв. 18-310 | 22.09.2018 | 200 | γPR-K ₂ | -78 | -10,1 | 4,2±0,7 | >40 |
| 17 | Скв. 20 | 23.09.2018 | 100 | N ₁ +γPR-K ₂ | -89 | -11,5 | 0,0±0,5 | >50 |
| 18 | Скв. 23/В-869 | 24.09.2018 | 180 | Є ₁ | -85 | -10,7 | 6,4±0,7 | >40 |
| 19 | Скв. 21 | 18.10.2018 | 100 | N ₁ | -83 | -9,8 | - | - |
| 20 | Скв. ПР-346 | 20.09.2018 | 80 | γPR-K ₂ | -88 | -11,4 | - | - |
| 21 | Скв. 5а | 22.09.2018 | 90 | PR | -99 | -13,3 | - | - |
| 22 | Скв. 8 | 29.09.2018 | 120 | Є ₁ | -87 | -11,7 | - | - |
| 23 | Скв. 15 | 29.08.2019 | 100 | N ₁ | -94 | -13 | 0,0±0,5 | >50 |
| 24 | Скв. 8/1 | 31.08.2019 | 69,5 | N ₁ | -84 | -10,6 | 1,5±0,5 | >40 |
| 25 | Скв. 4-Б | 30.08.2019 | 100 | Є ₁ | -81 | -11,2 | 5,5±0,7 | >40 |
| 26 | Скв. 90-Э | 31.08.2019 | 165 | Р ₂ -N ₁ | -87 | -12,1 | 0,3±0,5 | >50 |
| 27 | Скв. 1067 | 23.08.2019 | 80 | γPR-K ₂ | -77 | -11,1 | 4,8±0,7 | >40 |
| 28 | Скв. 25079 | 28.08.2019 | 126,5 | PR | -90 | -12,8 | 1,0±0,5 | >50 |
| 29 | Скв. 7331 | 29.08.2019 | 91 | γPR-K ₂ | -83 | -11,6 | 4,4±0,7 | >40 |
| 30 | Скв. ПР-255 | 31.08.2019 | 70 | aQ _{I-H} +T-K ₂ | -65 | -9,4 | 1,4±0,5 | >50 |
| 31 | Скв. 25 | 02.09.2019 | 100 | Є ₁ | -97 | -12,9 | 0,0±0,5 | >50 |
| 32 | Скв. 166а | 08.12.2020 | 300,1 | MZ | -68 | -9,3 | 0,2±0,5 | >50 |
| 33 | Скв. 159 | 14.12.2020 | 25,0 | MZ | -70 | -10,1 | 0,2±0,5 | 100 |
| 34 | Скв. 510 | 14.12.2020 | 15,0 | MZ | -68 | -9,9 | 0,2±0,5 | 100 |
| 35 | Скв. 158 | 14.12.2020 | 25,0 | MZ | -65 | -9,3 | 3,1±0,7 | 200 |
| 36 | Скв. 163 ^а | 14.12.2020 | 16,7 | MZ | -70 | -10,1 | 4,9±0,7 | 100 |
| 37 | Скв. 163 | 14.12.2020 | 100,0 | MZ | -76 | -10,9 | 0,0±0,5 | 100 |
| 38 | Скв. 167 | 14.12.2020 | 100,0 | MZ | -72 | -10,2 | 0,6±0,5 | 100 |
| 39 | Скв. 204 | 16.12.2020 | 25,0 | aQ _H + m, amQ | -61 | -8,8 | 2,9±0,6 | 50 |
| 40 | Скв. 192 | 16.12.2020 | 25,0 | aQ _H | -62 | -9,3 | 7,5±0,8 | <10 |
| 41 | Скв. 202 | 16.12.2020 | 25,0 | m, amQ | -58 | -8,6 | 8,6±0,8 | <10 |
| 42 | Скв. 172 | 16.12.2020 | 100,0 | MZ | -74 | -11,0 | 1,2±0,6 | 100 |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

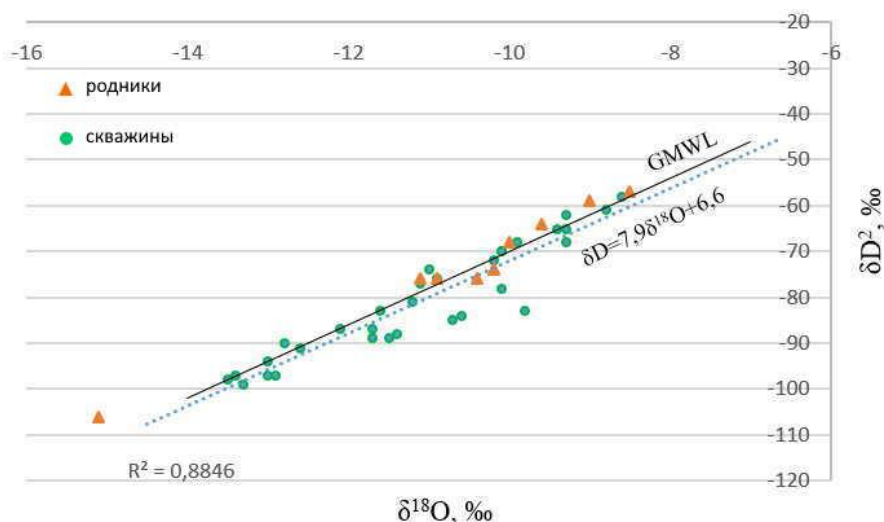


Рис. 2. Соотношение $\delta^{18}\text{O}$ - δD^2 для подземных вод

Следует особо отметить, что формирование естественных запасов подземных вод происходит главным образом за счет осадков теплого сезона года [4]. Содержание дейтерия и кислорода-18 в атмосферных осадках зависит от температуры, их конденсации, чем выше температура воздуха (t_a), тем более «тяжелые» по изотопному составу формируются атмосферные осадки. Зависимость значений δD и $\delta^{18}\text{O}$ от температуры приводит также к высотному эффекту, так как температура воздуха уменьшается с увеличением абсолютных отметок местности [2]. В дальневосточном регионе по дейтерию высотный эффект, по нашим данным, составляют примерно $-2,5\text{‰}$ при увеличении высоты на 100 м.

Концентрации трития в отобранных пробах характеризуются значениями от 0,0 до 8,6 ТЕ, среднее значение составляет 5,9 ТЕ, что может указывать на длительный период водообмена в гидрогеологической системе. Предельно низкие показатели трития в скважинах 15, 20, ПР-153, 9344 (0,0-1,0 ТЕ) могут быть обусловлены установившимся стационарным режимом, а также длительностью периода формирования вод и равновесия в системе «вода-порода». Очевидно, водоносные комплексы здесь были пополнены до термоядерных испытаний в 1960-х годах, высвободивших большое количество трития в атмосферу. Это вода со средним временем пребывания в гидрогеологической системе более 50 лет. Повышенные концентрации трития (от 1,0 до 8,0 ТЕ) предполагает смешивание «молодых» вод со «старой» водой, районы с содержанием трития в подземных водах в этом диапазоне относятся к небольшим объемам восполнения «современными» водами. Среднее время пребывания подземных вод в этих местах, вероятно, составляло 30-40 лет. Районы, где значения трития в подземных водах превышают 8 ТЕ, связаны с современным пополнением, а подземные воды имеют недавнее происхождение. Среднее время пребывания таких вод составляет всего несколько лет.

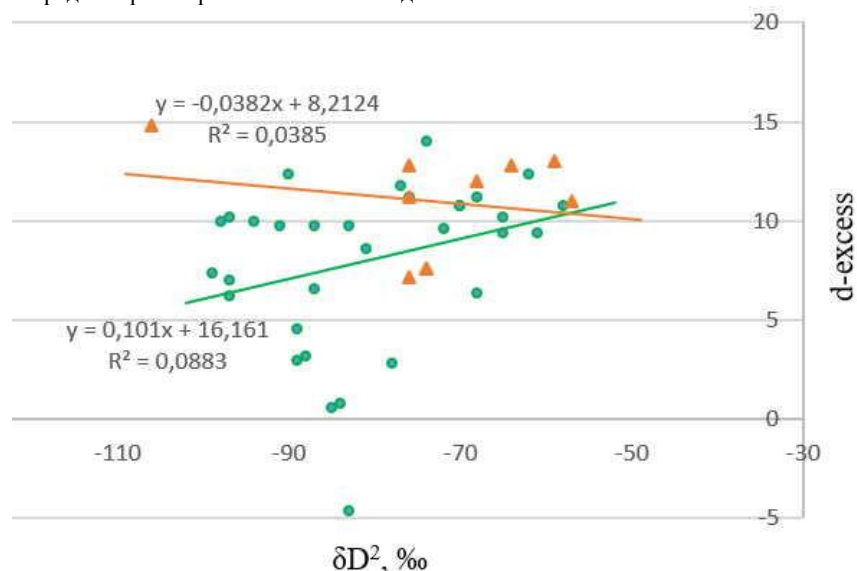


Рис. 2. Соотношение δD^2 -d-excess для подземных вод

Учитывая, что содержание трития является функцией времени пребывания (возраст) подземных вод, вскрываемых изучаемым водоносным горизонтом [1], следует, что более низкие концентрации трития характерны для более «старых» вод, так как снижение концентрации трития обусловлено его радиоактивным распадом (период полураспада трития 12,32 года) и гидравлическим выносом из гидрогеологической системы. Отсюда следует, что подземные воды, вскрытые скважинами 159, 510, 158, 163, 167, 172, надежно защищены от поверхностного техногенного загрязнения. Обобщая полученные данные по содержанию трития в подземных водах, к условно защищенным гидрогеологическим

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

подразделениям нами отнесены: эоцен-миоценовый водоносный комплекс осадочных пород и большая часть миоценового водоносного комплекса осадочных пород, отдельные участки нижнеплейстоцен-голоценового водоносного горизонта аллювиальных отложений, плиоценовый водоносный горизонт осадочных пород и нижние части склонов в пределах распространения докайнозойских водоносных зон. К незащищенным гидрогеологическим подразделениям относятся: голоценовый водоносный горизонт аллювиальных отложений, большая часть нижнеплейстоцен-голоценового водоносного горизонта аллювиальных отложений, миоцен-плиоценовый водоносный комплекс вулканогенных пород и почти все площади распространения докайнозойских водоносных зон.

Подводя итог условиям формирования химического состава подземных вод, можно сделать следующие выводы:

1. Изотопно «легкие» подземные воды распределены в континентальной части исследуемой площади, изотопно «тяжелые» тяготеют к побережью;
2. Соотношение изотопов кислорода-18 и дейтерия предполагает метеогенный генезис подземных вод;
3. Изученная площадь характеризуется общими условиями водообмена и формирования подземных вод, где отсутствуют региональные и значимые местные водоупоры. Поэтому все развитые на площади гидрогеологические подразделения относятся к зоне свободного, достаточно быстрого водообмена.

Литература

1. Вакуловский С. М. и др. Тритий в атмосферный осадках, реках и морях, омывающих территорию Советского Союза. –1978.
2. Дружинская О. И. Основные свойства радионуклидов и процессы их переноса в биосфере //Вестник Димитровградского инженерно-технологического института. – 2015. – №. 2. – С. 10-17.
3. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы Земли / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
4. Харитоновна Н. А. и др. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России //Тихоокеанская геология. – 2012.

ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СЕРЫ В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Борзенко С.В., Комогорцева И.А., Неронова Д.С.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

Одним из процессов, определяющим биохимические преобразования серы в водоёмах, является сульфатредукция, осуществляемая сульфатредуцирующими микроорганизмами [1]. Независимо от того, как сероводород образуется, окисляется он сложной сетью микробиологических и геохимических процессов, при этом сульфат является наиболее окисленным продуктом, а пирит – преобладающим восстановленным продуктом при захоронении [2]. Элементная сера обнаруживается в числе первых продуктов при окислении сероводорода [3]. Из промежуточных соединений только она накапливается до заметных концентраций в большинстве природных сред [4]. Известно, что элементная сера реагирует с сероводородом, образуя полисульфиды [5]. Полисульфиды участвуют в микробном анаэробном окислении метана в сочетании с восстановлением сульфатов [6], а также являются промежуточными продуктами в фототрофных и хемотрофных [процессах](#) окисления сульфидов [7]. Еще одним наиболее устойчивым соединением серы в природных водоемах является тиосульфат-ион. Он образуется в результате окисления сероводорода растворенным кислородом, а также является результатом реакций диспропорционирования элементной и полисульфидной серы [8] или образуется при химическом и бактериальном окислении пирита [9]. Несмотря на многочисленные исследования биогеохимических превращений серы в континентальных озерах различных регионов для соленых озер Забайкалья все еще остаются вопросы, касающиеся основных процессов, определяющих поведение серы в ее круговороте.

Объекты и методы исследований. В основу исследования положены результаты гидрогеохимического опробования озер, проведенного с 2013 г. по 2022 г. в летний период. На некоторых озерах велись многолетние наблюдения. В ходе экспедиционных исследований опробовано 82 озера. Пробы воды отбирались в центральных частях озер для проведения общего химического анализ, различных форм серы и ее изотопного состава. В озерах с глубиной > 2 м пробы воды отбирались через 1 м от поверхности ко дну, а в озерах с глубиной < 2 м в средней части водного столба. Методики подготовки реактивов и последовательность операций при анализе были описаны ранее в работе [10] и нами использованы без существенных изменений. Предел обнаружения этого метода для восстановленных форм серы составляет 0.16 мкмоль/л.

Результаты изотопных исследований серы. Изотопный состав серы Известно, что преобразования соединений серы приводят к измеримому фракционированию ее изотопов, и это фракционирование дает представление о путях восстановления и окисления серы, рассматриваемых в контексте химического состава озер. В водной толще содовых озер I и III подтипов [11] значения $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ изменялись от -8.4 в оз. Харанор (содовый III) до 31.7 ‰ в оз. Куджерттай (содовый I). В содовых II подтипа значения $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ менялись в более узком диапазоне: от 0.5 в оз. Хараганаш до 8.8 ‰ оз. Жилино. Немногим больше ряд величин $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ в сульфатных озерах. В последних минимум определен в оз. Цаган Тором (1.1 ‰), а максимум в самосадочном оз. Барун Шивертуй (16.0 ‰). В хлоридном типе минимум $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ установлен в оз. Усутуй (1.3 ‰), а максимум – оз. Бильчир-Нур и оз. Горбунка (13.2 ‰). В целом вариации изотопного состава серы SO_4^{2-} рассматриваемых озер укладываются в рамки содержания ^{34}S , отмечаемые в водах континентальных водоемов [12]. Согласно полученным данным в водной толще содовых озер I (Куджерттай, Байм-Булак, Кудук, Хужарное, Доронинское) и III (Ходатуй, Барун-Холво Большое) значение $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ озерной воды (от 27.4 до 31.7 ‰) больше значения $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ океанической воды (20.1 ± 0.8 ‰) и современных эвапоритов (24.3 ‰), а также верхнего предела диапазона для кислых пород (26.7 ‰), уступая только $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ соляных куполов (62 ‰) (все значения даны по [12]).

Большой разброс данных по всей выборке выявлен и для $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ водной толщи озер. В этом плане также выделялись содовые озера I и III подтипов, в которых значения этого показателя варьировали от 21.0 в мелком (слой воды

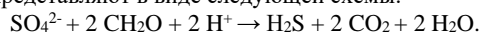
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

0.1 м под коркой соли) оз. Куджертай до -48.8 ‰ оз. Большой Чинданта (содовое III). Вариации изотопных соотношений серы H₂S отмечались для сульфатных и хлоридных. Анализ величин изотопных соотношений серы H₂S в иловой воде показал, что по всей выборке их значение δ³⁴S(H₂S) в среднем на 4.0 ‰ меньше, чем водной толще.

Для лучшего понимания процессов, обеспечивающих поведение серы, в иловых водах было определено изотопное соотношение серы S⁰. Установленные значения δ³⁴S(S⁰) также варьировали в широком диапазоне от -49.3 ‰ оз. Большой Чинданта (содовое III) до 2.1 ‰ оз. Ару-Торум (содовое I). По отношению к δ³⁴S(H₂S) иловых вод S⁰ изотопно-тяжелее в озерах Горбунка (на 5.8-6.5 ‰), Жилино (на 2 ‰), Цаган-Нур (на 0.6 ‰), Ару-Торум (на 21.7 ‰), в озере с шифром МО-17-19 (на 17.4 ‰), Талатуй (на 4.7 ‰), Дунда-Нур (на 2.1 ‰). Однако, в большинстве случаев сера S⁰ в большей степени обогащена ³²S, чем сера H₂S водной толщи, в этот перечень входят озера Шихалин-Нуур (на 9.1 ‰), Нарым-Булак (на 13.8 ‰), Ару-Торум (на 21.8 ‰), Гришкино (на 0.5 ‰), Шварцивское (на 2.4 ‰), Борзинское (на 5.0-11.0 ‰), Байн-Цаган (на 2.9 ‰), Барун-Шиверту (на 0.9 ‰), Малый Чинданта (на 2.4 ‰), Нижний Калтан (на 2.0 ‰).

Обсуждение результатов гидрохимических исследований. Как показывают многочисленные исследования сульфатредукция является важной стадией глобального цикла серы и осуществляется сульфатредуцирующими прокариотами SR. SR имеют большое функциональное и численное значение во многих экосистемах и могут расти в различных физико-химических условиях. Ранее в поверхностных слоях донных осадков изученных озер были обнаружены представители родов *Desulfosarcina*, *Desulfonatronum*, *Desulfobacterium*, *Desulfobacca*, *Desulfuromusa*, *Desulfurivibrio* и *Desulfobulbus*, принадлежащие к физиологической группе сульфатредуцирующих бактерий, отвечающих за бактериальное восстановление сульфатов с образованием сероводорода. Более того, выделенные алкалофильные сульфатредуцирующие бактерии *Desulfonatronum lacustre*, *Desulfonatronumaceae* δ-подкласса *Proteobacteria* [13], [14], [15] использовали в качестве альтернативных акцепторов электронов S⁰, S₂O₃²⁻ и SO₃²⁻.

Реакцию сульфатредукции чаще представляют в виде следующей схемы:



Подобные реакции присущи практически для всех водоемов с замедленным водообменом. Характерными признаками таких водоемов является наличие в донных отложениях и воде сероводорода. В свою очередь образующийся сероводород дает начало целому ряду восстановленных соединений серы. По средним оценкам в водной толще в сумме восстановленной серы (ΣS_{red} = S⁰ + S₂O₃²⁻ + H₂S) сульфатных и содовых II подтипа доминирующей формой являлась S⁰, тогда как в содовых I и III подтипов и хлоридных озерах преобладал H₂S. Доля S₂O₃²⁻ не превышала 17 % (содовые II подтипа).

В стандартных условиях стабильной формой S⁰ является орторомбическая циклооктасера S₈⁰ [16]. Однако ее растворимость очень низкая. В морской воде при pH 8.2 и температуре 25°C может растворяться всего 0.152 мкмоль S⁰ [17]. Согласно [18] совместное присутствие S⁰ и H₂S при нейтральном и щелочном pH приводит к образованию растворимых полисульфидов S_n²⁻. Известно, что неорганические S_n²⁻ и их протонированные формы содержат (по крайней мере формально) один атом серы со степенью окисления -2 и один или несколько атомов серы с со степенью окисления 0 (S_n²⁻ = [S_n⁰ - S⁽⁻²⁾]²⁻). Ожидаемые концентрации S_n²⁻ были рассчитаны с использованием термодинамических значений констант [17] с учетом того, что озерные воды насыщены S₈⁰. Согласно термодинамическим расчетам с ростом pH воды содержание Σ S_n²⁻ увеличивается и при pH=10.7 может достигать 35 % от валового содержания S⁰. Поэтому в больших количествах Σ S_n²⁻ накапливается в содовых озерах (2.5 % от валового содержания S⁰), по сравнению с сульфатными (0.3 %) и хлоридными (0.2 %). Повсеместно в Σ S_n²⁻ преобладающей формой является S₅²⁻ ([S₅²⁻] > [S₄²⁻] > [S₆²⁻] > [S₇²⁻] > [S₃²⁻] > [S₈²⁻] > [S₂²⁻]). В сопоставимых количествах присутствуют S₄²⁻ и S₆²⁻, суммарное содержание которых [S₄²⁻] + [S₅²⁻] + [S₆²⁻] составляет 87 % от Σ S_n²⁻. На долю взвешенной и коллоидной серы (S⁰_{SM}=S⁰_{валовая} - Σ S_n²⁻ - S₈⁰) приходится от 54 до 99.9 %.

Анализ распределения восстановленных форм серы показал, что соотношения между ними как в целом по выборке, так и для каждого водоема в отдельности непостоянно. Такое распределение определяется множеством факторов (содержанием растворенного в воде O₂, кинетическими параметрами каждой из стадий процесса, наличием и составом органического вещества и др.). Непостоянно и содержание SO₄²⁻ как в целом по выборке в системе «вода – ил», так и в межгодовом разрезе для каждого водоема отдельно. Для хлоридных и содовых I и III подтипов отмечалось снижение их концентрации в иловых водах, параллельно уменьшалась величина K_{SO₄/Cl}. Противоположная зависимость обозначалась для сульфатных и содовых II подтипа озер. Сопоставление величин K_{SO₄/Cl} донных осадков и водной толщи по всей выборке позволило установить долю убыли или прироста SO₄²⁻ в первых. Убыль SO₄²⁻ в донных осадках содовых озер III подтипа составляет в среднем 78 %, в хлоридных и содовых I подтипа - 57 и 36 % соответственно, напротив, в сульфатных и содовых II подтипа озерах отмечается прирост SO₄²⁻ в среднем на 42 и 24 % соответственно.

В межгодовом интервале наблюдения в пределах одного озера количество SO₄²⁻ также непостоянно. По нашим данным значение δ³⁴S(SO₄²⁻) атмосферных осадков этого региона составляет 6.7 ‰, а грунтовых и речных вод - от -2.3 до 8.4 ‰. При простом разбавлении вод величина δ³⁴S(SO₄²⁻) в озерной воде должна меняться в пределах этих значений. Однако, в большинстве случаев она выходит за границы установленного диапазона. Растворение и садка тенардита, наблюдаемая в некоторых озерах, существенно не влияет на δ³⁴S(SO₄²⁻).

Известно, что микробное восстановление SO₄²⁻ приводит к фракционированию изотопов, характеризующемуся разницей между значениями δ³⁴S H₂S и SO₄²⁻ от 3 до 70 ‰ [19]. Степень фракционирования изотопов серы путем восстановления SO₄²⁻ зависит от типа и концентрации субстрата. В содовых озерах Балыктуй (2015 г.), Байм-Булак (2018 г.), Куджертай, Батуй, Цаган-Нор, Хараганаш, Шелуга, Большие Якши, Ходатуй, Малая Булугунда значение ε ≤ 18 ‰. Можно предположить, что произошло неполное окисление ОВ, откуда сера H₂S имела относительно близкие значения изотопного соотношения, что и сера исходного SO₄²⁻ воды (ε=1 или 0.4 ‰ (соответственно Цаган-Нор (Буйлэсан) и Большие Якши), т.к. SR способные окислять органическое вещество до ацетата, имеют фракционирование ниже 18 ‰ [20]. В большинстве случаев в системе SO₄²⁻ - H₂S значение ε > 18 ‰. Относительно высокая величина фракционирования серы SO₄²⁻ определена в содовых озерах оз. Борзинское (до 44 ‰), Укшинда (до 46 ‰), Шварцивское (до 44 ‰), Гришкино (до 52 ‰), Хойто-Торум (до 44 ‰), Барун-Холво большое (46 ‰) и др., такое разделение возможно в результате минерализации ОВ до CO₂, т.к. окисление ацетата до CO₂ приводит к большему фракционированию изотопов серы из-за более низких скоростей

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

восстановления сульфата [21]. В тоже время нельзя исключать и другие возможности относительно большого фракционирования серы SO_4^{2-} .

Анализ $^{34/32}\text{S}$ элементной серы, обнаруженной в донных осадках озер, позволяет разобраться в причинах различного фракционирования серы SO_4^{2-} и H_2S в озерах. Экспериментальные данные показывают, что различные механизмы окисления H_2S приводят к разным изотопным эффектам в $^{34/32}\text{S}$ в S^0 . К примеру, в донных осадках озер Талатуй, Ару-Торум, Горбунка были обнаружены S^0 и H_2S , при этом значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, а величина фракционирования находилась в диапазоне $10.9 \leq \epsilon \leq 21.3$ ‰. Объяснением большого фракционирования серы S^0 может быть повторяющиеся множественные реакции восстановления, окисления и диспропорционирования различных форм серы в озерах. Известно, что биологическое диспропорционирование промежуточных форм серы (S^0 , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в S^{2-} и SO_4^{2-} в конечном итоге приведут к обеднению H_2S обычно ^{34}S на 5–7 ‰, а SO_4^{2-} – к обогащению ^{34}S на 17–21 ‰ [22].

Понятно, что наряду с бактериальным восстановлением, в открытых системах, к которым относятся озера протекают и процессы окисления вновь образованного сероводорода и его производных. В рассматриваемых озерах обнаружены хемолитоавтотрофные микроаэробные тионовые бактерии *Thioalkalivibrio* и пурпурные серобактерии *Thioalkalicoccus limnaeus*, *Ectothiorhodospira variabilis*, *Ectothiorhodospira Magna* и *Ectothiorhodospira shaposhnikovii* [23], [24], которые производят S^0 как продукт окисления H_2S и могут (преимущественно зеленые и пурпурные серные бактерии) также окислять S^0 и ряд других восстановленных соединений серы (включая $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) до SO_4^{2-} и опосредовать (в том числе и некоторые сульфатредукторы) диспропорционирование S^0 , а также $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} [25]. Изменения значений изотопных соотношений серы в H_2S иловой воды и водной толщи также дают представление об этих процессах. Существенное обогащение ^{32}S H_2S водной толщи и обеднение H_2S иловых вод (при $\epsilon \geq 5$ ‰) наряду с вышеперечисленными озерами отмечалось и в содовых I подтипа (Ножий, Нижний Мукей) и хлоридном (Усутуй), что также может являться доказательством наличия процессов диспропорционирования серы.

В случае если $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) > \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ такая взаимосвязь согласуется с равновесными изотопными эффектами, наблюдаемыми между элементарной серой и сульфидом в равновесии с полисульфидами (S_n^{2-}), и может отражать либо абиотическое образование S^0 на окислительно-восстановительном барьере, либо внутриклеточный равновесный изотопный эффект, связанный с окислением H_2S аноксигенными фототрофами. В этом случае разделение изотопов серы приводит к обогащению ^{34}S для S^0 и одновременно обеднению ^{34}S для H_2S . За счет окисления H_2S аноксигенными фототрофами, установленный диапазон ϵ варьирует от 2 до 4 ‰ [26], а за счет хемотрофных бактерий и абиотического окисления Fe-оксидами $\epsilon < 1$ ‰ [27].

Абиотическое образование S^0 на окислительно-восстановительном барьере при участии Fe^{2+} и Mn^{2+} в установленных концентрациях (от 10^{-9} до 10^{-5} и моль/л) в большинстве случаев может обеспечить определенное количество S^0 . Для сульфатных и содовых озер II подтипа значения ϵ для серы H_2S донных осадков и водной толщи озер были в среднем равны 0.6 и 0.7 ‰ соответственно, что подтверждает возможность его окисления в результате абиотической реакции H_2S с Fe-Mn-оксидами и/или при участии хемотрофных бактерий. Большим вкладом процессов абиотического и/или хемотрофного бактериального окисления, очевидно, можно объяснить также относительно небольшое фракционирование серы ($\epsilon < 1$ ‰) в системе $\text{H}_2\text{S}_{\text{вода}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{ил}}$ в содовом I (Куджертай) и III (Хара-Нур, Ара-Торум, Шварцинское, Борзинское, Большие Якши) подтипов.

По данным [28] в присутствии оксидов железа или марганца могут также образовываться $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Установленные концентрации Fe^{2+} и Mn^{2+} могут обеспечить отмечаемое количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В тоже время нельзя не учитывать их образование за счет биологических процессов, осуществляемых выделенными из проб поверхностного слоя водной толщи озер штаммами алкалофильных аэробных хемоорганотрофных бактерий рода *Halomonas*, которые способны окислять его в присутствии органических субстратов, а также растущих анаэробно за счет денитрификации. В свою очередь $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляются до SO_4^{2-} бактериохлорофилл а-содержащими бактериями (АБС) рода *Roseinatronobacter*, которые были обнаружены в аэробной зоне и были способны к хемолитогетеротрофному росту [29]. Существуют и другие механизмы образования $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, но из-за отсутствия данных по изотопным соотношениям серы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ установить основной вклад определенного процесса в его формирование не представляется возможным.

По ряду озер (Большой Чиндант, Борзинское, Малый Чиндант, Байн-Цаган, Нижний Калтан и Барун-Шивертуй) определенные значения $\delta^{34}\text{S}(\text{S}^0) < \delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$, а ϵ изменяется от -1 до -5 ‰. Относительно изотопно-легкая сера S^0 является продуктом окисления кислородом сероводорода, диффундирующего из донных осадков в поверхностные слои водной толщи этих озер. В таком случае абиотическая реакция H_2S с O_2 дает смесь продуктов, обедненных ^{34}S , что приводит к накоплению ^{34}S в H_2S до 5 ‰ [30]. С другой стороны, можно предположить, что в какой-то момент кислород проникал в осадки этих мелких озер (ветровое перемешивание) и привел к накоплению ^{32}S в S^0 и далее в SO_4^{2-} .

В межгодовом разрезе наблюдения подмечена относительная стабильность ϵ в системе $\text{H}_2\text{S}_{\text{вода}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{ил}}$ в каждом отдельном озере. По-видимому, такая ситуация является следствием относительно постоянного количества и качества органического вещества, скоростей восстановления SO_4^{2-} и окисления образованного H_2S , наличия соответствующих условий, обеспечивающих функционирование определенного микробиологического сообщества и др. в один и тот же период и в той же точке опробования озер. Понятно, что как по глубине водоема, так и в межсезонном разрезе можно ожидать различные варианты окисления сероводорода на фоне изменения температуры, ветрового перемешивания и др.

Следующий вопрос, который требует решения. Почему не происходит восполнение SO_4^{2-} в водной толще озер за счет окисления вновь образованного H_2S ? Если принять во внимание, что весь сероводород, вычисленный как разность $\text{H}_2\text{S}_{\text{ил}} - \text{H}_2\text{S}_{\text{вода}}$, окислится в водной толще, а далее полученное количество окисленного сероводорода перевести в SO_4^{2-} и сравнить $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ с значением $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ водной толщи, то оказывается, что за счет окисления H_2S по большинству озер образуется лишь незначительная доля SO_4^{2-} (в среднем 24 %) и только в единичных случаях этот процесс может восполнить их количество. Конечно, в расчетах не учитывались процессы связывания H_2S поливалентными металлами и осаждения их в виде сульфидов в донные осадки, присутствие которых подтверждается находками в составе донных илов, в частности,

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

аморфного троилита и термодинамическими расчетами [31]. Более того, в сульфатных и содовых II подтипа и единичных I и III подтипов отмечался прирост SO_4^{2-} , который не может обеспечить процесс полного окисления сероводорода, очевидно, что существует дополнительный источник серы.

При изучении геологии района локализации этих озер установлено, что все они находятся в пределах интрузивных образований, несущих сульфидную минерализацию. В качестве примера приведем данные по химическому и изотопному составу ручья, впадающего в многоводные годы в оз. Хараганаш. В 2013 г. в ручье $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}=9$, а $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})=-2.3$ ‰, тогда как в водной толще в засушливый период $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}=2.4$ и $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})=4.9$. В многоводный период опреснение озерной воды в 2022 г. сопровождалось ростом $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ на 70 %, отсутствием H_2S и накоплением ^{32}S в SO_4^{2-} . Участие грунтовых и поверхностных вод, обогащенных SO_4^{2-} , в формировании химического и изотопного составов озерных вод прослеживается в межгодовом разрезе наблюдений за содовыми II подтипа и сульфатными озерами, в которых опреснение вод сопровождалось снижением концентрации SO_4^{2-} , но ростом $K_{\text{SO}_4/\text{Cl}}$ и параллельным накоплением ^{32}S в SO_4^{2-} . Очевидно, что в случае появления дополнительных источников сульфатов значения $\delta^{34}\text{S}$ уменьшаются, а их содержание возрастает вплоть до формирования сульфатного типа или содового с повышенным их содержанием.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ №. 22-17-00035.

Литература

1. Wang, R. Physiological implications of hydrogen sulfide: a whiff exploration that blossomed [Text] / R. Wang // *Physiol. Rev.* – 2012. – V. 92. – P. 791–896.
2. Diurnal variations in sulfur transformations at the chemocline of a stratified freshwater lake [Text] / R. Avetisyan, W. Eckert, A.J. Findlay, A.Jr. Kamyshny // *Biogeochemistry.* – 2019. – V. 146. – P. 83–100.
3. Dahl, C. Structural and Molecular Genetic Insight into a Widespread Sulfur Oxidation Pathway [Text] / C. Dahl, A. Schulte, DH Shin // *Journal of Molecular Biology.* – 2008. – V. 384 (5). – P. 1287–1300.
4. Biomass, production, and activity of bacteria in the Black Sea, with special reference to chemosynthesis and the sulfur cycle [Text] / Y.I. Sorokin, P.Y. Sorokin, V.A. Avdeev, D.Y. Sorokin, S.V. Ilichenko // *Hydrobiologia.* – 1995. – V. 308. – P. 61–76.
5. A method for the determination of inorganic polysulfide distribution in aquatic system [Text] / A. Jr. Kamyshny, I. Ekelchik, J. Gun, O. Lev // *Anal. Chem.* – 2004. – V. 78. – P. 2631–2639.
6. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation [Text] / J. Milucka, T.G. Ferdelman, L. Polerecky, D. Franzke, G. Wegener, M. Schmid // *Nature.* – 2012. – V. 491. – P. 541–546.
7. Frigaard, N.-U. Sulfur Metabolism in Phototrophic Sulfur Bacteria [Text] / N.-U. Frigaard, C. Dahl // *Advances in Microbial Physiology.* – 2008. – V. 54. – P. 103–200.
8. Zhang, J.Z. The products from the oxidation of H_2S in seawater [Text] / J.Z. Zhang, F.J. Millero // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1993. – V. 57 (8). – P. 1705–1718.
9. Rimstidt, J.D. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism Topical Symposium on Advances in Oxide and Sulfide Mineral Surface Geochemistry [Text] / J.D. Rimstidt, D.J. Vaughan // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2003. – V. 67(5). – P. 873–880.
10. Определение восстановленных форм серы в воде анаэробных бассейнов [Текст] / А.В. Дубинин, Т.П. Демидова, М.Н. Римская-Корсакова, Л.С. Семилова, О.А. Очередник // *Морской гидрофизический журнал.* – 2019. – Т. 35. – №. 1. – С. 32–46.
11. Борзенко, С.В. Основные условия формирования химического состава вод соленых и солоноватых озер Восточного Забайкалья [Текст] / С. В. Борзенко // *Геохимия.* – 2020. – Т. 65. – № 12. – С. 1212–1230.
12. Гриненко, В.А. Геохимия изотопов серы [Текст] / В.А. Гриненко, Л.Н. Гриненко. – М.: Наука, 1974. – 385 с.
13. Захарюк, А.Г. Распределение и активность алкалофильных сульфатных и железовосстанавливающих бактерий в содовых озерах Забайкалья [Текст]: дис. канд-та биол. наук / Анастасия Геннадьевна Захарюк. – Улан-Удэ, 2010. – 22 с.
14. Microbial diversity of cellulolytic community of the sandy mat from lake Zun-Torey (Southern Transbaikalia) [Text] / L.P. Kozyreva, D.V. Egorova, B.B. Namsaraev, L.N. Anan'ina, E.A. Plotnikova // *Inland Water Biology.* – 2014. – V. 7(2). – P. 134–140.
15. Biogeochemical processes of the formation of methane and hydrogen sulfide in the coastal sediments of Lake Baikal [Text] / O.P. Dagurova, V.P. Garankina, V.B. Dambaev, B.B. Namsaraev // *The BSU Bulletin.* – 2013. – V. 3. – P. 36–38.
16. Steudel, R. Aqueous sulfur sols [Text] / R. Steudel, B. Eckert // *Top. Curr. Chem.* – 2003. – V. 230. – P. 1–79.
17. Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at Different Temperatures by Rapid Single Phase Derivatization [Text] / A.Jr. Kamyshny, J. Gun, DA Nrizkov., T. Voitsekovski, O.V. Adialev // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41. – P. 2395–2400.
18. Wang, F.Y. Zero-Valent Sulfur and Metal Speciation in Sediment Porewaters of Freshwater Lakes [Text] / F.Y. Wang, A. Tessier // *Environmental Science & Technology.* – 2009. – V. 43(19). – P. 7252–7257.
19. Habicht, K.S. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments [Text] / K.S. Habicht, D.E. Canfield // *Geology.* – 2001. – V. 29. – P. 555–558.
20. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes [Text] / J. Detmers, V. Brüchert, K. S. Habicht, J. Kuever // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2001. – V. 67. – P. 888–894.
21. Brüchert, V. Physiological and ecological aspects of sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction [Text] / V. Brüchert // *In Sulfur Biogeochemistry – Past and Present.* – 2004. – V. 379 (eds. J. P. Amend, K. J. Edwards and T. W. Lyons). – P. 1–16.
22. Neretin, L.N. Sulfur isotope geochemistry of the Black Sea water column [Text] / L.N. Neretin, M.E. Böttcher, V.A. Grinenko // *Chem. Geol.* – 2003. – V. 200. – P. 59–69.
23. Намсараев, Б.Б. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология [Текст] / Б.Б. Намсараев // Улан-Удэ: Издательство БГУ – 2009. – 340 с.
24. Microbial communities of the stratified soda Lake Doroninskoye (Transbaikalia region) [Text] / V.M. Gorlenko, Z.B. Namsaraev, I.A. Bryantseva, E.N. Boldareva, D.Yu. Sorokin, S.P. Buryukhaev, B.B. Namsaraev, E.B. Matyugina, S.V. Borzenko // *Microbiology.* – 2010. – V. 79(3). – P. 390–401.
25. Cypionka, H. A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovivrio desulfuricans* [Text] / H. Cypionka, A.M. Smock, M.E. Botcher // 1998. – V. 166 (2). – P. 181–186.
26. Fractionation of multiple sulfur isotopes during phototrophic oxidation of sulfide and elemental sulfur by a green sulfur bacterium. [Text] / A.L. Zerkle, J. Farquhar, D.T. Johnston, R.P. Cox, D.E. Canfield // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V. 73. – P. 291–306.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

27. Discrimination between ^{34}S and ^{32}S during bacterial metabolism of inorganic sulfur-compounds [Text] / B. Fry, J.Cox, H.Gest, J.M. Hayes // J. Bacteriol. – 1986. – V. 165. – P. 328-330.
28. Luther, G.W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds [Text] / G.W. Luther // Geochim Cosmochim Acta. – 1991. – V. 55. – P. 2839–2849.
29. High abundances of aerobic anoxygenic phototrophs in saline steppe lakes [Text] / H. Medová, E.N. Boldareva, P. Hrouzek, M. Koblížek, S.V. Borzenko, Z.B. Namsaraev, V.M. Gorlenko, B.B. Namsaraev // FEMS Microbiology Ecology. – 2011. – V. 76 (2). – P. 393-400.
30. Fry, B. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Fractionation in sulfur cycles catalyzed by anaerobic bacteria [Text] / B. Fry, H. Gest, J.M.Hayes // Appl. Environ. Microbiol. – 1988. – V. 54. – P. 250–256.
31. Borzenko, S.V. Principal Parameters Controlling Water Composition in Saline and Brackish Lakes in Eastern Transbaikalia [Text] / S.V. Borzenko // Geochim. Int. – 2020. – V. 58 (12). – P. 1382–1399.

ГЕНЕЗИС СОЛЕВОГО СОСТАВА И СЕЗОННЫЕ ВАРИАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ($\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{18}\text{O}$ И $\Delta^2\text{H}$ В H_2O , $\Delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, $\Delta^{13}\text{C}(\text{TDC})$) ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ РЕК О. ВРАНГЕЛЯ

Лаврушин В.Ю.^{1,2}, Ермаков А.В.^{1,2}, Груздев А.Р.², Покровский Б.Г.¹,
Кулемеев П.С.², Артамнов К.А.²

¹Геологический институт РАН (ГИН РАН), г. Москва, Россия

²ФГБУ "Государственный заповедник "Остров Врангеля", г. Певек, Россия

В последние десятилетия важная роль отводится изучению различных аспектов природных условий Российской Арктики. Необходимость этого связана как с хозяйственным освоением этих труднодоступных регионов, так и с фундаментальными исследованиями, связанными с изменением окружающей среды и климата. Важная роль при этом отводится оценке обеспечения населенных пунктов водными ресурсами, исследования их качества и экологического состояния. Для Крайнего Севера эти проблемы особенно актуальны. Это касается в первую очередь побережья Ледовитого океана, где повсеместно развита толща многолетнемерзлых пород, исключающих разгрузку подземных вод в русла рек. В такой ситуации питание рек осуществляется исключительно за счет поверхностных вод (талых, дождевых и т.п.). Поэтому их качество целиком зависит от поверхностных источников загрязнений, которые могут иметь техногенный или естественный характер.

Другой важной проблемой, связанной с исследованием геохимических характеристик речных вод Крайнего Севера является крайне нерегулярный режим их опробования. Это касается как исследований изотопных O и H характеристик, так и их солевого состава. Проблема состоит в том, что в условиях Крайнего Севера опробование водотоков часто носит разовый характер и часто проводится в самое благоприятное для проведения подобных работ время – летом. При этом влияние сезонных факторов (таяния снега, дождевого питания, испарения) на геохимические характеристики речных вод остается невыясненным. Например, не всегда ясны масштабы вариаций общей минерализации воды и значений $\delta^2\text{H}$, $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O .

В качестве объекта исследования был выбран остров Врангеля. С одной стороны здесь, благодаря работе смотрителей заповедника есть возможность организации пунктов всесезонного опробования речных водотоков, находящихся вблизи постоянно действующих баз заповедника. С другой – исследование качества водных ресурсов этого острова задача весьма актуальная. Источники подземного водоснабжения здесь отсутствуют. Поэтому вода из ближайших к базам водотоков используется для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Однако качество речных вод здесь оставляет желать лучшего. Ранее было показано [1], что для рек острова характерна повышенная минерализация воды – иногда до 1 и даже 30 г/л. При этом вода часто содержит высокие концентрации сульфат-иона и кальция, а иногда железа и тяжелых металлов. Источниками этих веществ, предположительно, являются прослойки гипсов, а местами и проявления рудной (сульфидной) минерализации, встречающихся в породах палеозойского возраста, выходящих на поверхность земли в гористой части острова [2]. Продукты выщелачивания этих пород существенно ухудшают качество речных вод, что может отразиться как на здоровье сотрудников заповедника и прочих посетителей острова, так и повлиять на условия жизни представителей наземной и водной флоры и фауны этой особо охраняемой территории.

Все проводимые нами ранее исследования качества речных вод [1] носили разовый характер и не учитывали сезонных особенностей гидрологического режима рек острова. Известно, что на острове повсеместно развиты многолетнемерзлые породы, которые препятствуют разгрузке в речную систему грунтовых вод. В результате, в зимнее время, примерно с середины октября, речной сток во всех водотоках полностью прекращается и возобновляется только весной (во второй половине мая) – с началом снеготаяния. В течение гидрологического сезона в питании рек сначала доминируют талые воды, а за тем после схода снежного покрова сток обеспечивается атмосферными осадками и оттаиванием сезонно-мерзлых пород. Поэтому можно ожидать, что химические и изотопные характеристики речных вод подвержены сильным вариациям в течение гидрологического сезона.

Материалы и методы исследования

В 2022 г. с мая по сентябрь были проведены исследования сезонных вариаций солевого и изотопного состава речных вод острова Врангеля. Также учитывались результаты разовых опробований рек, проводимых в 2005-2017 гг. Минерализация воды исследовалась с помощью полевых солемеров, а ее солевой состав определялся в лаборатории. Изотопные характеристики O и H анализировались на лазерном анализаторе Picarro 2140i. Этот прибор наряду со значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ позволял определять значения $\delta^{17}\text{O}$, что давало возможность оценить величину не только водородного (D-экс), но и кислородного (^{17}O -экс) эксцесса. Эти значения рассчитывались по формулам:

$$\text{D-excess} = \delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O} \times 8$$

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

$$^{17}\text{O-excess} = [\text{Ln}(\delta^{17}\text{O}/1000+1) - 0,528 \times \text{Ln}(\delta^{18}\text{O}/1000+1)] \times 10^6$$

Значения D-ехс приводятся в ‰, а $^{17}\text{O-ехс}$ – в ppm. Значение D-ехс характеризуют отклонение измеренных значений $\delta^2\text{H}$ от линии метеорных вод, а $^{17}\text{O-ехс}$ – степень фракционирования изотопов кислорода воды (^{17}O и ^{18}O). Эти параметры по-разному чувствительны к условиям формирования атмосферных осадков. Например, D-ехс зависит как от температуры, так и от относительной влажности, а $^{17}\text{O-ехс}$ – практически только от относительной влажности формирования осадков. Например, при повышении относительной влажности на 10 % значение $^{17}\text{O-ехс}$ снижается на 10 ppm, а увеличение температуры конденсации пара на 20 °C приводит к росту значений D-ехс на 7 ‰. [3].

Также на масс-спектрометре Delta-V-Advantage были выполнены определения значений $\delta^{34}\text{S}$ в сульфат-ионе (с предварительным осаждением BaSO_4) и значения $\delta^{13}\text{C}$ в воднорастворенных формах CO_2 . Эти исследования позволили получить представление о генезисе иона SO_4 (главного компонента солевого состава вод) и происхождении воднорастворенных форм CO_2 .

Результаты исследования и их обсуждение

Особенности солевого состава речных вод

Определения химического состава речных вод, выполненные в 2022 г. и ранее, показали, что их минерализация может варьировать в широком диапазоне значений – от 0.3 до 2 г/л. В отдельных водотоках острова иногда обнаруживались даже еще большие значения общей минерализации – 6 и 30 г/л. Это, в общем, нехарактерно для рек Арктики, которые питаются в основном ультрапресными талыми и дождевыми водами.

По композиции солей воды острова чаще всего относятся к $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$ -типу. Однако с ростом минерализации тип воды может меняться на $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$, что обусловлено осаждением гипса из богатых сульфатом вод.

Проведенные режимные наблюдения за изменениями солевого состава вод показали, что с конца мая по конец сентября химический тип речных вод практически не меняется. Однако при этом к концу гидрологического сезона происходит существенное увеличение общей минерализации воды. Как правило, в сравнении с определениями, выполненными в мае, к сентябрю общая минерализация возрастает в 2, а иногда и в 3 раза.

Таким образом, если в начале лета речная вода была вполне кондиционной (имела минерализацию 0.5...0.7 г/л), то в конце лета ее качество могло существенно ухудшиться. В августе-сентябре минерализация воды в том же водотоке уже могла достигать 1.3-1.5 г/л.

Изотопный состав сульфатной серы

Определения изотопного состава сульфатной серы были выполнены в воде рек с высокими концентрациями иона SO_4^{2-} – от 1.2 до 20 г/л. Была обнаружена тенденция снижения значений $\delta^{34}\text{S}$ с ростом концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$ (рис. 1). Она показывает, что источником всех высоких концентраций сульфат-иона (> 4 г/л) являются продукты окисления сульфидов. Со снижением концентрации этого иона в солевом составе вод возрастает роль «морских» сульфатов, источником которых, скорее всего, являются гипсы позднего карбона. Существенное влияние солевого состава морской воды в данном случае маловероятно, т.к. анализ пространственного распределения концентраций $[\text{SO}_4^{2-}]$ в речных водах относительно береговой линии острова не выявляет каких-либо закономерностей.

Таким образом, природа высоких концентраций ионов SO_4 , Ca и Mg связана не столько с выщелачиванием гипсоносных и доломит-содержащих отложений позднего карбона, сколько с окислением жильной сульфидной минерализации, часто встречаемой здесь в выходах коренных пород. Возможно также, определенную роль играют процессы сезонного концентрирования солей при вымораживании таких вод в осенне-зимнее время.

Изотопный состав углерода в воднорастворимой CO_2

Определения значений $\delta^{13}\text{C}$ в воднорастворенных формах неорганического углерода (TDIC) показали, что они меняются от -29 до -2.2 ‰. Показано (рис. 2), что самые низкие значения характерны для вод с минимальными (2-7 мг/л) концентрациями иона HCO_3 . Теоретически, самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ могут являться артефактом, т.к. в пробах именно с низким содержанием иона HCO_3 микробные процессы, в случае их активизации при хранении пробы, могли сильнее повлиять на значения $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$.

Однако определения значений $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$, проводимые с мая по сентябрь на реках Наша и Тундровая, показали хорошо выраженную

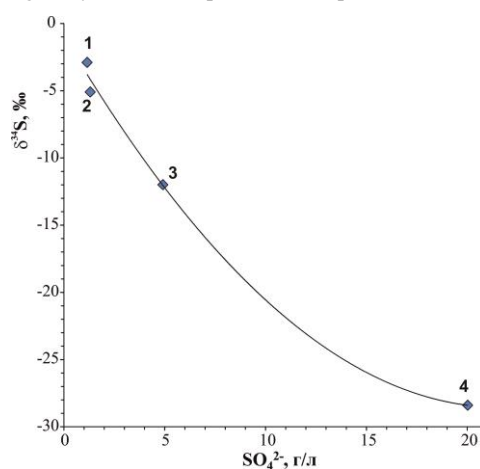


Рис. 1. Изотопный состав сульфатной серы в поверхностных водах о. Врангеля: руч. Замковый (1), р. Красный Флаг (2), руч. Мертвый (3), р. Советская (4). Линией показан тренд изменения значений

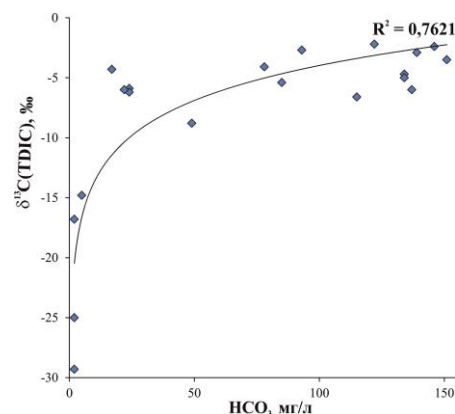


Рис. 2. Взаимотношение концентрации иона HCO_3 и изотопного состава воднорастворенных форм неорганического углерода в речных водах о. Врангеля. Линией показана взаимосвязь этих параметров

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

тенденцию увеличения значений $\delta^{13}\text{C}$ к концу лета. Для р. Тундровой значения $\delta^{13}\text{C}$ в течение гидрологического сезона постепенно возрастали с -11.9 до -6.5 ‰, в для р. Нашей – с -12.5 до -7.6 ‰.

Таким образом, в зависимости от времени опробования рек можно получить весьма разнообразные значения $\delta^{13}\text{C}$ (TDIC), допускающие широкий диапазон трактовки генезиса водно-растворённых форм CO_2 . Очевидно, в весеннее время в баланс растворенной в воде CO_2 определяющую роль (в сравнении с продуктами выщелачивания карбонатных пород) играют продукты окисления органических веществ. Это связано с тем, что в период активного снеготаяния коренные породы находятся еще в мерзлом состоянии и не могут выщелачиваться. Летом, по мере оттаивания грунтов, эти процессы активизируются. Поэтому «летние» воды сильнее обогащены водно-растворенными формами «карбонатной» углекислоты. В результате этого к осени значения $\delta^{13}\text{C}$ (TDIC) возрастают до $-6.6 \dots -2.2$ ‰. Помимо этого, некоторый вклад в рост значений $\delta^{13}\text{C}$ может вносить повышение температуры речных вод в летнее время и активизация процессов испарения воды.

В целом, растворенная в воде рек CO_2 имеет смешанный генезис, включая в себя в качестве источников продукты растворения морских карбонатов ($\delta^{13}\text{C}(\text{CaCO}_3) \sim 0 \pm 2$ ‰), атмосферную ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -7$ ‰) и биогенную CO_2 ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) < -10$ ‰). При этом биогенная составляющая имеет подчиненное значение и ее роль сильнее всего проявляется только в весеннее время в водах с низким содержанием CO_2 .

Изотопные характеристики O и H воды

Значения $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в речных водах меняются в диапазонах $-11.95 \dots -4.96$, $-22.58 \dots -9.45$ и $-160.8 \dots -70.6$ ‰, соответственно. На диаграмме $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ (рис. 3) все фигуративные точки поверхностных вод распределяются вблизи линии метеорных вод (Крэйга), формируя хорошо выраженную локальную линию (пунктир) местных атмосферных осадков. Большинство фигуративных точек укладывается в более узкий диапазон по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ – от -18.4 до -13.6 и от -135 до -105 ‰, соответственно. Все самые низкие и самые высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$, выходящие за эти диапазоны, были получены в весеннее (до 20 июня) и осенние (после 20 сентября) месяцы. Такие большие вариации подчеркивают важность проблемы представительности результатов изотопно-химического разового опробования рек Арктики.

Действительно, проведенные на реках Тундровая и Наша режимные исследования показали (рис. 4), что, например, значения $\delta^2\text{H}$ могут меняться в пределах 50 ‰, постоянно возрастая к концу сезона. Это отражает общую тенденцию изменения роли талых (зимних) и дождевых (летних) вод в водном балансе рек.

При этом, по-видимому, существуют некоторые различия в особенностях формирования водного баланса рек, стекающих со склонов северной (р. Тундровая) и южной (р. Наша) экспозиций. Например, вода реки Наша на каждую конкретную дату опробования характеризуется более высокими значениями $\delta^2\text{H}$, чем вода р.Тундровая (см. рис. 4). Да и влияние талых вод в первой заканчивается очень быстро, в то же время, как в Тундровой оно растянуто практически на весь гидрологический сезон (рис. 4).

Конечно, возникает вопрос – являются ли наблюдаемые тенденции изменения значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ следствием нарастающего влияния испарения снеговых вод к концу сезона или они в большей степени отражают усиливающееся влияние летних атмосферных осадков.

Получить эту информацию можно, анализируя значения водородного и кислородного эксцессов (D-ехс и ^{17}O -ехс). В исследуемых пробах воды они меняются в диапазоне от 4 до 20 ‰ и от 19 до 51 ppm, соответственно, формируя между собой обратную корреляционную зависимость.

Значение D-ехс снижается по мере роста величин $\delta^2\text{H}$ (рис. 5). Также отмечена хорошо выраженная тенденция его снижения от начала к завершению гидрологического сезона рек.

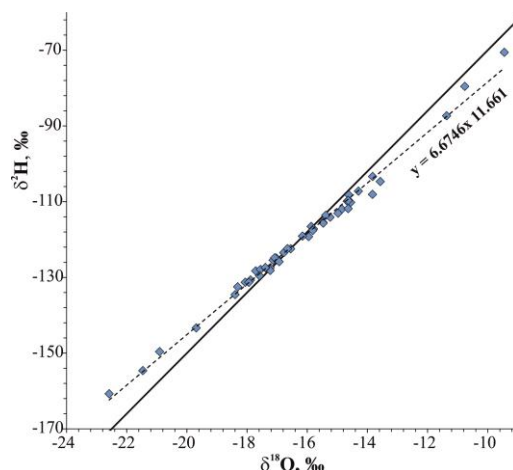


Рис. 3. Изотопный состав речных вод о. Врангеля. Сплошной линией показана глобальная линия метеорных вод, пунктирной – локальная линия

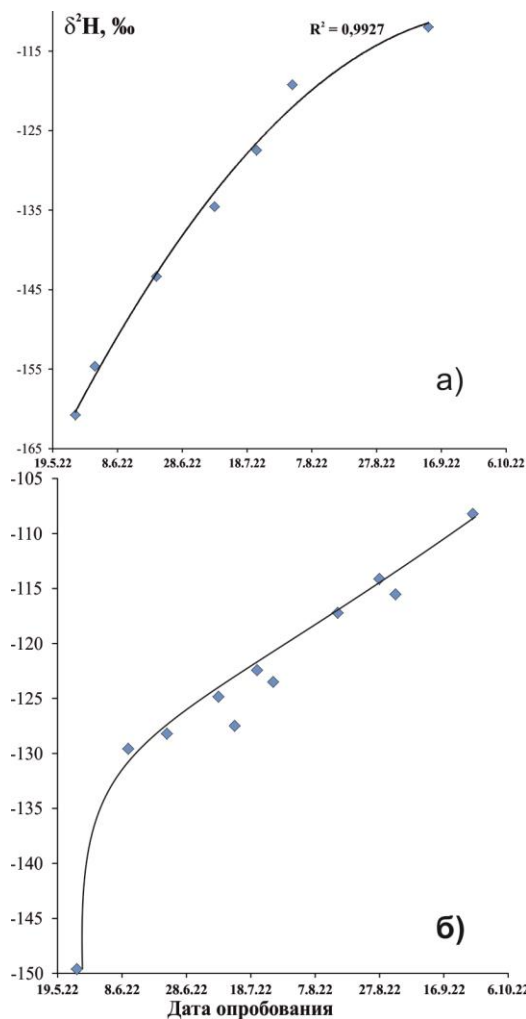


Рис. 4. Изменения значений $\delta^2\text{H}$ в течении гидрологического сезона рек Тундровая (а) и Наша (б). Линиями показаны функциональные взаимосвязи параметров

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Такие взаимоотношения значений $\delta^2\text{H}$, D-exc и ^{17}O -exc отражают изменение условий водного питания и условий формирования поверхностных вод, питаемых атмосферными осадками. В весеннее время – в водном балансе рек преобладают талые воды, образующиеся при таянии снежного покрова, сформировавшегося в зимнее время при отрицательных температурах и низкой влажности. Поэтому такие воды характеризуются минимальными значениями $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, ^{17}O -exc и более высокими величинами D-exc [3]. Увеличение в водном балансе рек «летних» вод, формирующихся в основном за счет дождевых осадков при положительных температурах воздуха и высокой влажности, выражается в снижении значений D-exc и росте значений всех остальных изотопных характеристик речных вод. Процессы испарение воды с поверхности земли, происходящие активно в летне-осеннее время будут еще больше усиливать эти тенденции.

Заключение и выводы

Проведенное исследование дало новую информацию о генезисе некоторых компонентов солевого состава поверхностных вод о. Врангеля и выявило сильную сезонную вариабельность многих их геохимических характеристик. Это позволило сделать следующие выводы:

В солевом составе речных вод доминируют ионы SO_4 , Ca и Mg. В некоторых водотоках отмечены высокие содержания солей – > 1-1.5 г/л, что делает их воду малоприспособленной для питьевого водоснабжения. Показано, что минерализация речных вод в течение гидрологического сезона может сильно меняться (в 2-3 раза), увеличиваясь к его завершению. Таким образом, если в начале лета вода отдельных рек вполне могла использоваться для питьевого водоснабжения, то во второй половине лета ее качество могло существенно ухудшаться за счет увеличения концентраций солей.

Показано, что источниками сульфат-иона могут являться гипсоносные отложения карбона и сульфидная минерализация пород. Роль первых более заметна в водах с минерализацией << 1 г/л. При большей минерализации (> 1...1.5 г/л) возрастает роль сульфатов, образующихся в зонах окисления сульфидной минерализации. Такие воды помимо высоких концентраций SO_4 , Ca, Mg (их химический тип меняется с SO_4 -Ca-Mg на SO_4 -Mg-Ca) могут также содержать повышенные концентрации тяжелых металлов и железа.

Установлена высокая вариабельность значений $\delta^{13}\text{C}$ (TDIC) в речных водах – от -29 до -2.2 ‰. Показано, что самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для весенних – талых вод. В осеннее время (в конце гидрологического сезона) значения $\delta^{13}\text{C}$ сильно возрастают. Такие вариации отражают меняющиеся соотношения различных источников воднорастворенной CO_2 . В первую очередь, это связано с усилением в конце лета процессов растворения карбонатных пород. Весной (в начале сезона) карбонатные породы практически не выщелачиваются из-за того, что они еще находятся в мерзлом состоянии. Поэтому в это время сильное влияние на изотопные характеристики углерода в воднорастворенной CO_2 оказывают продукты окисления органики, смываемой тальми водами.

Обнаружены сильные сезонные вариации изотопных характеристик воды в течение гидрологического сезона. В результате этого значения $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ меняются в диапазонах от -11.95 до -4.96, от -22.58 до -9.45 и от -160.8 до -70.6 ‰, соответственно, а значения D-exc и ^{17}O -exc – от 4 до 20 ‰ и от 19 до 51 ppm.

На примере режимных наблюдений на реках Наша и Тундровая показано, что изотопно-геохимические характеристики речных вод, стекающих в сторону южного (р. Наша) и северного (р. Тундровая) побережий о. Врангеля, могут сильно различаться. Для реки Тундровой характерно более продолжительное влияние талых вод, в то время как в реке Наша, берущей начало на горных склонах южной экспозиции, большая роль талых вод в водном балансе реки проявляется только ранней весной и потом быстро снижается.

В целом, проведенные исследования показали, что для получения представительных изотопно-геохимических характеристик речных вод, формирующихся в Арктической зоне, и их адекватной интерпретации необходимо проводить мониторинговые наблюдения в течение всего гидрологического сезона. Эти данные также могут быть актуальны при использовании геохимических данных по рекам для сравнения их изотопно-геохимических особенностей с результатами исследований пресных грунтовых и термоминеральных вод.

Благодарности: данное исследование выполнено в рамках госбюджетной темы НИОКТР № 122050600018-3.

Литература

1. Лаврушин В.Ю., Груздев А.Р. Солевой состав рек острова Врангеля // Литология и полезные ископаемые. – 2012. – № 1. – С. 3-20.
2. Остров Врангеля: геологическое строение, минералогия, геоэкология / Под. ред. М.К.Косыко и В.И.Ушакова. СПб: ВНИИОкеанология, – 2003. – 137 с.
3. Landais A., Barkan E., Vimeux F., Masson-Delmotte V., Luz B. Combined Analysis of Water Stable Isotopes (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O) in Ice Cores // Low Temperature Science. – 2009. – V. 68. – P. 315–327.

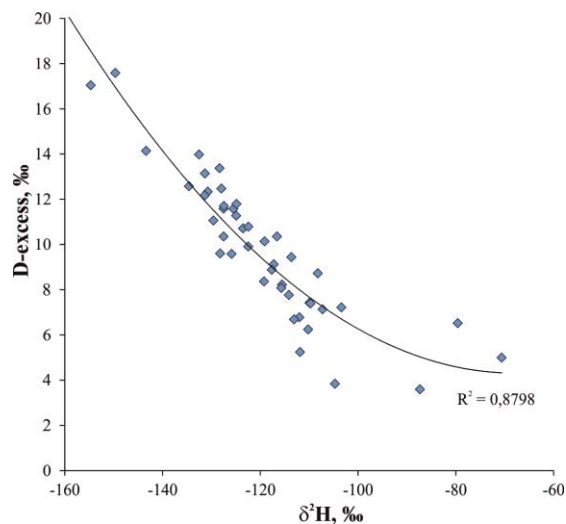


Рис. 5. Зависимость значения водородного эксцесса от величины $\delta^2\text{H}$ в речных водах о. Врангеля. Линией показан тренд изменения значений.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДОЛИ ВОДЫ РАЗНОГО ВОЗРАСТА В ИСТОЧНИКАХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ

Лебедева Л.С., Павлова Н.А.

Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия

Введение. Датирование подземных вод необходимо для оценки времени их водообмена и степени защищенности от поверхностных загрязнений, а также для разработки мероприятий по охране подземных вод. В зоне многолетней мерзлоты, где взаимодействие поверхностных и подземных вод затруднено из-за присутствия криогенного водоупора, оценка времени нахождения воды в горных породах может позволить сделать важные выводы о распространении и динамике многолетнемерзлых пород и таликов в условиях изменения климата.

Для определения возраста подземных вод используют различные изотопные методы – радиоуглеродное датирование, тритий–гелий-3 метод [1], криптон, уран-изотопный метод [2], а также техногенные индикаторы – хлорфторуглероды, гексафторид серы и другие. Идеальным трассером для датирования воды является тритий, входящий в ее молекулу. Период полураспада трития 12,26 лет, поэтому максимальные периоды времени, которые могут быть исследованы с его помощью, составляют 85 лет [5]. Природные концентрации космогенного трития в атмосферных осадках оцениваются величиной около 1–5 тритиевые единицы (ТЕ), а его максимальные концентрации в период испытания термоядерных зарядов в 1953–1964 гг. достигали 1000 ТЕ и более. Можно полагать, что тритий, поступивший в подземные воды в доядерную эпоху, к настоящему моменту полностью распался. Это позволяет диагностировать вклад современных атмосферных вод в структуру ресурсов подземных вод [4].

Целью нашей работы была предварительная оценка доли «старой» воды, которая попала в водоносный горизонт в доядерную эпоху (раньше 1953 г.) и «новой» воды, которая выпала на земную поверхность после этого. Объектом исследований стали подземные воды надмерзлотно-межмерзлотно-водоносных горизонтов, широко распространенных в песчаных отложениях IV (бестяхской) надпойменной террасы р. Лены в Центральной Якутии.

Природные условия территории

На рассматриваемой территории мощность многолетнемерзлых пород достигает 200–400 м. В ее гидрогеологическом строении выделяют два этажа. К нижнему этажу относятся подмерзлотные водоносные горизонты, содержащие слабосоленоватые (минерализация 1,2–3,2 г/дм³) воды хлоридно-гидрокарбонатного или гидрокарбонатного натриевого состава. С учетом больших гидростатических напоров (отдельные скважины при вскрытии подмерзлотных водоносных горизонтов фонтанировали), не исключается разгрузка подземных вод нижнего этажа на участках сквозных субаквальных таликов под руслом р. Лены и крупными озерами. К верхнему этажу в пределах бестяхской террасы относят надмерзлотно-межмерзлотно-водоносный комплекс со значительными ресурсами пресных подземных вод. Особенность этого комплекса – в целом при широкой площади его распространения подземные водные потоки в нем локализованы. Наибольшее свое развитие этот комплекс получил в южной части террасы. В настоящее время его инфильтрационное питание происходит через надмерзлотные субаквальные талики, которые распространены под озерами и мелкими реками, и через субаэральные талики. Последние приурочены к выположенным участкам, покрытым сосновым редколесьем. На участках транзита и разгрузки надмерзлотные воды переходят в категорию межмерзлотно-водоносных. Верхним водоупором комплекса здесь служит промороженная часть песчаных четвертичных образований мощностью 10–50 м. Межмерзлотные воды циркулируют как в песчано-галечниковых отложениях, так и в самой верхней трещиноватой части кембрийских карбонатных пород. Естественные ресурсы водоносного комплекса, оцененные по родниковой составляющей, превышают 43000 м³/сут [3]. Источники межмерзлотно-водоносных вод действуют круглогодично. Крупнейшие из них – это родники Улахан-Тарын, Булуус, Ерюю, Суллар, а также озеро-источник Юногестях. Разгрузка подземных вод зимой фиксируется наледями или полыньями. Одна из особенностей источников в области криолитозоны – смещение в очагах разгрузки подземных вод различных типов.

Методы

За 2019–2022 гг. было отобрано и проанализировано 25 проб подземных вод различных типов. Одна проба была отобрана на территории г. Якутска из подмерзлотно-водоносного горизонта, залегающего на глубине 300 м. Две пробы характеризуют подземные воды надмерзлотно-водоносного талика мощностью до 6 м около оз. Малая Чабыда (25 км к юго-западу от г. Якутска). 22 пробы были отобраны на правом берегу р. Лены из естественных выходов подземных вод межмерзлотно-водоносного комплекса, приуроченного к песчаным отложениям бестяхской надпойменной террасы.

Обработка проб производилась в Тихоокеанском океанологическом институте им. В.И. Ильичева ДВО РАН. Для измерения трития использовался низкофоновый жидкосцинтилляционный счетчик QUANTULUS 1220. Имеющаяся в лаборатории система двухступенчатого электролитического обогащения позволяет понизить минимальный порог измерения концентрации трития до 0,08 ТЕ.

Согласно С. Ясечко [7] каждая водная проба рассматривается как смесь разновозрастной воды. Она характеризуется не абсолютным возрастом, а некоторым распределением возраста воды. Для каждой пробы можно рассчитывать доли воды моложе и старше определенного порога. При использовании трития пороговым значением является 1953 г. Вода, которая попала в водоносный горизонт до 1953 г., относится к «старой» воде, после 1953 г. – к «новой» воде.

Массовая доля «новой» воды F_{new} в пробе определяется по формуле:

$$F_{new} = \frac{{}^3H_{sample} - {}^3H_{old}}{{}^3H_{new} - {}^3H_{old}}$$

где ${}^3H_{sample}$ – активность 3H в пробе подземных вод, ${}^3H_{old}$ – активность трития в осадках, выпавших до 1953 года, с поправкой на распад, а ${}^3H_{new}$ – активность 3H осадков, выпавших после 1953 года, с поправкой на распад. Как правило, ${}^3H_{old}$ близко к 0 ТЕ. Фоновая (т.е. до 1953 г.) активность трития в осадках в момент их выпадения была менее ~15 ТЕ, поэтому сейчас содержание трития в воде, которая выпала до 1953 г. (${}^3H_{old}$) составляет не более ~0,5 ТЕ и, скорее всего,

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

$<0,1$ ТЕ, так как с 1953 г. прошло более пяти периодов полураспада трития. Поэтому F_{new} аппроксимируют следующим образом:

$$F_{new} \approx \frac{{}^3H_{sample}}{{}^3H_{new}}$$

${}^3H_{sample}$ определяется в лаборатории для каждой исследуемой пробы. ${}^3H_{new}$ рассчитывается с использованием исторических данных по содержанию трития в атмосферных осадках:

$${}^3H_{new} = ({}^3H_{precipitation(t)} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t_{sample}-t}{12,3 \text{ years}}})_t$$

где ${}^3H_{precipitation(t)}$ – активность трития в осадках в момент их выпадения t , t_{sample} – календарный год, когда проба подземных вод была проанализирована на содержание трития, t – любой возможный календарный год между 1953 и годом анализа пробы (т. е. $1953 < t < t_{sample}$). Значения ${}^3H_{precipitation(t)}$ значительно варьировались с 1953 года.

Для расчета ${}^3H_{new}$ мы использовали данные МАГАТЭ об активности трития в осадках г. Якутска [6]. Средневзвешенные данные за каждый год доступны с 1969 по 1983 гг. и с 1996 по 2000 гг. Данные с 1953 по 1968 гг., с 1984 по 1995 и с 2001 г. были восстановлены с помощью экспоненциальной функции, которой подчиняется уменьшение концентрации трития в осадках г. Якутска (рис.1).

Результаты и обсуждение

В таблице 1 показаны измеренные значения активности трития и расчетные доли «старой» и «новой» воды в каждом объекте исследования. Для точек, где были отобраны несколько проб, показаны медианные значения.

Как и ожидалось, подмерзлотные воды практически не содержат трития, что говорит об отсутствии «новой» воды в них. В озере-источнике Юногестях зимой наиболее высокая доля «старой» воды (75%) среди всех отобранных надмерзлотно-межмерзлотных вод. Это может объясняться наличием гидравлической связи между озером и глубокими подмерзлотными водами, либо вода преодолевает протяженный путь фильтрации, прежде чем произойдет ее разгрузка в озеро. В любом случае, полынья в озере и круглогодичный сток из него в виде незамерзающего ручья, при очень небольшой площади поверхностного водосбора (3.3 км²), подтверждают существования гарантированного источника питания озера [8].

В источнике межмерзлотных вод Улахан-Тарын (цирк В) доля «старой» воды составляет около 70 %. Этот источник и оз. Юногестях находятся относительно близко друг от друга, геологическое строение территории, где они расположены, в целом, аналогичное. Близкое содержание трития и химический состав воды оз. Юногестях и источника Улахан-Тарын свидетельствуют о сходном генезисе вод, разгружающихся здесь на поверхность.

В источниках Суллар, Ерюю и Булуус доли «старой» и «новой» воды близки к 50 % (47-52%). В надмерзлотных водах из скважины №53, пробуренной в зоне питания источника Булуус, доля «старой» воды была оценена в 25%. Это согласуется с общим представлением о более молодой воде в зоне питания и более старой воде в зоне разгрузки водоносного горизонта.

В надмерзлотном водоносном горизонте, приуроченном к субэаральному талику у оз. Малая Чабыда (Чабыдинский), доля «старой» воды 9%. Хотя мощность талика небольшая, всего до 6 м, и таликовые воды питаются за счет атмосферных осадков, данные по содержанию трития показывают, что небольшая часть воды попала в таликовый водоносный горизонт до 1953 года.

В межмерзлотном талике в области питания источника Ерюю, в надмерзлотном талике вблизи долины Улахан-Тарын, а также в верховье распадка источника Булуус содержатся только воды, которые попали в водоносный горизонт после 1953 г.

Таблица 1

Медианное значение активности трития и оценок доли «старой» и «новой» воды в опробованных подземных водах

| Место отбора | Количество проб | 3H (ТЕ) | F_{new} (%) | F_{old} (%) |
|--|-----------------|--------------|---------------|---------------|
| ист. Булуус, верхний выход | 1 | 21.8 | 100 | 0 |
| ист. Ерюю, скв. 16Е (область питания) | 3 | 14.7 | 100 | 0 |
| ист. Улахан-Тарын, скв. 2/14 (область питания) | 1 | 14.0 | 100 | 0 |
| Чабыдинский талик, скв. 28 | 2 | 13.3 | 91 | 9 |
| ист. Булуус, скв. 53 (область питания) | 2 | 10.7 | 75 | 25 |
| ист. Булуус главный выход | 6 | 8.2 | 53 | 47 |
| ист. Ерюю главный выход | 1 | 7.1 | 51 | 49 |
| ист. Суллар | 3 | 7.4 | 48 | 52 |
| ист. Улахан-Тарын, цирк В | 1 | 4.6 | 30 | 70 |
| оз.-ист. Юногестях | 4 | 3.7 | 25 | 75 |
| подмерзлотные воды | 1 | 0.3 | 0 | 100 |



Рис. 1. Активность трития в осадках г. Якутска

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Выводы

Современные данные об активности трития в подземных водах и многолетние ряды данных об его содержании в атмосферных осадках позволяют определить долю «старой» и «новой» воды в исследуемых подземных водах, приняв за граничное значение 1953 г., после чего был произведен массовый выброс техногенного трития в атмосферу, и концентрация его превышала естественные уровни в десятки и сотни раз.

Показано отсутствие «старой» воды в зоне питания некоторых источников, небольшое ее присутствие в подземных водах субарктичного надмерзлотного Чабдынского талика, наличие от 47 до 75% «старой» воды в межмерзлотных водоносных горизонтах бестяхской террасы р. Лена и полное доминирование «старой» воды в подмерзлотном водоносном горизонте. Полученные расчетные оценки долей «старой» и «новой» воды согласуются друг с другом и с общим представлением о функционировании сложной системы надмерзлотно-межмерзлотных водоносных горизонтов на бестяхской террасе р. Лена. В частности, подтверждается наличие гидравлической связи между озером-источником Юногестях и подземными водами, имеющих длительный период водообмена. Выполненное исследование не претендует на исчерпывающую полноту и точность количественной оценки долей воды разного возраста. В частности, при оценке доли «старой» воды невозможно разделить вклад атмосферных осадков, выпавших до 1953 г., и питание надмерзлотных вод за счет таяния подземного льда, который мог образоваться вблизи области разгрузки в холодные годы до ядерных испытаний.

Благодарности

Работа выполнялась за счет проекта НИОКТР 122012400106-7 «Подземные воды криолитозоны: закономерности формирования и режима, особенности взаимодействия с поверхностными водами и мерзлыми породами, перспективы использования».

Литература

1. Тритий-гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) [Текст] / Гудков А.В., Каменский И.Л., Мелихова Г.С., Скиба В.И., Токарев И.В., Толстихин И.Н. // Геохимия. – 2014. – Т. 7. – С. 646-654.
2. Малов А.И. Использование геологических реперов для оценки времени нахождения подземных вод в водоносном горизонте по уран-изотопным данным на примере Северо-Двинской впадины [Текст] / Малов А.И. // Литология и полезные ископаемые. – 2013. – Т. 48. – № 3. – С. 274–285.
3. Гидрохимия подземных вод надмерзлотно-межмерзлотного стока на участках их разгрузки (Центральная Якутия) [Текст] / Павлова Н. А., Шепелев В. В., Галанин А. А., Ефремов В. С. // Водные ресурсы. – 2020. – Т. 47. – № 4. – С. 391-401. DOI: 10.31857/S0321059620040124
4. Исследование подземных вод в отдельных районах Карелии изотопно-геохимическими методами [Текст] / Токарев И. В., Бородулина Г. С., Каюкова Е. П., Поляков В. А., Варнакова Ю. В., Жданов С. В., Маркова Т. В. // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2008. – №2. – С. 25-36
5. Токарев И.В. Использование изотопных данных ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) при изучении процессов деградации мерзлоты в результате долговременных вариаций климата [Текст] / Токарев И.В. // Записки Горного института. – 2008. – №176. – С. 191-195
6. IAEA/WMO. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database [Электронный ресурс]. – <https://nucleus.iaea.org/wiser> (дата обращения 20.03.2023).
7. Global isotope hydrogeology—review. [Text] / Jasechko, S. // Reviews of Geophysics. – 2019. – №57. – P. 835–965. DOI: 10.1029/2018RG000627
8. Pavlova N. Lake water and talik groundwater interaction in continuous permafrost, Central Yakutia. [Text] / Pavlova N., Lebedeva L., Efremov V. // E3S Web of Conferences. – 2019. – №98. – 07024. DOI: 10.1051/e3sconf/20199807024

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ Н, О И С В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ТАЗОВСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЯНАО)

Лепокурова О.Е., Плавник А.Г., Иванова И.С.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН

Введение. Химический состав природных вод претерпевает значительные изменения за время прохождения атмогенного, биогенного, литогенного этапов формирования и далее, глубже, на стадиях диа- и катагенезиса. В условиях арктических регионов на формирование состава дополнительно могут накладываться процессы криогенной метаморфизации (изменение минерализации и состава вод при оттаивании-промерзании мерзлых пород). Наиболее важными индикаторами данных процессов выступают изотопы воды и водорастворенных веществ. В 2022 г. в районе Тазовского нефтегазоконденсатного месторождения были получены новые данные по изотопному составу пластовых вод в контуре водонефтяного контакта. Интерес к данному месторождению связан с технологией добычи углеводородов, а именно, отсутствием системы заводнения пласта для поддержания пластового давления, что гарантирует получение более объективных результатов по химии и изотопии природной воды. К тому же в данном регионе накоплен массив данных по поверхностным и подземным водам зоны активного водообмена [1–2], что позволит проследить эволюцию изотопного состава вод вдоль вертикального разреза и определить реперные показатели для каждого водного объекта. Таким образом, целью данной статьи было изучить распределение стабильных изотопов О, Н, С в природных водах ЯНАО начиная с поверхностных, подземных вод активного водообмена и до более глубоких пластовых вод нефтегазовых отложений на территории Тазовского месторождения.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Объект и методы исследований. Территория относится к арктической зоне Западной Сибири, для которой характерны наличие многолетней мерзлоты и обилие болот, озёр и рек. Почвенный покров в основном представлен торфяными, преимущественно олиготрофными почвами. Водно-болотный и озерный покров может варьировать от 20 до 80 % в течение года, в зависимости от сезонных гидрологических условий. Питание рек в основном происходит за счет осадков, преимущественно снеговых, в меньшей степени дождевых, а также за счет болотно-грунтовых вод. Замедленный круговорот веществ в условиях низких температур и заболоченность водосборов способствуют накоплению в поверхностных водах широкого спектра органических веществ. В разрезе песчано-глинистых отложений выделяются два гидрогеологических этажа. Верхний этаж, характеризующийся свободным газоводообменом, представлен турон-палеогеновым и эоцен-четвертичным водоносными комплексами, содержащими пресные воды. Гидрогеологические условия осложнены наличием преимущественно сплошного распространения многолетнемерзлых пород (ММП) до глубины 400-450 м. Питание подземных вод происходит в основном в летний период за счет инфильтрации атмосферных осадков. Нижний гидрогеологический этаж слагают сверху вниз: апт-альб-сеноманский, неокомский, юрский водоносные комплексы, содержащие высоконапорные термальные минерализованные воды [3].

Полевые исследования проходили в течение трех лет, в летне-осенний период 2020-2022 гг. Объектами изучения были: 1) поверхностные воды: 9 речных, 11 озерных, 2 пробы почвенных вод и 3 пробы воды просадок (начальная стадия образования термокарстовых озер) и 2) подземные воды: 19 проб из скважин на хозяйственно-питьевое водоснабжение (в основном атлым-новомихайловский водоносный горизонт) и 3 пробы из нефтедобывающих скважин (апт-альб-сеноманский водоносный комплекс), для сравнения также были привлечены данные по водам, отобраным на Западно-Малобалыгском, Унтыгейском и Федоровском месторождениях. Всего на изотопный анализ было отобрано 49 проб воды и 1 проба нефти.

В полевых условиях измерялись: температура, pH, Eh и быстроизменяющиеся компоненты. Аналитические исследования проводились стандартными методами в ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ и в ТФ ИНГГ СО РАН. Исследования изотопного состава кислорода, водорода, а также углерода водорастворенной углекислоты (DIC – dissolved inorganic carbon) проводилось в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer Finnigan™ MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II и FlashEA 1112. Все измерения проводились относительно материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 – при измерениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях δD и $\delta^{18}\text{O}$ (<https://nucleus.iaea.org>). Погрешность измерений не превышала 0,2 ‰ при анализе изотопного состава углерода и кислорода и 2 ‰ – водорода. Полученные значения изотопного состава углерода приведены относительно мирового стандарта VPBD, кислорода и водорода – относительно VSMOW.

Химический состав природных вод. Поверхностные воды. Практически повсеместно преобладают ультрапресные (минерализация от 2 до 130 мг/л) воды с высокими концентрациями РОВ (Сорг до 122 мг/л) и широким диапазоном значений pH от 3,9 до 7,9. В направлении просадка – озеро – река увеличивается минерализация и pH вод, но уменьшается концентрации РОВ, состав вод меняется от сложного органо-сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатного аммонийно-кальциево-натриевого (болота, просадки) до гидрокарбонатного кальциевого (реки) [1].

Таблица 1

Данные по изотопному составу природных вод севера Западной Сибири

| Водный объект | Кол-во проб | $\delta^2\text{H}$, ‰ (VSMOW) | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ (VSMOW) | КС, ‰ | d_{exc} , ‰ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ‰ (VPDB) |
|--|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|
| Почвенные воды | 2 | <u>-110,2...-106,2</u> -108,2 | <u>-15,3...-15,0</u> -15,1 | <u>-0,5...-0,3</u> 0,4 | <u>12,6-14,1</u> 13,8 | <u>-23,5...-17,9</u> -20,7 |
| Воды просадок | 3 | <u>-101,3...-89,6</u> -94,5 | <u>-14,0...-11,6</u> -12,6 | <u>-0,1...0,9</u> 0,5 | <u>2,9...10,9</u> 6,3 | <u>-23,0...-19,5</u> -21,7 |
| Озерные воды | 11 | <u>-101,6...-69,3</u> -87,2 | <u>-14,1...-7,3</u> -10,2 | <u>-0,2...2,8</u> 1,9 | <u>-12,1...11,3</u> -5,2 | <u>-25,9...-6,0</u> -14,8 |
| Речные воды | 9 | <u>-126,8...-100,0</u> -111,7 | <u>-16,9...-12,3</u> -15,1 | <u>-1,1...1,4</u> 0,1 | <u>-1,3...18,7</u> 9,2 | <u>-17,2...-3,9</u> -10,4 |
| Подземные воды верхнего гидрогеологического этажа | 18 | <u>-135,2...-117,2</u> -128,2 | <u>-19,6...-15,9</u> -17,7 | <u>-1,4...0,7</u> -0,4 | <u>4,3...21,5</u> 13,4 | <u>-30,4...-4,1</u> -13,5 |
| Унтыгейское месторождение (атлым-новомихайловский горизонт) | 1 | -103,1 | -12,3 | 1,8 | 5,5 | -4,7 |
| Подземные воды нижнего гидрогеологического этажа (апт-альб-сеноманский ВК). Месторождения: | | | | | | |
| Тазовское | 3 | <u>-64,2...-61,4</u> -62,6 | <u>-8,5...-7,9</u> -8,3 | <u>0,5...1,0</u> 0,8 | <u>2,6...4,1</u> 3,3 | <u>18,2...23,6</u> 21,3 |
| Западно-Малобалыгское | 1 | -60,3 | -6,5 | 2,3 | 1,8 | 0,3 |
| Федоровское | 1 | -63,4 | -7,9 | 1,3 | 1,1 | 2,4 |

Примечание: в числителе – пределы содержаний, в знаменателе – средние значения.

Подземные воды верхнего гидрогеологического этажа. Рассматривались в основном воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения, в большинстве случаев атлым-новомихайловского водоносного горизонта. Воды пресные с минерализацией от 29 до 357 мг/л, pH от 5,5 до 7,9, температура 2–5°C. По химическому составу воды в основном гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 29–289 мг/л, отобраны с глубин 10–180 м. Лишь три пробы подземной воды имеют содовый состав с повышенным содержанием хлор-иона (до 87 мг/л), соленостью 191–357,

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

отобранные с глубин 100–244 м. Концентрации органических веществ значительно ниже, чем в поверхностных водах – 0,6–12,7 мг/л. Криогенная метаморфизация подземных вод в следствии многократного промерзания и оттаивания водовмещающих отложений верхнего этажа ведет к постоянным колебаниям минерализации, росту Na^+ и Cl^- ионов [4].

Подземные воды нижнего гидрогеологического этажа. Изучена достаточно небольшая выборка, состоящая из трех проб воды апт-альб-сеноманского водоносного комплекса Тазовского месторождения, также для сравнения использовались данные по двум пробам вод, отобранных на Западно-Малобалыгском и Федоровском месторождениях в аналогичных горизонтах. Воды в основном нейтральные (рН 6,9-7,4) с величиной общей минерализации 18,3–20,2 г/л, по химическому составу достаточно однотипные – хлоридные натриевые.

Результаты и их обсуждение. Изотопный состав вод и водорастворенного углерода природных вод исследуемой территории представлены в табл. 1. Также были рассчитаны и приведены в таблице: величина дейтериевого эксцесса (d_{exc}), т.е. недостаток дейтерия от его количества в равновесном состоянии с кислородом [5], и кислородный сдвиг (КС).

Для сравнения с глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ) [6] были нанесены фигуративные точки по изотопному составу воды разных водных объектов на диаграмму $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ (рис. 1а). Параллельно была показана зависимость КС от d_{exc} , которая, конечно, легла в прямую линию, но она оказалась показательной для выделения реперных показателей по каждому водному объекту.

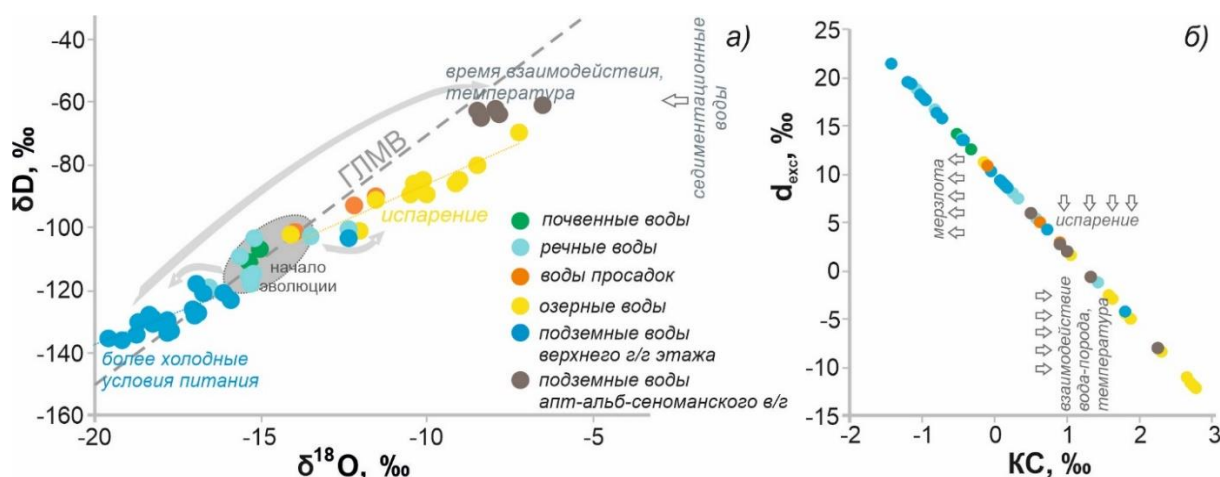


Рис. 1. Зависимости некоторых изотопных характеристик воды: а) диаграмма $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ с нанесением данных по изотопному составу вод (стрелками, закрашенными серым цветом, показана эволюция состава вод); б) КС от d_{exc}

На линию метеорных вод хорошо ложатся речные и почвенные воды со значениями: δD от -126,8 до -100,0‰ и от -110,2 до -106,2‰ соответственно; $\delta^{18}\text{O}$ от -16,9 до -12,3‰ от -15,3 до -15,0‰ соответственно. Можно назвать это начальным этапом изменения состава природных вод. Далее эволюционное развитие идет двумя путями: 1) на поверхности формируются сначала просадки, затем озера; 2) воды фильтруются через почвы и породы в подземные воды.

Озёрные воды формируются в застойном режиме, вода успевает нагреться по сравнению с речными и почвенными водами, начинают проявляться эффекты эвапотранспирации [7]. На диаграмме $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ это выражается как в утяжелении значений δD от -101,6 до -69,3‰, $\delta^{18}\text{O}$ от -14,0 до -7,3‰ (более теплые условия формирования), так и в отклонении фигуративных точек от ГЛМВ в сторону $\delta^{18}\text{O}$ (преобладание процессов испарения).

Подземные воды зоны активного водообмена, наоборот, по изотопному составу становятся намного легче: δD от -135,2 до -117,2‰, $\delta^{18}\text{O}$ от -19,6 до -15,9‰. Особенно облегчение заметнее по ^{18}O , что свидетельствует о более холодных условиях питания вод. Можно предположить, что в формировании подземных вод верхнего гидрогеологического этажа участвовали воды, образовавшиеся при оттаивании мерзлых пород, широко развитые на данных глубинах.

Намного глубже, в отложениях нижнего этажа совершенно другая картина. В водах апт-альб-сеноманского водоносного горизонта (~1200 м) наблюдается значительное утяжеление изотопного состава: δD от -64,2 до -60,3‰, $\delta^{18}\text{O}$ от -8,5 до -6,5‰. Проследить полную эволюцию изотопного состава вод в интервале глубин от 200 до 1200 м не представляется возможным, поскольку нет данных. По-видимому, промежуточное положение между водами верхнего и нижнего этажей занимает проба из атлым-новомихайловский горизонта Унтыгейского месторождения со значениями δD -103,1‰ и $\delta^{18}\text{O}$ -12,3‰, выбивающаяся от этих двух групп точек. Можно сделать вывод о том, что по мере просачивания вод из зоны активного водообмена в зону замедленного и весьма замедленного водообмена изотопный состав воды значительно утяжеляется, особенно по кислороду (КС от 0,5 до 2,3‰). Данный эффект объясняется наличием более высоких температур на глубине и достаточно длительным взаимодействием подземных вод с вмещающими алюмосиликатными горными породами, у которых $\delta^{18}\text{O}$ на 20–30‰ тяжелее, чем в водах [8]. При относительно длительном времени взаимодействия, происходит изотопный обмен «легкого» кислорода вод с «тяжелым» кислородом пород.

Подтверждает полученные результаты, недавно вышедшая работа Новикова Д.А., Пыряева А.Н. [9] по изотопному составу более 200 проб вод нефтегазоносных отложений (возраста от палеозоя до верхнего мела) северных районов Западно-Сибирского осадочного бассейна, где КС достигает в некоторых случаях 8 и более ‰. Представленные нами данные по водам апт-альб-сеноманского водоносного горизонта укладываются в пределы значений δD и $\delta^{18}\text{O}$ аналогичных вод всего региона. Если объединить результаты по водам нефтегазоносных отложений с результатами по водам верхнего гидрогеологического этажа, то, несмотря на общий широкий разброс значений, усредненная линия пройдет по мере

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

возрастания глубины и возраста вмещающих пород с утяжелением δD и $\delta^{18}O$, и с уклоном от ГЛМВ в сторону $\delta^{18}O$. Однако выборка еще недостаточно представительная и разбросы значений велики, чтобы делать конкретные выводы.

Результаты изучения изотопного состава водорастворенного углерода $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ или $\delta^{13}C_{DIC}$ показали широкий диапазон значений от -30,4 до 23,6‰ (табл. 1), т.е. от резко отрицательных до крайне положительных. В причинах такого разброса попробуем разобраться, для наглядности представив схему эволюции состава водорастворенного углерода (рис. 2).

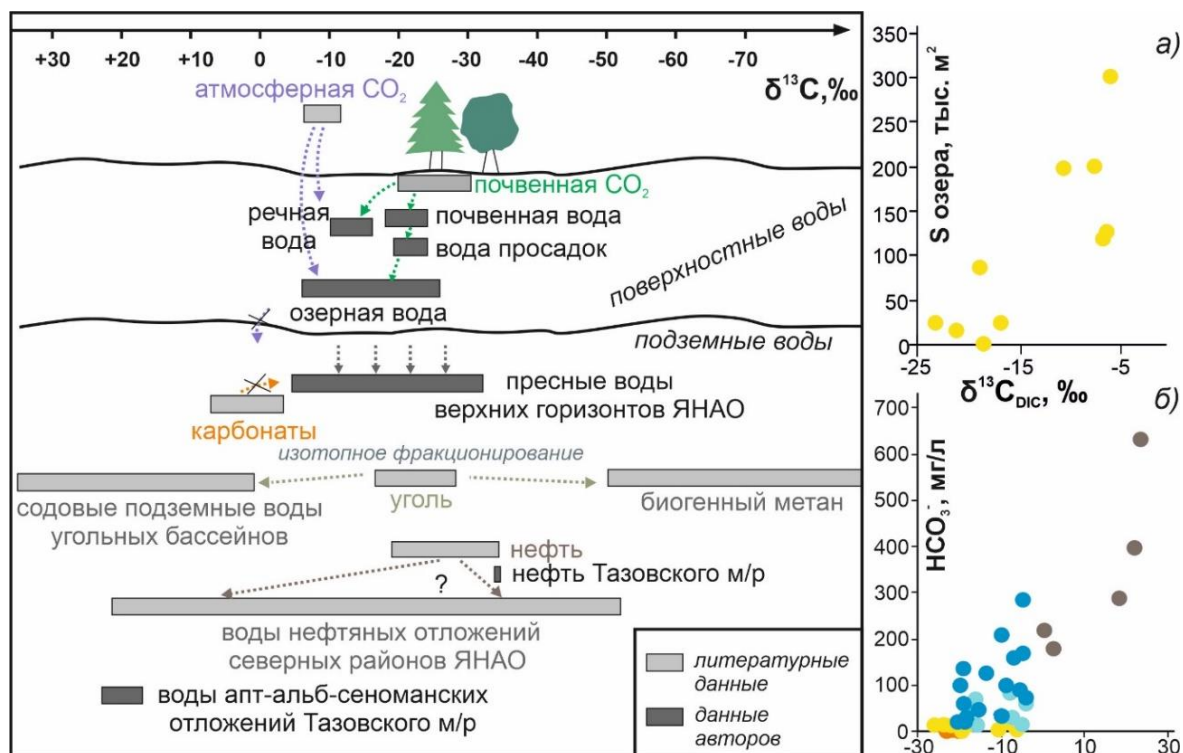


Рис. 2. Схема изменения значений $\delta^{13}C_{DIC}$ в регионе в сравнении с диапазонами $\delta^{13}C$ в различных глобальных экологических системах [9–13]. Сбоку: зависимость $\delta^{13}C$ от площади озера (а) и от концентрации гидрокарбонат иона в водах (б). Условные представлены на рис. 1.

В поверхностных водах интервал значений $\delta^{13}C_{DIC}$ от -25,6 до -3,9‰, что в данных условиях указывает на наличие двух источников углекислоты: легкой биогенной (от -25,6 до -15,6‰) и тяжелой атмосферной (от -11,0 до -3,9‰). При этом, в почвенных водах и водах просадок однозначно присутствует только биогенный источник CO_2 . В данном случае можно сказать, что гидрокарбонат-ион формировался в восстановительной среде с большим содержанием органических веществ. Речные и озерные воды характеризуются уже более тяжелыми значениями $\delta^{13}C$, указывающими на смешанный источник CO_2 . Для малых озер (с площадью менее 100 тыс. м²) (рис. 2а) и в истоках и заводях рек, насыщенных органическим веществом и малоинтенсивным перемешиванием вод (застойные воды – низкая скорость обмена углекислотой с воздухом) вклад биогенной углекислоты в DIC существенно выше. В крупных водоемах с интенсивным течением воды и большой площадью зеркала (реки и крупные озера) вклад атмосферной углекислоты в общий баланс HCO_3^- будет большим.

В пресных подземных водах верхнего гидрогеологического этажа интервал значений $\delta^{13}C_{DIC}$ от -30,4 до -4,1‰. В целом можно сказать, что воды наследуют изотопный состав гидрокарбонат-иона поверхностных вод смешанного (биогенного + атмосферного) генезиса. Немногостораживает сохраняющийся тяжелый состав углерода, поскольку в данных условиях уже нет дополнительного вклада атмосферного CO_2 и не развиты в таких количествах карбонатные породы, которые обогащены ^{13}C . В качестве возможных причин можем предположить наличие: 1) бактериальных процессов или 2) криогенной метаморфизации, в результате которой более легкий углерод остается во льду, а более тяжелый переходит в жидкость.

Поскольку в данном регионе изотопный состав вод замедленного водообмена не был изучен, на схеме (рис. 2), для примера, приведены данные по содовым водам Кузнецкого угольного бассейна. Уникальные содовые воды высокой минерализации (до 27 г/л) имеют аномально положительные значения $\delta^{13}C_{DIC}$ до 30‰ [12]. Объясняется такой эффект длительным взаимодействием системы вода-уголь-метан, что привело к масштабному фракционированию изотопов углерода угля, в результате которого метан забрал «легкий» углерод, а углекислый газ – «тяжелый», затем последний унаследовал гидрокарбонат ион. Данному процессу способствует микробиологическая активность [13].

Изученные воды апт-альб-сеноманских отложений Тазовского месторождения имеют положительные значения $\delta^{13}C_{DIC}$ от 18,2 до 23,6‰, в водах Западно-Малобалыгского и Федоровского месторождений $\delta^{13}C_{DIC}$ полегче – от 0,3 до 2,4‰. При этом изотопный состав самой нефти достаточно «легкий»: $\delta^{13}C = -32,8‰$. Более представительная выборка по пластовым водам из работы [9] показала очень широкий диапазон вариаций $\delta^{13}C_{DIC}$ от -51,8 до 21,8‰. Имеются данные и по другим нефтяным бассейнам, например, в Калифорнии и Техасе (США), где $\delta^{13}C_{DIC}$ варьирует от -20 до 28‰ [14] или Мексики от -23,6 до 11,2‰ [10]. Столь широкий разброс значений объясняется микробиологической деструкцией органического вещества, протекающей по двум схемам: 1) низкие значения $\delta^{13}C$ (< -10‰), вероятно, являются результатом

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

разложения анионов органических кислот сульфатредуцирующими бактериями; 2) высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ являются результатом деградации анионов метаногенными бактериями (как в случае и с угольными отложениями, описанными выше). В пластовых водах с температурами выше 80°C значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ обусловлены изотопным равновесием между CO_2 и CH_4 , образованных при термическом декарбоксилировании анионов короткоцепочечных алифатических кислот (в основном ацетата) [14].

В целом, по полученным данным, в природных водах с увеличением концентрации HCO_3^- значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ увеличиваются (утяжеляются) (рис. 2б).

Выводы. В работе показано вертикальное распределение стабильных изотопов O, H, C в природных водах ЯНАО начиная с поверхностных и до пластовых вод нефтегазовых отложений Тазовского месторождения.

1) Почвенные и речные воды по изотопному составу близки к метеорным, в просадках и озерных водах изотопный состав смешается в сторону утяжеления, особенно по кислороду, что указывает на наличие процессов испарения. Для пресных подземных вод верхнего гидрогеологического этажа характерен более легкий изотопный состав, что может свидетельствовать о большей доле участия талых вод многолетнемерзлых пород. По мере продвижения вод вниз по разрезу, с увеличением времени взаимодействия системы вода-порода и повышением температур, изотопный состав значительно утяжеляется с уклоном от ГЛМВ в сторону $\delta^{18}\text{O}$. Вопрос о возможности смешения инфильтрационных вод с седиментационными требует дополнительных исследований и на данном этапе не рассматривался.

2) В поверхностных водах присутствуют два источника углекислоты: биогенный и атмосферный. В водах почв и просадок принимает участие только биогенный CO_2 , а в речных и озерных водах, с увеличением размера озер и интенсивности потока движения, начинает принимать активное участие атмосферная утяжеленная углекислота. Пресные подземные воды верхнего этажа наследуют изотопный состав гидрокарбонат-иона поверхностных вод смешанного генезиса. Сохранение достаточно высоких значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ возможно связано с криогенной метаморфизацией вод. Более тяжелый состав водорастворенного углерода апт-альб-сеноманских отложений может свидетельствовать о разложении анионов органических кислот метаногенными бактериями.

Исследование выполнено в рамках проектов фундаментальных научных исследования РАН №0266-2022-0016, №.0266-2022-0015.

Литература

1. Солдатова Е.А., Иванова И.С., Колубаева Ю.В., Соколов Д.А. Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 11. – С. 1142–1156.
2. Лепкурова О.Е., Иванова И.С., Пыряев А.Н. Использование стабильных изотопов водорода, кислорода и углерода при интерпретации условий формирования поверхностных водных объектов Ямало-Ненецкого автономного округа // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – № 6. – С.7–19.
3. Бешенцев В.А., Семенова Т.В. Подземные воды севера Западной Сибири (в пределах Ямало-Ненецкого нефтегазодобывающего региона). – Тюмень: Из-во ТюмГНУ, 2015. 244 с.
4. Бешенцев В.А., Семенова Т.В. Криогенез пресных подземных вод западно-Сибирской равнины (в пределах Ямало-Ненецкого нефтегазодобывающего района // Геология, поиски и разведка месторождений нефти и газа. – 2014. – №1. – С. 6–11.
5. Dansgaard W. Sable Isotopes in Precipitation // Tellus. – 1964. – V. 19. – P. 435–463.
6. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
7. Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA // Journal of Geochemical Exploration. – 2020. – V. 210. – P. 106445.
8. Изох О.П., Изох Н.Г., Пономарчук В.А., Семенова Д.В. Изотопы углерода и кислорода в отложениях фран-фаменского разреза Кузнецкого бассейна (юг Западной Сибири) // Геология и геофизика. 2009. – Т.50. – №7. – С. 786–795.
9. Новиков Д.А., Пыряев А.Н. Стабильные изотопы O, H, C в подземных водах нефтегазоносных отложений северных районов Западно-Сибирского осадочного бассейна // Геология и минеральные ресурсы Сибири. – 2023. – 2 (54). – С. 23–30.
10. Birkle P., Angulo M., Lima S. Hydrochemical-isotopic tendencies to define hydraulic mobility of formation water at the Samaria-Sitio Grande oil field, Mexico // Journal of Hydrology 317 (2006) 202–220.
11. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – Москва: Недра, 1968. – 226 с.
12. Лепкурова, О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования / О.Е. Лепкурова // Геохимия. – 2018. – № 9. – С. 904-919.
13. Colding, S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters / S. Colding, C.J. Boreham, J.S. Esterle // International Journal of Coal Geology. – 2013. – V. 120. – P. 24–40.
14. Carothers W.W., Kharaka Y.K. Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters—implications for the origin of CO_2 // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980. – 44(2). – С. 323–332.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЗБАССА КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЛИТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-УГОЛЬ-МЕТАН Лепкурова О.Е., Домрочева Е.В.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Об уникальном изотопном составе воды и водорастворенного углерода подземных вод угленосных отложений Кузбасса авторы уже неоднократно докладывали [1, 2]. Начатое бурение территории для добычи угольного метана позволило на Нарыкско-Осташкинской площади обнаружить и опробовать содовые воды высокой минерализации (до 27 г/л) с тяжелым изотопным составом водорастворенного углерода ($\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ до +31‰, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ до +22‰). Такие данные для Кузбасса получены впервые. Однако, имеются зарубежные публикации [3], где приводятся тяжелые

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа в местах добычи сланцевого газа и угольного метана крупных угольных бассейнов США, Китая и Австралии. Основное объяснение авторов, что «такое масштабное фракционирование изотопов углерода – это результат не метаморфизации органического вещества при его преобразовании в уголь, а эволюция системы вода-порода-газ-уголь после проникновения в угольные отложения инфильтрационных вод и длительного взаимодействия со всеми компонентами» [2].

В ходе выполнения трехгодичного проекта РФФИ в 2020–2022 гг «Условия формирования и генезис подземных вод угленосных отложений Кузбасса» накопились новые изотопные данные как по водам угольных отложений, так и вышележающим водам, включая поверхностные. Полученные результаты позволят правильно диагностировать воды и интерпретировать условия их формирования. Таким образом, целью данной статьи было собрать накопившиеся за последние три года данные по изотопному составу вод из новых пробуренных скважин и интерпретировать их в рамках развиваемой гипотезы.

Основным объектом наших исследований являются подземные воды пермских терригенно-угленосных отложений (кольчугинская свита) Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кузнецкого бассейна, отобранные из 11 скважин на глубинах 150–1100 м (14 проб воды). Также точно были отобраны: реки, источник и излив шахтных вод. Всего в процессе 3^х летних полевых работ 2020–2022 гг сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН совместно с ООО «Газпром добыча Кузнецк» на изотопный состав было изучено 23 пробы воды.

В полевых условиях измерялись: температура, pH, Eh и быстроизменяющиеся компоненты. Аналитические исследования проводились стандартными методами в ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ и в ТФ ИНГГ СО РАН. Исследования изотопного состава кислорода, водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты (DIC – dissolved inorganic carbon) и серы сульфатов проводилось в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer Finnigan™ MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки N/Device и GasBench II и FlashEA 1112. Радиоуглеродный анализ был проведен в первой в России радиоуглеродной AMS лаборатории на базе ЦКП «Геохронология кайнозоя» в Новосибирске. Содержания трития (^3H) определялись в лаборатории ТОИ ДВО РАН (г. Владивосток) методом жидкосцинтилляционной спектрометрии на низкофоновом жидкосцинтилляционном счетчике QUANTULUS 1220.

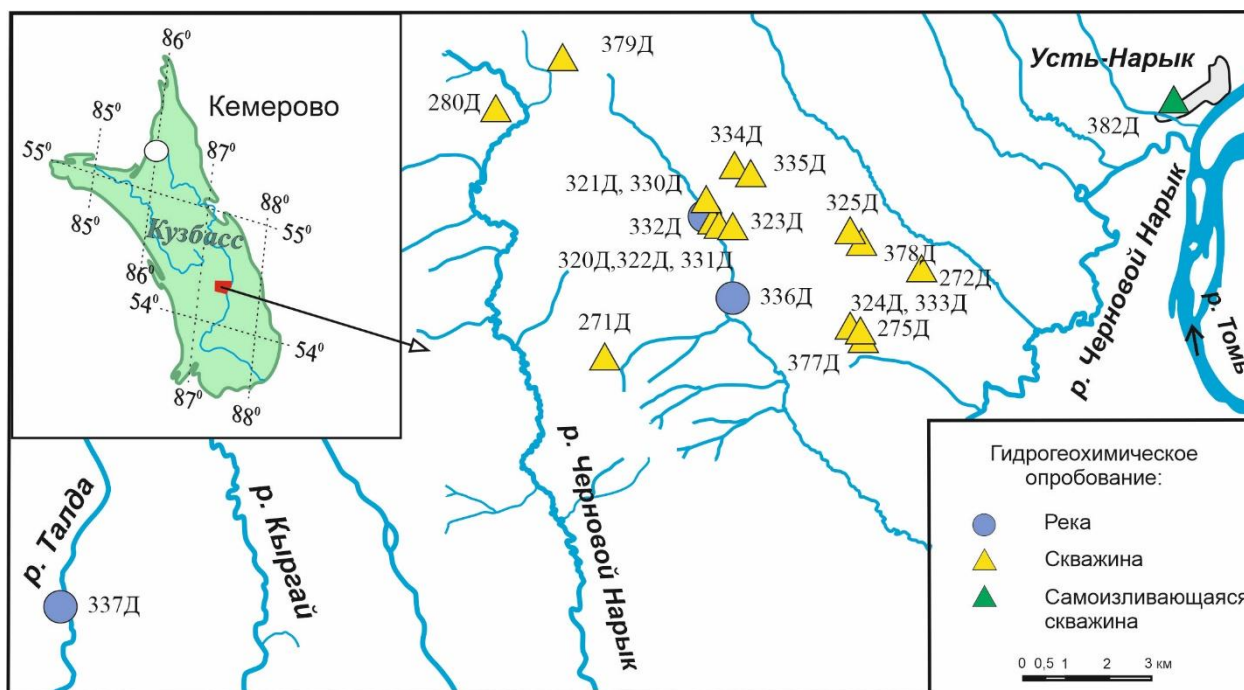


Рис. 1. Карта опробования природных вод на территории Кемеровской области 2020-2022 гг.

Гидрогеохимические условия территории неоднократно приводились в опубликованных ранее работах сотрудников ТФ ИНГГ СО РАН [1, 2, 4]. Отмечается, что воды угленосных отложений приурочены к нижней части зоны замедленного водообмена, приблизительно с глубин 400 м и ниже. В целом, имеют минерализацию в диапазоне 5–25 и выше г/л, значения pH преимущественно от 7,5 до 8,5, содовый состав с высокими концентрациями органических веществ, особенно фульвокислот (ФК до 120 мг/л). Газовый состав преимущественно метановый (70–99%).

Результаты изотопных анализов представлены в таблицах 1–3.

Традиционно рассмотрим сначала изотопный состав самого растворителя – воды: нанесем фигуративные точки на диаграмму $\delta^2\text{H}$ (или δD) – $\delta^{18}\text{O}$ и сравним с глобальной и локальной [5] линиями метеорных вод (рис. 2). Все рассматриваемые нами воды являются инфильтрационными, несмотря на значительное отклонение от линии LMWL подземных вод угленосных отложений, а также незначительное у вод самоизливающейся скважины. Это так называемый «кислородный сдвиг». Если смотреть со стороны водорода, можно говорить о недостатке дейтерия от его количества в равновесном состоянии с кислородом, который достигает 49‰ (показатель дейтериевого эксцесса $d_{\text{ex}} = -49\text{‰}$). Часто этот эффект объясняется высокими температурами, но в данном случае, где температуры не такие высокие (~20°C), достаточно длительным взаимодействием подземных вод с вмещающими алюмосиликатными горными породами, у которых в данном

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

регионе [6] $\delta^{18}\text{O}$ на 20–30‰ тяжелее, чем в водах. При относительно длительном времени взаимодействия вода–порода, происходит изотопный обмен «легкого» кислорода вод с «тяжелым» кислородом пород. Что подразумевается под «длительным» взаимодействием попробуем ответить ниже.

Таблица 1

Изотопный состав природных вод и водорастворенных веществ (C, S) Кузбасса, ‰

| П/п | Номер пробы | Привязка /Глубина скважины, м | $\delta^2\text{H}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | d_{exc} | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ | $\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ |
|--|-------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------|------------------------------------|--|
| Реки | | | | | | | |
| 1 | 332Д | Дарьина речка | -110,9 | -15,2 | 10,5 | -5,6 | - |
| 2 | 336Д | р. Березовая | -112,5 | -15,8 | 13,6 | -5,0 | - |
| 3 | 337Д | р. Талда | -113,7 | -15,0 | 6,5 | -0,2 | 7,4 |
| Самоизливающаяся скважина | | | | | | | |
| 4 | 382Д | Усть-Нарык | -127,2 | -16,4 | 3,8 | 1,5 | 5,4 |
| Излив из шахты в г. Кемерово | | | | | | | |
| 5 | 387Д | Кемерово | -125,1 | -17,1 | 11,3 | -8,0 | 22,2 |
| Подземные воды активного водообмена | | | | | | | |
| 6 | 320Д | 150 | -119,0 | -16,1 | 9,4 | -10,1 | - |
| 7 | 322Д | 150 | -116,8 | -15,6 | 7,9 | -8,8 | - |
| 8 | 331Д | 150 | -118,6 | -16,4 | 12,6 | -3,9 | - |
| 9 | 335Д | 150 | -118,9 | -16,3 | 11,1 | -3,6 | - |
| Подземные воды замедленного водообмена угленосных отложений | | | | | | | |
| 10 | 321Д | 1 100 | -143,0 | -13,4 | -35,9 | 29,8 | - |
| 11 | 323Д | 1 000 | -138,0 | -16,3 | -8,0 | 27,3 | - |
| 12 | 324Д | 805 | -128,0 | -14,5 | -12,0 | 24,2 | - |
| 13 | 325Д | 870 | -141,8 | -12,2 | -44,5 | 29,2 | - |
| 14 | 330 Д | 707 | -144,0 | -14,3 | -29,4 | 28,6 | - |
| 15 | 333Д | 911 | -135,5 | -14,3 | -21,1 | 24,1 | - |
| 16 | 334Д | 800 | -132,1 | -14,1 | -19,3 | 24,0 | - |
| 17 | 377Д | 670 | -149,6 | -12,6 | -48,8 | 28,8 | - |
| 18 | 378Д | 1 062 | -146,7 | -12,2 | -48,9 | 28,5 | 11,8 |
| 19 | 379Д | 748 | -125,6 | -13,7 | -15,8 | 29,9 | 17,4 |

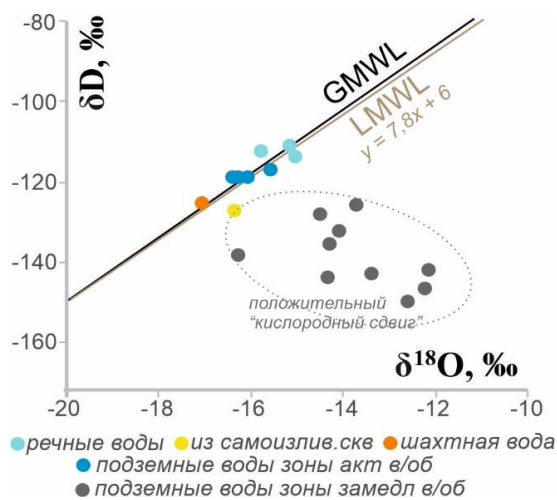


Рис. 2. Диаграмма $\delta D - \delta^{18}\text{O}$ с нанесением данных по изотопному составу вод

С интерпретацией данных по изотопному составу водорастворенного углерода немного сложнее ситуация, поскольку в природных водах региона присутствуют два источника CO_2 – атмосферный и биогенный, которых в данных условиях трудно дифференцировать. Оба источника приповерхностные, т.к. глубинной (магматической, метаморфической, карбонатной и т.д.) углекислоты в данных геолого-литологических условиях не может быть. Обычно их различают следующим образом: атмосферная более тяжелая ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в пределах от -11 до -5‰), биогенная более легкая (от -30 до -18‰). Однако в районах угленосных отложений даже в приповерхностных условиях последняя становится более тяжелой: наряду с изотопно легкой биогенной углекислотой здесь присутствует значительная доля изотопно тяжелой биохимической углекислоты (деструктивной), образующейся в процессе метанообразования при метаморфизме углей [7]. В общем случае такой углерод можно назвать биохимическим. Поэтому интерпретировать изотопные данные необходимо аккуратно, учитывая и другую информацию: данные по условиям залегания водного объекта, химическому составу вод и т.д.

Не смотря на два разных источника углерода, сохраняется общая зависимость: с увеличением концентрации гидрокарбоната в водах (и видимо доли тяжелой биохимической углекислоты) возрастает величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (рис. 3). В речных водах источник углекислоты атмосферный, за исключением р. Талды (337Д), где наблюдается повышенное значение минерализации воды 1,8 г/л (в 6 раз выше других рек), содовый состав и повышенная величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -0,2\%$ (на 5‰ тяжелее). Очевидно сюда стекает минерализованная вода с угольного разреза.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

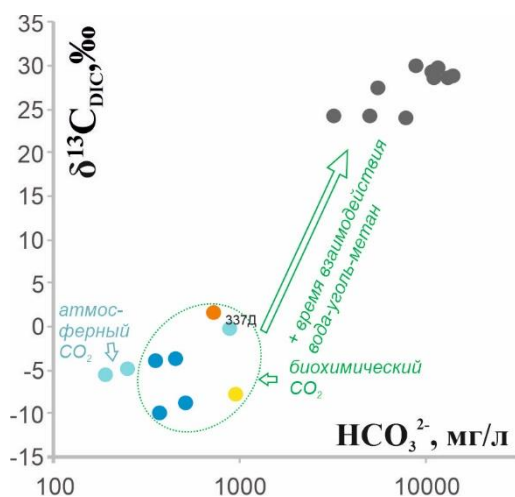


Рис. 3. Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ от концентрации гидрокарбонат-иона в водах. Условные см. на рисунке 2

В подземных водах активного водообмена до глубин 150 м, включая самоизливающую скважину (382Д) и шахтную воду (387Д), источник углерода, как говорилось выше, биохимический угольный CO_2 , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в пределах от -10,1 до +1,5‰. В подземных водах замедленного водообмена, точнее ее нижней части на глубинах 600–1200 м, непосредственно в угольных пластах, источник углерода остался прежним, но большее время взаимодействия вода-уголь привело к масштабному фракционированию изотопов углерода, в результате которого ^{13}C концентрируется в $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$, а изотоп ^{12}C концентрируется в метане. Отсюда $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ здесь в пределах от -67 до -43 [2], а $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ имеют аномально положительные значения, в данном случае от 24,1 до 29,9 ‰.

Исследователи полагают, что ускоряет процесс формирования тяжелой CO_2 микробная редукция биогенного вещества [8]. Также начата работа по изучению микробиологической активности в угольных пластах Кузнецкого бассейна [9]. Косвенно об этом могут раскрыть изотопные данные по растворенной сере. Геохимическим доказательством активности процесса бактериальной сульфатредукции в водах угольных пластов является обогащение сульфатов вод изотопом ^{34}S [10]. По сравнению с зоной активного водообмена в водах угольных пластов значения $\delta^{34}\text{S}$ увеличиваются на 6–12‰. Опять же, чем больше время взаимодействия вод с угольными отложениями, тем больше

потребляется сульфатов, что приводит к их изотопному утяжелению. Ожидаемо, самые тяжелые значения у вод ликвидированной шахты, $\delta^{34}\text{S} = 22,2\%$, но здесь иной «не природный» механизм фракционирования.

Чтобы определить время взаимодействия вод с вмещающими угольными отложениями было проведено радиоизотопное датирование. Для сравнения сначала рассмотрен возраст вод активного водообмена, используя тритиевый метод. Концентрация трития двух проб подземной воды казалась практически одинаковой и составила $\sim 11,8$ ТЕ (табл. 2), т.е. воды образовались как минимум менее 70 лет назад (после 1952 г). Чтобы рассчитать время нахождения вод в системе вода–порода, воспользуемся формулой для модели «поршневой поток» [11]. Неизвестна исходная концентрация трития в атмосферных осадках, но есть данные по речным водам, которые мы условно можем принять за самые «молодые» воды региона. Тем более, что содержание трития в трех разных реках очень схожее в пределах 16,4–16,9 ТЕ. В итоге время пребывания подземных вод активного водообмена в породах оказалось равным 6,5–6,6 лет, при условии, что весь тритий имеет естественное происхождение.

Таблица 2

Датирование возраста поверхностных и подземных вод активного водообмена по тритиевому методу

| Номер пробы | Привязка / Глубина, м | ТЕ | Расчетный возраст, лет | Формула расчета времени нахождения вод в пласте по тритию [11] |
|--|-----------------------|------------------|------------------------|--|
| <i>Реки</i> | | | | $t = 1/\lambda \ln(C_0/C)$ где t – возраст воды, λ – константа распада трития, равная $0,055 \text{ год}^{-1}$, C_0 – исходная концентрация трития в атмосферных осадках (в нашем случае – в реках, ~ 17 Т.Е.), C – концентрация трития в подземных водах. |
| 332Д | Дарьина речка | $16,94 \pm 0,89$ | – | |
| 336Д | Березовая | $16,41 \pm 0,97$ | – | |
| 337Д | Талда | $16,48 \pm 0,97$ | – | |
| <i>Подземные воды активного водообмена</i> | | | | |
| 331Д | 150 | $11,83 \pm 0,64$ | $6,6 \pm 0,36$ | |
| 335Д | 150 | $11,84 \pm 0,64$ | $6,5 \pm 0,36$ | |

Для подземных вод зоны замедленного водообмена использовался радиоуглеродный метод исследования (табл. 3), согласно которому возраст вод был оценен в 17–30 тыс. лет. Некоторую эволюцию состава вод в зависимости от времени взаимодействия можно проследить на рис. 4. Конечно, выборка не представительная, да и определение времени вод достаточно условное и сталкивается со многими трудностями в использовании. Однако, первое представление получено, и можно решать обратные задачи данной системы: зная изотопный состав и минерализацию, примерно понимать возраст данных вод.

Таблица 3

Датирование возраста подземных вод угленосных отложений по радиоуглеродному методу

| № пробы | Глубина отбора, м | Соленость вод, г/л | Радиоуглеродный возраст, лет | Калиброванный возраст (календарных), лет* |
|---------|-------------------|--------------------|------------------------------|---|
| 271Д | 1070 | 25,139 | $23\ 140 \pm 178$ | $25\ 469 \pm 592$ |
| 272Д | 959 | 7,895 | $25\ 490 \pm 186$ | $27\ 720 \pm 572$ |
| 275Д | 437 | 17,062 | $15\ 710 \pm 131$ | $17\ 058 \pm 312$ |
| 280Д | 1117 | 21,693 | $27\ 400 \pm 247$ | $29\ 354 \pm 363$ |

*калибровка произведена при помощи программы OxCal 4.3 (Оксфордский университет) последняя обновленная кривая Intcal 13.

Таким образом, последние полученные изотопные данные по подземным водам угленосных отложений Нарыкско-Осташкинской площади позволили уточнить условия их формирования.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

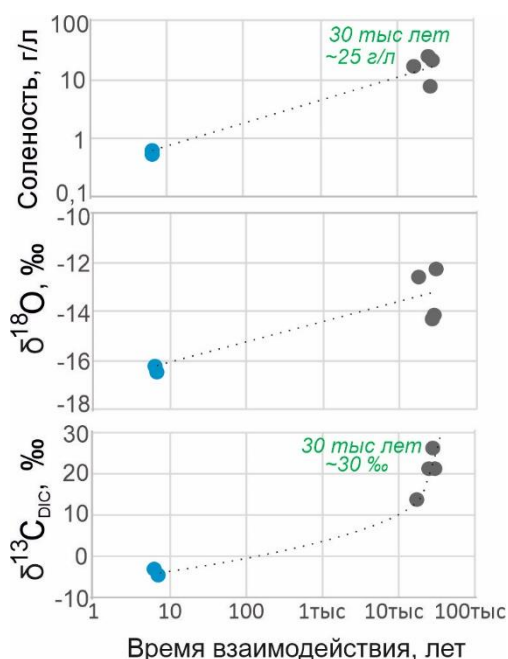


Рис. 4. Зависимость показателей $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и солёности вод от примерного их времени взаимодействия в системе

1. Общая эволюция изотопного состава в направлении речные воды – подземные воды активного водообмена – подземные воды замедленного водообмена идет с утяжелением кислорода, растворенных углерода и серы.
2. Воды инфильтрационные, с характерным положительным кислородным сдвигом до 8‰, что связано с длительным взаимодействием с вмещающими алюмосиликатными породами, которые меняют свой «тяжелый» кислород на «легкий» водный.
3. Длительное взаимодействие системы вода-уголь-метан привело и к масштабному фракционированию изотопов углерода угля, в результате которого метан забрал «легкий» углерод, а углекислый газ – «тяжелый», затем последний унаследовал гидрокарбонат ион. Этому процессу способствовала микробиологическая активность, о наличие которой в пластах свидетельствует увеличение концентрации ^{34}S в водах на 6–12‰.
4. Время взаимодействия инфильтрационных вод с угленосными отложениями определено радиоуглеродным методом и по первым оценкам составило 17–30 тыс. лет. Примерно столько необходимо для формирования содовых вод солёностью 5–27 г/л с положительными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ порядка 20–30‰ биохимического генезиса.
5. Применение изотопных данных в качестве трассеров может помочь и при решении различных экологических задач. Например, выявлено загрязнение реки Талда водами угольного разреза, что привело к увеличению минерализации реки в 6 раз и утяжелению $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ на 5‰.

Исследование выполнено в рамках проекта фундаментальных научных исследования РАН №0266-2022-0016, совместно с проектом РФФИ № 19-05-00290.

Литература

1. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепкурова, Е.В. Домрочева, В.А. Пономарчук, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
2. Лепкурова, О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования / О.Е. Лепкурова // Геохимия. – 2018. – № 9. – С. 904–919.
3. Colding, S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters / S. Colding, C.J. Boreham, J.S. Esterle // International Journal of Coal Geology. – 2013. – V. 120. – P. 24–40.
4. Домрочева, Е.В. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) / Е.В. Домрочева, О.Е. Лепкурова, Д.А. Сизиков // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – №1. – С. 94–101.
5. Изотопные исследования подземных вод на полигоне «Томский» / В.А. Поляков, В.Т. Дубинчук, Е.В. Голубкова, В.А. Лыготин, Ю.В. Макушин, К.М. Макарова // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 11. – С. 47–52.
6. Изотопы углерода и кислорода в отложениях фран-фаменского разреза Кузнецкого бассейна (юг Западной Сибири) / О.П. Изох, Н.Г. Изох, В.А. Пономарчук, Д.В. Семенова // Геология и геофизика. 2009. – Т.50. – №7. – С. 786–795.
7. Гидрогеология Ерунаковского района в связи с проблемой добычи угольного метана / С.Л. Шварцев, В.Т. Хрюкин, Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, Т.С. Попова, О.Е. Лепкурова, Е.В. Швачко // Геология и геофизика. – 2006. – Т.47. – №7. – С. 881–891.
8. Comparison of fluid geochemistry and microbiology of multiple organic-rich reservoirs in the Illinois Basin, USA: evidence for controls on methanogenesis and microbial transport. Geochim. Cosmochim. Acta / M.E. Schlegel, J.C. McIntosh, B.L. Bates, M.F. Kirk, A.M. Martini. – 2011. – Т. 75. – P. 1903–1919.
9. Karnachuk, O.V. Coexistence of Psychrophilic, Mesophilic, and Thermophilic Sulfate-Reducing Bacteria in a Deep Subsurface Aquifer Associated with Coal-Bed Methane Production / O.V. Karnachuk, I.A. Panova, I.I. Rusanov, L. Schetinina, O.Y. Lepokurova, E.V. Domrocheva, V.V. Kadnikov, M.R. Avakyan, A.P. Lukina, L.B. Glukhova, N.V. Pimenov, N.V. Ravin // Microbial Ecology. – 2023. DOI: 10.1007/s00248-023-02196-9.
10. Ivanov, M.V. Fractionation of stable isotopes of carbon and sulfur during biological processes in the Black Sea / M.V. Ivanov, A.Yu. Lein // Past and present water column anoxia. Amsterdam: Springer. – 2006. – P. 373–417.
11. Романов, В.В. Применение природного трития в гидрогеологических исследованиях / В.В. Романов, В.Н. Соيفер // Труды ВНИИЯГТ. – 1968. – Вып. 4. – С. 289–304.

U-ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОБЪ-ЗАЙСАНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ В СВЯЗИ С ПОИСКАМИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Новиков Д.А.

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

Уран (U) широко распространен в горных породах земной коры и отличается высокой миграционной способностью в окислительных геохимических обстановках верхней гидродинамической зоны. Концентрации урана

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

в природных водах мира как правило колеблются в интервале от 0,1 до 10 мг/дм³ [13, 15]. ²³⁸U является основным изотопом природного U (распространение 99,72%) и прародителем радиевого ряда. ²³⁸U и ²³⁴U достигают векового равновесия около 1 млн лет назад во всех минералах и горных породах, остающихся закрытыми системами для урана. Таким образом, отношение активностей ²³⁴U/²³⁸U (γ) равно единице в основной массе таких систем, однако процессы взаимодействия в системе вода-порода часто приводят к значениям γ больше единицы [10, 15, 22]. Были предложены различные механизмы для интерпретации повышенных γ в растворе. Например, Рошолт и др. (1963) предположили возникновение повышенного химического растворения ²³⁴U из-за радиационного повреждения кристаллической решетки или самоокисления из U⁴⁺ в U⁶⁺ в результате распада исходного ²³⁸U. Кигоши (1971) показал, что выброс альфа-частиц предшественника урана-234 в раствор также может вызывать повышенное γ в жидкой фазе [9]. γ в растворе может быть меньше или больше в зависимости от окислительно-восстановительных условий [17, 22]. Если преобладают окислительные условия (положительные значения Eh), то U стремится оставаться в растворе, мигрируя на большие расстояния. Если преобладают восстановительные условия (отрицательные значения Eh), то имеет место тенденция к осаждению урана, что снижает его концентрацию в жидкой фазе. Более высокие значения γ характерны в более восстановительных условиях из-за растворения ²³⁴U, вызванного процессом отдачи ²³⁴Th, и, следовательно, в таких условиях обычно ожидаются более низкие концентрации U и более высокие γ в жидкой фазе [22]. На основе анализа изотопного разбавления данные γ и концентрации U используются также для определения долей подземных вод в смеси [12, 20-22, 24].

Активное использование подземных вод, включая минеральные радоновые на территории Обь-Зайсанской складчатой области (ОЗСО) началось с 1950-1970-х годов [3]. Актуальные сведения по изотопно-гидрогеохимическим особенностям изучаемого региона приводятся в серии работ лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН [1-8, 14, 18-19, 25]. Природные воды ОЗСО несут потенциальную опасность (высокие: активность радона и содержания урана, тория, мышьяка и других химических элементов, и соединений) для здоровья населения, использующего их «по незнанию» в питьевых целях. Высокий фон радиоактивных элементов в водах обусловлен их присутствием в гранитоидных массивах Приобского монодиорит-граносиенит-гранитового и Барлакского гранит-лейкогранитового мезоабиссальных комплексов. Актуальность настоящих исследований значительно возрастает ввиду фактического увеличения использования подземных вод населением, а также из-за отсутствия до настоящего времени данных по изотопам урана, которые обычно используются для: а) оценки подвижности урана в жидкой фазе, б) поисков месторождений урана, в) расчетов пропорций смешения объемов подземных вод различных водоносных комплексов и г) оценки радиологического качества вод.

Пробы воды (73 шт.) были отобраны в контрастных гидрогеологических условиях гранитоидных массивов, зон контактов и разновозрастных осадочных комплексов (рис. 1). Определение содержаний изотопов урана (²³⁸U и ²³⁴U) в пробах воды проводилось по стандартизованной методике ФГУП ВИМС. Объем каждой пробы составлял 4-8 л. Полученные после радиохимического концентрирования, отделения и электролитического осаждения изотопов урана счетные образцы измерялись на 8-канальном альфа-спектрометре ALPHA-ENSEMBLE-8-RM с низкофоновыми кремниевыми детекторами ENS-U300 (Ametek, «ORTEC») в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Разрешение детектора по линии 5,5 МэВ составляло величину не хуже 20 КеВ. Время измерения единичного образца варьировалось в зависимости от содержаний определяемых изотопов в пределах от 48 до 120 часов. Активности ²³⁸U и ²³⁴U рассчитывались путем сравнения с известной активностью введенной в пробу метки (²³²U). Пределы обнаружения метода составляли величину 0,001 Бк для обоих изотопов. Ошибка определения активностей в диапазоне 0,005-0,0005 Бк и при уровне доверительной вероятности 0,95 составляла величину $\pm 30\%$. Концентрация растворенного урана и значения γ показаны в таблице 1. Исследования водовмещающих пород (83 образца, рис. 1) выполнены в ХАЦ «Плазма» (г. Томск) и ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Сходимость применения метода γ -спектрометрии по сравнению с ставшим уже традиционным методом ИСП-МС составила более 85%.

Содержания урана в проанализированных пробах воды колебались в широком диапазоне от 6,71·10⁻⁴ до 1162,81 мкг/дм³. Значения γ составляют от 1,3 до 18,0. Такие отношения, превышающие единицу в жидкой фазе, типичны при активном взаимодействии вода-грунт/порода вследствие преимущественного химического растворения ²³⁴U [26] и альфа-отдачи ²³⁴Th на границе раздела вода-порода [16]. Климат, литология, стратиграфия, гидрогеология, геохимические условия и степень взаимодействия в системе вода-почва/горная порода входят в число факторов, контролирующих различные концентрации растворенного урана и значения γ в изучаемой области. Различные типы горных пород имеют разные концентрации урана из-за их минералогического состава, и это, безусловно, относится к исследованным объектам, где происходит выщелачивание подземными водами песчаников, алевролитов, сланцев, известняков, базальтов, вулканических туфов, гранитов и других. Средние содержания урана в осадочных породах от нижнего кембрия до нижней-средней юры и в интрузивных комплексах среднего девона, перми-триаса, триаса существенно различаются (табл. 2). Так, в осадочных комплексах они составляют около 2,4 г/т, закономерно возрастая в гранитных породах перми-триаса до 3,4 г/т и до 14,7 г/т в интрузивных образованиях нижнего-среднего триаса. Обогащены ураном интрузивные комплексы среднего девона, где его средние содержания составляют около 0,8 г/т. Среди группы образцов из осадочных комплексов верхнего девона и нижнего карбона присутствуют единичные аномалии с содержанием урана до 10,6 г/т, связанные с наличием кварцевых жил в зонах контакта с интрузивными телами.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

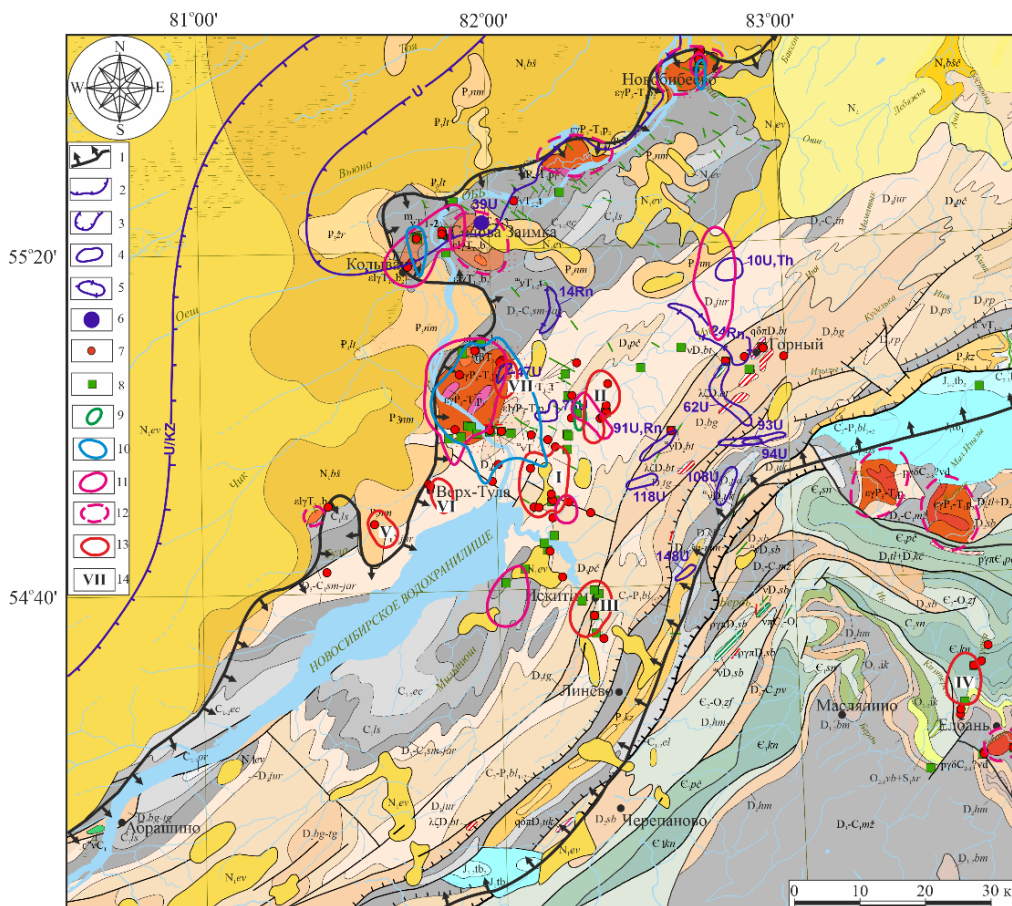


Рис. 1. Карта фактического материала, геохимических и гидрогеохимических аномалий в пределах Обь-Зайсанской складчатой области и сопредельных районов

Границы: 1 – Обь-Зайсанской складчатой области, 2 – Кулундино-Енисейской урановорудной минерагенической зоны, 3 – Пригородного урановорудного района; аномалии (согласно [2]): 4 – геохимические, 5 – гидрогеохимические; 6 – Пригородное месторождение урана; изученные объекты: 7 – подземные воды (на изотопы U и Ra), 8 – горные породы; новые аномалии: 9 – геохимические в породах ($U > 5$ г/т), гидрогеохимические: 10 – ($U > 0,01$ мг/дм³), ($Rn > 50$ Бк/дм³); 11 – достоверные, 12 – предполагаемые; 13 – по отношению $^{234}U/^{238}U$ (γ); 14 – № аномальной зоны по отношению: $\gamma > 6$ (I – Академическая, II – Инская, III – Искитимская, IV – Суенгинская), $\gamma > 4$ (V – Боровая, VI – Верх-Тулинская, VII – Новосибирская).

Таблица 1

Распределение $^{234}U/^{238}U$ и U в природных водах Обь-Зайсанской складчатой области и сопредельных районов

| № п/п | Возраст пород | U, мкг/дм ³ | ^{238}U , мБк/дм ³ | ^{234}U , мБк/дм ³ | $^{234}U/^{238}U$ (γ) |
|-------|---|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Є ₁ san (1) | 2,54 | 27,0 | 58,0 | 2,15 |
| 2 | Є ₁ kg (5) | 3,28-4,61/3,91 | 5,5-54,0/37,1 | 74,0-114,0/91,2 | 1,74-18,0/5,18 |
| 3 | Є ₂ -O ₁ zl (4) | 2,54-3,89/2,95 | 26,0-40,0/34,8 | 70,0-109,0/91,0 | 2,53-2,73/2,62 |
| 4 | D ₂ bt (2) | 0,65-2,54/3,41 | 7,9-83,0/45,5 | 13,0-211,0/112,0 | 1,65-2,54/2,09 |
| 5 | D ₂ bg (4) | 0,47-6,74/2,94 | 6,5-92,0/36,9 | 10,8-292,0/125,2 | 1,66-4,63/3,20 |
| 6 | D ₃ pc (11) | 0,03-12,68/3,26 | 0,2-150,0/42,5 | 0,5-421,0/163,8 | 1,37-15,67/5,60 |
| 7 | D ₃ jur (20) | $6,71 \cdot 10^{-4}$ -30,76/3,89 | 0,2-444,0/52,2 | 0,6-1376,0/189,7 | 1,30-13,02/4,77 |
| 8 | D ₃ -C ₁ sm-jar (6) | 0,01-9,35/2,11 | 0,3-90,0/21,3 | 1,3-131,0/31,8 | 1,30-4,33/2,10 |
| 9 | D ₃ -C ₁ mz (4) | 1,25-5,94/2,68 | 16,0-67,0/32,3 | 29,0-175,0/82,3 | 1,81-3,18/2,47 |
| 10 | C ₁ ls (1) | 0,18 | 3,2 | 8,5 | 2,66 |
| 11 | P ₃ -T ₁ (12) | 0,53-338,41/48,52 | 6,1-4176,0/587,8 | 9,1-10925,0/1769,1 | 1,30-5,93/2,84 |
| 12 | T ₁₋₂ (3) | 0,64-1162,81/394,44 | 20,0-258,0/139,3 | 115,0-675,0/396,3 | 2,60-5,75/3,73 |

Примечание: в скобках – количество определений; значения: минимум-максимум/среднее арифметическое.

^{238}U и ^{234}U часто применяются при гидрогеохимических поисках месторождений урана. Посмотрим на наши данные по концентрации растворенного урана и γ в подземных водах нанесенные на двумерную диаграмму [11, 23], содержащую несколько областей по ассоциативным значениям (рис. 2а). Выделяются следующие поля: водоносный горизонт с окислительными геохимическими обстановками, содержащий воды с концентрацией урана (1-10 мкг/дм³); водоносный горизонт с окислительными геохимическими обстановками с «повышенной» концентрацией урана (более 10 мкг/дм³); и водоносные горизонты с восстановительными геохимическими условиями с низкой концентрацией

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

урана (менее 1 мкг/дм³). С точки зрения данных γ , значения между 1 и 2 определяют «нормальную» ситуацию во всем мире, значения выше 2 характеризуют благоприятные условия для формирования U-залежей, а ниже 1 указывают на разрушение сформированных ранее месторождений. Большинство изученных объектов находится в области III. Воды в основном отличаются окислительными геохимическими условиями, в которых уран активно мигрирует (рис. 2б), при этом региональный фон отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ за счет серии высоких значений составляет 4, что говорит о высокой вероятности протекания процессов формирования урановых залежей в ОЗСО. Это предположение подтверждается проведенными в советские годы поисковыми работами на уран, когда в пределах Кулундино-Енисейской урановорудной минерагенической зоны в пределах Пригородного урановорудного района было открыто небольшое по запасам Пригородное месторождение урана (см. рис. 1). В это же время была закартирована серия геохимических в водовмещающих горных породах и гидрогеохимических аномалий по урану, торию и активности радона [2].

Таблица 2

Распределение U в горных породах Обь-Зайсанской складчатой области и сопредельных районов

| Возраст пород | Метод γ -спектрометрии | | ИСП-МС ^{238}U , г/т | Среднее* ^{238}U , г/т |
|------------------------|---|---|----------------------------------|------------------------------------|
| | ^{238}U (^{226}Ra), г/т | ^{238}U (^{226}Ra), Бк/кг | | |
| Є1san (1) | 2,9 | 37 | - | 2,9 |
| Є1kg (2) | 2,5-3,2/2,8 | 31-40/35 | 2,43-2,51/2,47 | 2,6 |
| Є2-O1zl (2) | 0,3-1,9/1,1 | 4-23/14 | 0,26-1,64/0,94 | 1,0 |
| O1lk (2) | 0,7-2,0/1,4 | 9-25/17 | 0,93 | 1,2 |
| O2-svb+S1sr/D1-2bm (1) | 1,0 | 12 | н/о | 1,0 |
| D2bt (10) | 0,2-1,9/0,9 | 2-24/12 | 0,13-1,45/0,64 | 0,8 |
| D3pc (11) | 0,5-5,2/1,7 | 6-65/21 | 0,95-3,37/1,68 | 1,7 |
| D3jur (18) | 0,7-5,7/2,6 | 9-71/33 | 1,47-5,21/2,40 | 2,5 |
| D3-C1sm-jar (5) | 1,7-10,6/4,3 | 22-133/54 | 2,02-3,41/2,73 | 3,7 |
| D3-C1mz (3) | 1,6-2,2/1,9 | 20-27/24 | 1,20-2,48/1,84 | 1,9 |
| C1ls (1) | 1,2 | 16 | 2,41 | 1,8 |
| P3-T1 (14) | 0,8-14,9/3,3 | 9-187/41 | 0,86-10,37/3,49 | 3,4 |
| T1-2 (10) | 2,4-29,2/12,5 | 30-368/158 | 4,40-30,48/16,86 | 14,7 |
| J1-2tb2 (1) | 2,2 | 28 | - | 2,2 |

Примечание: в скобках – количество определений; значения: минимум-максимум/среднее арифметическое; «-» – нет данных; н/о – не обнаружено; * – среднее арифметическое значение содержания урана при изучении образца методами γ -спектрометрии и ИСП-МС.

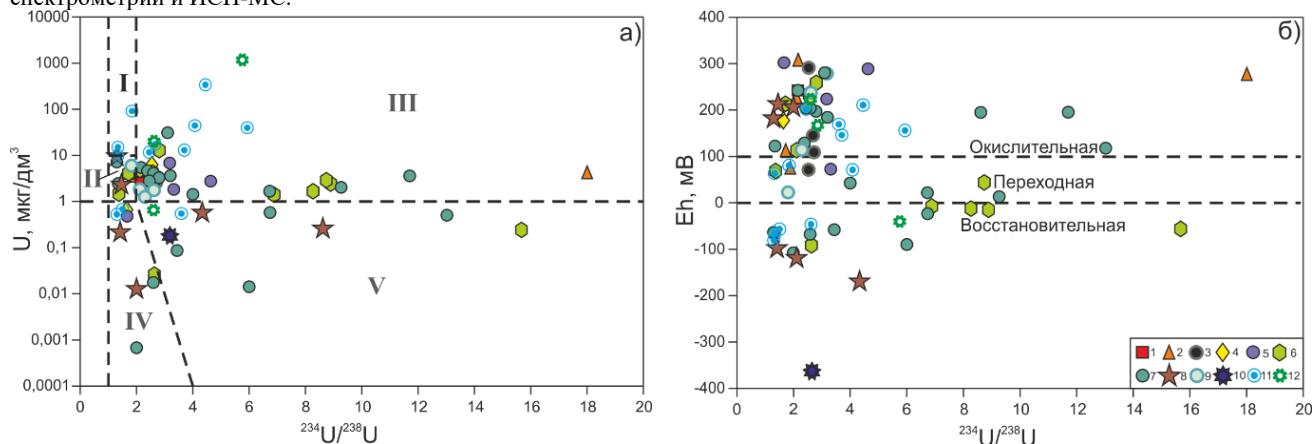


Рис. 2. Зависимость концентрации урана (а) и окислительно-восстановительного потенциала (б) в подземных водах от величины γ

Расшифровку возраста водовмещающих отложений (1-12) см. табл. 1 (первый столбец).

Полученные данные позволили закартировать целую серию ранее неизвестных аномалий, которые установлены во вмещающих горных породах ($U > 5$ г/т) и подземных водах ($U > 0,01$ мг/дм³ и $Rn > 50$ Бк/дм³). Анализ распределения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в подземных водах выявил семь гидрогеохимических зон. Самые контрастные из них характеризуются значением $\gamma > 6$: I – Академическая, II – Инская, III – Искитимская, IV – Суенгинская и $\gamma > 4$: V – Боровая, VI – Верх-Тулинская, VII – Новосибирская (см. рис. 1). Полевые работы 2023 года и последующие аналитические исследования во многом позволят уточнить имеющиеся представления о радиоактивных аномалиях в пределах ОЗСО и спрогнозировать потенциальные рудные проявления урана.

Полевые и аналитические работы по изучению химического состава подземных вод и горных пород, определению содержаний изотопов урана (^{238}U и ^{234}U) в водах выполнены при поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Литература

1. Гидрогеология и гидрогеохимия месторождения радоновых вод «Каменское» (г. Новосибирск) [Текст] / Д. А. Новиков, А. Ф. Сухорукова, Т. В. Корнеева, Р. Каменова-Тотцева, А. А. Максимова, А. С. Деркачев, Ф. Ф. Дульцев, А. В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 4. – С. 192–208.
2. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-44 – Новосибирск. Объяснительная записка / Г. А. Бабин, А.И. Черных, А. Г. Головина, С. В. Жигалов, С. С. Долгушин, Е. В. Ветров, Т. В. Кораблева, Н. А. Бодина, Н. А. Светлова, Г. С. Федосеев, А. П. Хилько, В. А. Епифанов, Ю. И. Лоскутов, И. Ю. Лоскутов, М. В. Михаревич, Е. А. Пихутин. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. – 392 с.
3. Гусев, В. К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана [Текст] / В. К. Гусев, Е. К. Вериги // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. – 1984. – С. 99–107.
4. Новиков Д. А. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) [Текст] / Д. А. Новиков, А. Ф. Сухорукова, Т. В. Корнеева // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 4. – С. 1255–1274.
5. Об открытии слаборадоновых вод – Инские источники [Текст] / Д. А. Новиков, Ю. Г. Копылова, А. Ф. Сухорукова, Л. Г. Вакуленко, А. Н. Пыряев, А. А. Максимова, А. С. Деркачев, А. Н. Фаге, А. А. Хвощевская, Ф. Ф. Дульцев, А. В. Черных, М. С. Мельгунов, П. Н. Калинин, С. А. Растигеев // Геология и геофизика. – 2022. – Т. 63. – № 12. – С. 1714–1732.
6. Об открытии слаборадоновых вод – Седова заимка [Текст] / Д. А. Новиков, А. Н. Пыряев, А. А. Максимова, А. Ф. Сухорукова, Ф. Ф. Дульцев, А. С. Деркачев, А. В. Черных, А. А. Хвощевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 61–73.
7. Первые результаты комплексных изотопно-гидрогеохимических исследований Новобибеевского проявления радоновых вод [Текст] / Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, А. А. Максимова, А. Н. Пыряев, А. Н. Фаге, А. А. Хвощевская, А. С. Деркачев, А. В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 57–72.
8. Природа радиоактивности дренажных вод карьеров Новосибирской области [Текст] / А. С. Деркачев, А. А. Максимова, Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, А. Ф. Сухорукова, А. В. Черных, А. А. Хвощевская // Горные науки и технологии. – 2022. – Т. 7. – № 3. – С. 216–230.
9. Чердынцев, В. В. Естественное разделение ^{234}U и ^{238}U [Текст] / В. В. Чердынцев, П. И. Чалов // Открытия в СССР. – М.: УНИИПИ, 1977. – С. 28–31.
10. Baskaran, M. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry [Text] / M. Baskaran // Springer, New York. – 2011. – 951 p.
11. Cowart, J. B. Uranium Isotopes in Groundwater: Their Use in Prospecting for Sandstone-Type Uranium Deposits [Text] / J. B. Cowart, J. K. Osmond // Developments in Economic Geology. – 1977. – V. 9. – P. 365–379.
12. Elliot, T. Dissolved uranium, radium and radon evolution in the continental intercalaire aquifer, Algeria and Tunisia. J. Environ [Text] / T. Elliot, D. M. Bonotto, J.N. Andrews // Radioact. – 2014. – V. 137. – P. 150–162.
13. Fritz, P. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry [Text] / P. Fritz, J. C. Fontes // Elsevier, Amsterdam. – 1980. – 557 p.
14. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky–Mochishche zone of Novosibirsk, Russia [Text] / D. A. Novikov, F. F. Dultsev, R. Kamenova-Totzeva, T. V. Korneeva // Environmental Earth Sciences. – 2021. – V. 80. – № 6. – Article 216.
15. Ivanovich, M. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems, second ed [Text] / M. Ivanovich, R. S. Harmon // Clarendon Press, Oxford. – 1992. – 910 p.
16. Kigoshi, K. Alpha-recoil ^{234}Th : dissolution into water and the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature [Text] / K. Kigoshi // Science. – 1971. – V. 173. – P. 47–48.
17. Krauskopf, K. B. Introduction to Geochemistry, third ed [Text] / K. B. Krauskopf, D. K. Bird // McGraw-Hill, New York. – 1995. – 227 p.
18. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia [Text] / D. A. Novikov, F. F. Dultsev, A. F. Sukhorukova, A. A. Maksimova, A. V. Chernykh, A. S. Derkachyov // Groundwater for Sustainable Development. – 2021. – V. 15. – № 11. – Article 100674.
19. Novikov, D. A. Role of water-rock interactions in the formation of the composition of radon waters of the Zaeltsovsky field (the southern part of West Siberia) [Text] / D. A. Novikov, F. F. Dultsev, A. V. Chernykh // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1451. – Article 012007
20. Osmond, J. K. Uranium disequilibrium in groundwater: an isotope dilution approach in hydrologic investigations [Text] / J. K. Osmond, H. S. Rydell, M. I. Kaufman // Science. – 1968. – V. 162. – P. 997–999.
21. Osmond, J. K. Mixing volume calculations, sources and aging trends of Floridan aquifer water by uranium isotopic methods [Text] / J. K. Osmond, M. I. Kaufman, J. B. Cowart // Geochim. Cosmochim. Acta 38. – 1974. – P. 1083–1100.
22. Osmond, J. K. The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology [Text] / J. K. Osmond, J. B. Cowart // At. Energy Rev. – 1976. – V. 14. – P. 621–679.
23. Osmond, J. K. Uranium-series disequilibrium in ground water and core composite samples from the San Juan Basin and Copper Mountain research sites [Text] / J. K. Osmond, J. B. Cowart. – P. 126. US DOE. – 1981. Rep. GJBX-364(81).
24. Osmond, J. K. U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology. In: Cook, P., Herczeg, A.L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology [Text] / J. K. Osmond, J. B. Cowart // Springer, New York. – 2000. – P. 145–173.
25. Radon-rich waters of the Tulinka aquifers, Novosibirsk, Russia [Text] / D. A. Novikov, Yu. G. Kopylova, A. N. Pyryaev, A. A. Maksimova, A. S. Derkachev, A. F. Sukhorukova, F. F. Dultsev, A. V. Chernykh, A. A. Khvashchevskaya, P. N. Kalinkin, A. V. Petrozhitsky // Groundwater for Sustainable Development. – 2023. – V. 20. – Article 100886.
26. Rosholt, J. N. Isotope fractionation of uranium in sandstone [Text] / J. N. Rosholt, W. R. Shields, E. L. Garner // Science. – 1963. – V. 139. – P. 224–226.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗЕЛЕНЧУКСКОГО РАЙОНА КАРАЧАЕВО-ЧЕРКЕССКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Потапов Е.Г.^{1,3}, Лаврушин В.Ю.², Ермаков А.В.², Лиева Н.М.³

¹ Пятигорский НИИ курортологии ФМБА России, г. Пятигорск,
АО фирма «Меркурий», г. Черкесск, Россия

² ФГБУН Геологический институт РАН, г. Москва, Россия

³ АО фирма «Меркурий», г. Черкесск, Россия

Введение. Карачаево-Черкесская Республика обладает значительными ресурсами подземных пресных, минеральных и термальных вод, которые применяются для хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов, промышленного розлива и теплоснабжения. Мониторинг гидродинамических, гидрогеохимических и санитарно-бактериологических показателей добываемых подземных вод имеет важное значение для рационального и безопасного использования этих вод.

Зеленчукский район расположен в юго-западной части Карачаево-Черкесской Республики, 80-85 км к югу от г. Черкесск. Гидрографическая сеть района представлена рекой Большой Зеленчук, образующейся от слияния рек Кизгич, София, Псыш и Архыз, берущими свое начало в горах на высоте более 3000 м в области вечных снегов и ледников. Длина реки 156 км, ширина русла от 7 до 20 м, глубина 0,5-2,4 м. Среднемесячный расход реки колеблется от 4,1 м³/сек. в феврале до 55,3 м³/сек. в мае. Средняя скорость течения реки составляет 2,0-2,5 м/сек. Основное питание река получает за счет таяния ледников, высокогорных и сезонных снегов и дождевых вод. По химическому составу вода реки преимущественно гидрокарбонатная натриево-кальциевая с минерализацией до 50-150 мг/дм³.

Подземные воды в бассейне р. Большой Зеленчук приурочены к водоносному горизонту аллювиально-флювиогляциальных отложений переуглубленной долины, выполненной валунно-галечниковым материалом с песчаным заполнителем четвертичного возраста, залегающему на коренных породах юрского и палеозойского возраста. Мощность аллювиальных отложений достигает 30-60 м. В горизонте циркулируют пресные гидрокарбонатные кальциевые, натриево-кальциевые воды с минерализацией до 100-150 мг/дм³. Глубина вскрытия подземных вод составляет 1-5 м. Дебиты скважин достигают 10-20 л/с при понижениях 1-5 м.

В бассейне реки Большой Зеленчук разведано несколько месторождений пресных подземных вод с суммарными запасами более 20 000 м³/сутки: Архызское, Нижнеархызское, Нижнеермолловское и Даусузское. Воды этих месторождений используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения курорта Архыз и других населенных пунктов, а также для промышленного розлива. В данной работе основное внимание уделено подземным водам Нижнеермолловского месторождения, воды которого разливаются в бутылки в промышленных масштабах под названием «Пилигрим» Акционерным обществом фирма «Меркурий».

В последние годы сформировалось мнение, что изотопно-легкие по кислороду и водороду воды ледникового происхождения могут положительно влиять на здоровье человека, обеспечивая его долголетие. Поэтому стоит ожидать, что водозаборы, эксплуатирующие аллювиальные горизонты долин рек, берущих свое начало с горных ледников Кавказа, могут являться источниками такой воды. Вместе с тем, нельзя исключить, что водозаборы могут перехватывать и часть местного грунтового стока, формирующегося на небольших высотных отметках в бортах речных долин. На примере Нижнеермолловского месторождения мы попытались выяснить роль различных источников воды в его водном балансе. Эту задачу мы попытались решить с помощью исследования изотопного состава кислорода и водорода воды. Эти методы широко применяются для решения гидрогеологических задач по изучению генезиса подземных вод, взаимосвязи атмосферных осадков с ледниковыми, поверхностными и подземными водами, определения темпов водообмена и т.п. [4, 5].

Материалы и методы исследований

Для этих задач в декабре 2021 году были отобраны пробы воды из Софийского водопада (Софийский ледник), из рек Псыш и Большой Зеленчук на протяжении около 30 км от Софийского ледника (высота более 3500 м) до Нижнеермолловского месторождения подземных вод, располагающегося на высоте 1100 м. Тогда же на месторождении была отобрана проба воды из скважины №1-НЕ (рис. 1 и 2). Кроме того, для изучения сезонных вариаций изотопных характеристик воды АО «Меркурий» была предоставлены пробы, ежемесячно отбираемые в течение 2021 г. из скважины 1-НЕ. Пробы были отобраны в пэт-бутылки объемом 0,5 л и укупорены пэт-крышками.

Определения изотопного состава кислорода и водорода воды были выполнены в ФГБУН Геологический институт Российской академии наук методом оптической инфракрасной спектроскопии на приборе Picarro L2140-i. Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ выражены в ‰ относительно стандарта средней океанической воды (SMOW). Погрешность определений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ была не хуже $\pm 0,05\text{‰}$ и $\pm 0,2\text{‰}$, соответственно.

Наши исследования показали, что в поверхностных водах значения $\delta^2\text{H}$ меняются от -81,5 до -79,4 ‰, а в подземных – от -75,9 до -66,6 ‰. Значения $\delta^{18}\text{O}$, соответственно, варьируют от -12,34 до -11,98 ‰ и от -11,58 до -10,19 ‰.

При опробовании рек Большой Зеленчук и Псыш мы не выявили тенденции к увеличению значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ вниз по течению реки, связанной с влиянием высотного изотопного эффекта. Последний выражается в снижении в атмосферных осадках, выпадающих на разных высотах, содержания дейтерия на 2,5‰ и кислорода-18 на 0,3‰ на каждые 100 м подъема местности над уровнем моря [4]. Отсутствие в данном случае проявления подобного эффекта связано с формированием водного питания р. Большой Зеленчук в основном за счет ледникового питания и отсутствия на исследуемом участке долины реки крупных притоков, берущих свое начало на существенно более низких отметках.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

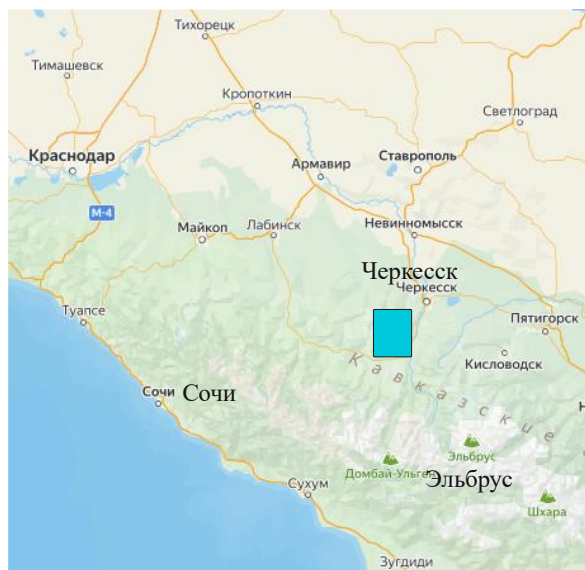


Рис. 1. Район исследований

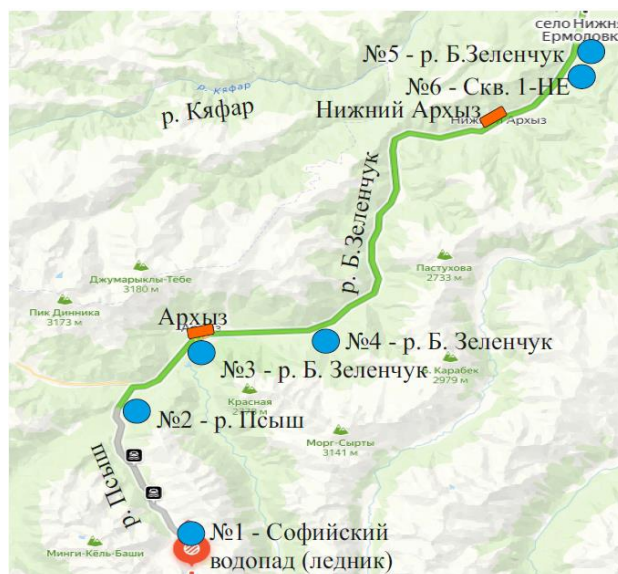


Рис. 2. Схема отбора проб на изотопные исследования

Результаты и обсуждение

Также необходимо отметить, что на момент опробования поверхностные воды имели более легкий изотопный состав, чем подземные воды аллювиального водоносного горизонта, вскрытого скважиной №1-НЕ. Это могло быть следствием влияния местного грунтового стока и/или выраженных сезонных вариаций изотопного состава грунтовых вод, не совпадающих с сезонными вариациями речного стока.

Исследование проб вод, отобранных из скважины 1-НЕ в течение года, позволило оценить масштабы сезонных вариаций изотопных характеристик грунтовых вод. Отмечен рост значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в теплые периоды, когда увеличивается доля более «тяжелых» (летних) дождевых вод в питании поверхностных и подземных вод, и их снижение в холодные сезоны, когда доминирует снеговое питание (рис. 3.). Значения $\delta^{18}\text{O}$ в течение года менялись всего в пределах 0.5 ‰, а $\delta^2\text{H}$ – в пределах 4 ‰. Таким образом, изотопные характеристики O и H подрусловых вод показывают достаточно высокую стабильность в течение года.

Поскольку мы не располагали пробами воды, отобранными в разные сезоны года из рек, мы не могли достоверно оценить масштабы сезонных вариаций изотопных характеристик O и H в поверхностных водах этого района Северного Кавказа. Тем не менее, о масштабах таких вариаций можно получить некоторое представление, проанализировав опубликованные ранее данные (рис. 4). На этом рисунке представлены результаты определения изотопов $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для Приэльбрусья (Ледник Большой Азау, пробы дождей и ручьев) [1, 3], а также наши данные по поверхностным и подземным водам Зеленчукского района. Кроме того, нанесена глобальная линия метеорных вод и линия снега на хребте Аибга [2]. Эти построения показывают, что сезонные вариации значений в поверхностных водах по $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в сравнении с подземными водами могут быть более существенными. В частности по водороду они, вероятно, могут составлять первые десятки промилле, а по кислороду – несколько единиц промилле.

На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ видно, что все измеренные нами значения стабильных изотопов водорода и кислорода в исследуемом районе занимают поле между льдами ледников и дождевыми осадками. Кроме того, условная линия, соединяющая значения декабрьских проб всех водотоков и осенних проб скважины 1-НЕ практически совпадает с линией водных проб для объектов долины ледника Джанкаут (фигуративная точка среднего значения для грунтовых вод расположена также посередине), что свидетельствует о схожем направлении эволюции изотопного состава в процессе таяния твердых осадков. Увеличение континентальности осадков выражается в сдвиге вправо по оси $\delta^{18}\text{O}$. Исследованные образцы занимают положение между локальной линией метеорных вод для хребта Аибга, расположенному ближе к Черному морю, и глобальной линией метеорных вод. О едином тренде эволюции состава грунтовых вод свидетельствует и положение фигуративной точки Архызского месторождения, находящейся на продолжении полученной линии.

Таким образом, отмеченные слабые вариации изотопных характеристик подземных вод являются отражением широко известного эффекта осреднения и стабилизации значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в подземной гидросфере.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

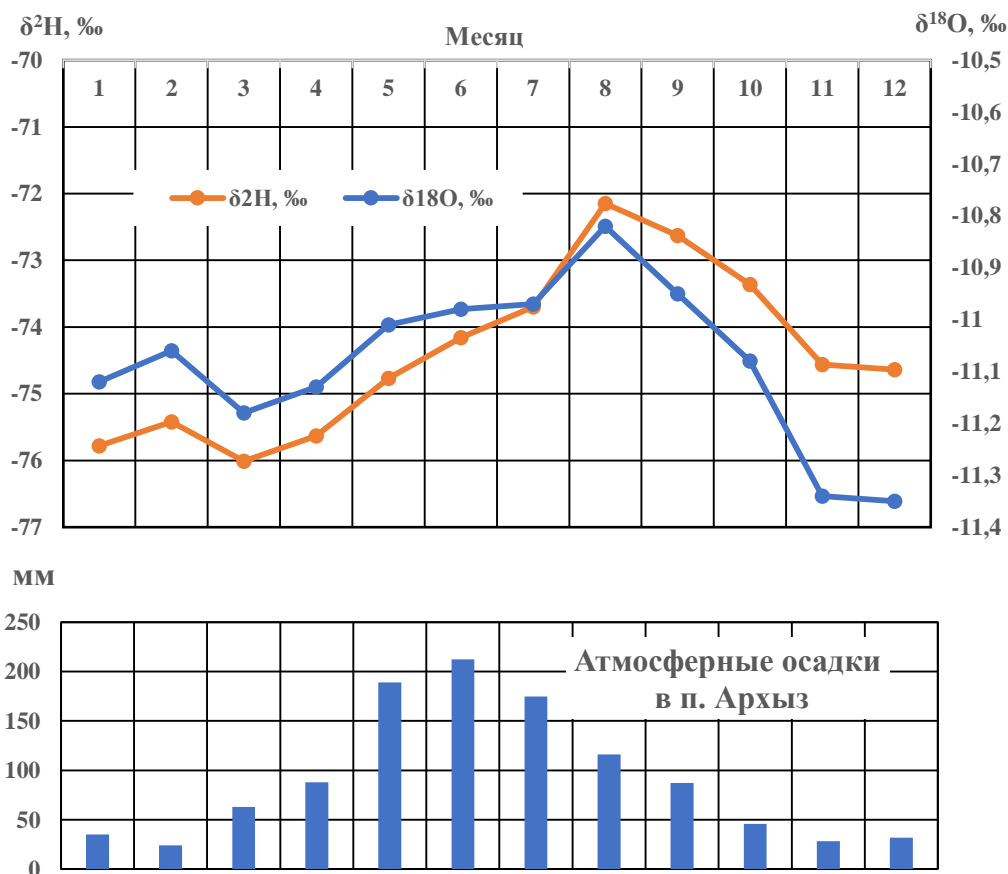


Рис. 3. Годовые вариации значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в подземных водах Нижнеермоловского месторождения и атмосферные осадки в п. Архыз

На диаграмме $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ (рис. 4) также видно, что точки поверхностных и подземных вод формируют самостоятельный тренд, располагающийся заметно выше линии Крейга. Он согласуется с ранее опубликованными данными по ледникам и дождевым осадкам Северного Кавказа, которые показывают примерно такие же тренды. Таким образом, полученные нами значения характеризуют вместе с данными других исследователей локальную линию метеорных вод для данного региона.

Исходя из предположения об изменении изотопного отношения кислорода $\delta^{18}\text{O}$ поверхностных и подземных вод преимущественно за счет изменения соотношения дождевого и снегового (ледникового) питания, мы постарались оценить долю каждого из этих видов питания в составе подземных вод Нижнеермоловского месторождения, используя подход, обоснованный в [5].

Изотопный баланс упрощенно определяется уравнением:

$$\delta g Q_g = \delta w Q_w + \delta s Q_s,$$

где: δg – значение $\delta^{18}\text{O}$ грунтовых подземных вод, δw – среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ снега/льда; δs – среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ дождя.

Доля «зимнего» снегового, ледового питания в изотопном балансе описывается выражением:

$$K_w = Q_w / Q_g = (\delta g - \delta s) / (\delta w - \delta s) \times 100$$

Доля «летнего» дождевого питания описывается выражением:

$$K_s = Q_s / Q_g = (\delta w - \delta g) / (\delta w - \delta s) \times 100$$

За значения δw принято отношение $\delta^{18}\text{O}$ в воде Софийского водопада (-12,12 ‰), за значение δs – среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ жидких осадков по [4]: -4,7 ‰. За значение δg приняты максимальное, минимальное и среднее отношения $\delta^{18}\text{O}$ в воде скв. 1-НЕ (-10,82 ‰, -11,58 ‰ и -11,12 ‰, соответственно).

Рассчитанные доли «зимнего» питания для максимального, минимального и среднего значений $\delta^{18}\text{O}$ в воде скв. 1-НЕ составили 86,5 %, 92,7 % и 82,5 %.

Таким образом, в подземной воде Нижнеермоловского месторождения доля талой ледниковой воды составляет не менее 82,5 %.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

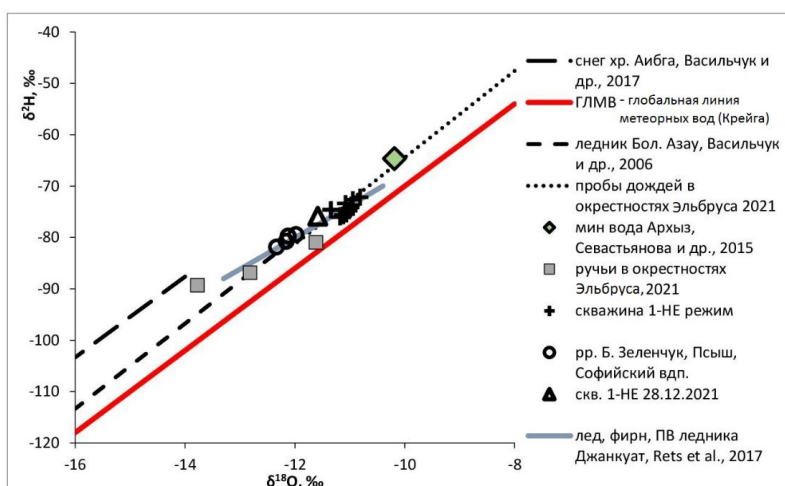


Рис. 4. График зависимости $\delta^2\text{H}$ от $\delta^{18}\text{O}$ для водных объектов района исследований, Приэльбрусья и хребта Аибга [1- 3]

Выводы

Выполненные исследования изотопного состава поверхностных и подземных вод бассейна р. Большой Зеленчук свидетельствуют о единстве источников питания этих вод за счет талых ледниковых и снеговых вод, а также дождевых осадков. Изотопные отношения в атмосферных осадках, льдах и грунтовых водах региона характеризуются внутри- и межгодовой изменчивостью, которая в основном связана с флуктуацией метеорологических факторов.

В подземной воде Нижнеермольевского месторождения доля талой ледниковой воды составляет не менее 80 %. Вероятнее всего, что и на других месторождениях в бассейне р. Большой Зеленчук, в водном балансе подземных вод ледниковая составляющая должна быть также не менее 80 %, так как они приурочены к одному и тому же горизонту и характеризуются единым генезисом.

Доказана высокая стабильность изотопных характеристик О и Н в подземных водах Нижнеермольевского месторождения. Диапазон годовых вариаций по $\delta^{18}\text{O}$ не превышает 0.5 ‰, а по $\delta^2\text{H}$ – 4 ‰. В поверхностных водах подобные вариации могут быть на порядок больше. Это создает в дальнейшем предпосылки использования изотопных характеристик О и Н бутилированных вод для выявления контрафактной продукции.

Литература

1. Васильчук Ю. К., Чижова Ю. Н., Папеш В., Буданцева Н. А. Изотопный состав языка ледника Большой Азау в Приэльбрусье // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 1, с. 56–68.
2. Васильчук Ю.К., Чижова Ю.Н., Буданцева Н.А., Лычагин М.Ю., Поповнин В.В., Ткаченко А.Н. Изотопный состав зимнего снега на хребте Аибга (Красная Поляна), Западный Кавказ // Арктика и Антарктика. 2017. № 3. С. 99-118. DOI: 10.7256/2453-8922.2017.3.24402
3. Севастьянова Е.М., Хорошева Е.В., Шилкин А.А. Стабильные изотопы в минеральных водах // Пиво и напитки. № 1. 2015. стр. 44-47.
4. Федоров Ю.А. Стабильные изотопы и эволюция гидросферы. – М.: Издательство центра «Истина», 1999. – 370 с.
5. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
6. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – №133 (3465). – p. 1702-1703.
7. Rets E., Chizhova J., Loshakova N., Tokarev I, Kireeva M., Budantseva N, Vasilchuk Yu.K., Frolova N., Popovnin V., Toropov P., Terskaya E., Smirnov A., Belozherov E., Karashova M. Using isotope methods to study alpine headwater regions in the Northern Caucasus and Tien Shan // Front. Earth Sci. 2017, 11(3): 531–543. DOI 10.1007/s11707-017-0668-6.
8. Stichler, W., Maoszewski, P., & Moser, H. Modelling of river water infiltration using oxygen-18 data. Journal of Hydrology 1986, 83(3-4): 355–365.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ О, Н И С В РАДОНОВЫХ ВОДАХ СИБИРИ

Пыряев А.Н.^{1,3}, Новиков Д.А.^{2,3}, Максимова А.А.^{2,3}, Дульцев Ф.Ф.^{2,3}, Деркачев А.С.^{2,3}, Черных А.В.^{2,3}, Хващевская А.А.⁴

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

Состав стабильных изотопов вод (δD и $\delta^{18}\text{O}$) уже несколько десятилетий является важным инструментом в решении вопросов генезиса вод, дифференциации источников вод, реконструкций истории водоема, экологических приложений и др. Формирование изотопного состава природных вод определяется серией процессов, среди которых

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

основная роль отводится условиям образования влаги и выпадения атмосферных осадков. Окружение каждого источника также способно оказывать влияние на изотопную характеристику вод: их испарение и изотопный обмен с кислородсодержащими породами. Тем не менее в ряде случаев идентифицировать отдельные водоёмы/водоносные горизонты из-за близости изотопного состава кислорода и водорода в них не представляется возможным без привлечения дополнительных методов. Одним из таких инструментов может служить изотопно-концентрационная характеристика (ИКХ) водорастворенного углерода (DIC – Dissolved inorganic carbon), объединяющая показатели концентрации отдельных ионов с изотопным составом DIC. В частности, в работе [1] было показано, что ИКХ служит высокочувствительным инструментом, позволяющим выделить границы условно замкнутых экосистем. В настоящей работе мы изучили распределение стабильных изотопов в одном из наиболее распространённых типов минеральных вод Сибири – радоновых водах.

Отбор проб для изотопного и химического анализа производился в соответствии с методиками, описанными детально в работе [1]. Анализ изотопного состава вод и водорастворенного углерода (δD , $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C_{DIC}$) проводили в Аналитическом центре МИИ Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН с помощью масс-спектрометра изотопных отношений Finnigan™ MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II. Пробоподготовка проводилась с использованием известных методик [2-5]. Определения проводились с использованием международных материалов сравнения МАГАТЭ и USGS: NBS-18, NBS-19, VSMOW2, SLAP2 и GISP [6]. Все полученные результаты по изотопному составу вод и растворенного неорганического углерода представлены относительно международных стандартов VPDB и VSMOW. Погрешность измерений составляла 0,2 ‰ при определениях $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C_{DIC}$ и 2 ‰ – при определениях δD . Гидрогеохимические исследования выполнены в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов ТПУ (аналитики Погуца А.С., Куровская В.В., Татарская Ю.Ф., Шведская Э.С.).

Относительные концентрации изотопов ^{18}O , D и ^{13}C в водах и растворенном неорганическом углероде для изученных объектов представлены в таблице 1 и на рисунке 1. На рисунке 1б также указаны содержания растворенного неорганического углерода в пробах, рассчитанные как сумма молярных концентраций отдельных диссоциатов угольной кислоты: водорастворенного CO_2 и ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , определенные титриметрически. Относительные концентрации изотопов вод варьируют в очень широком диапазоне значений: от -167 до -73 ‰ для δD и от -22,9 до -10,6 ‰ для $\delta^{18}O$. При этом все приведенные на рисунке 1а точки данных очень близко

Таблица 1

Изотопный состав радоновых вод Сибири

| № на рис. 1 | pH | Eh, мВ | Мин., мг/дм ³ | $d^{13}C_{VPDB}$, ‰ | dD_{VSMOW} , ‰ | $d^{18}O_{VSMOW}$, ‰ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | <u>7,42 – 7,75</u> 7,56 | <u>+169,1 – +250</u> +201,8 | <u>720 – 910</u> 805 | <u>-13,9 – -9,9</u> -12,2 | <u>-114,2 – -112,8</u> -113,6 | <u>-15,5 – -14,8</u> -15,2 |
| 2 | <u>7,12 – 8,32</u> 7,51 | <u>+184,4 – +214,0</u> +202,56 | <u>389 – 548</u> 463 | <u>-13,1 – -10,3</u> -11,6 | <u>-128,4 – -126,2</u> -127,2 | <u>-17,1 – -16,7</u> -16,9 |
| 3 | <u>7,44 – 7,58</u> 7,52 | -64,6 | <u>587 – 714</u> 674 | <u>-13,9 – -12,8</u> -13,3 | <u>-138,5 – -136,8</u> -137,7 | <u>-18,3 – -18,2</u> -18,2 |
| 4 | <u>6,88 – 7,00</u> 6,94 | <u>+84,6 – +167,0</u> +141,6 | <u>279 – 787</u> 530 | <u>-5,3 – -4,4</u> -4,9 | <u>-117,8 – -115,9</u> -116,9 | <u>-15,8 – -15,5</u> -15,6 |
| 5 | <u>7,45 – 7,64</u> 7,56 | <u>-40,2 – +28,4</u> -0,5 | <u>364 – 532</u> 447 | <u>-9,9 – -6,9</u> -8,8 | <u>-126,3 – -121,1</u> -123,3 | <u>-16,8 – -16,3</u> -16,6 |
| 6 | <u>7,06 – 7,34</u> 7,22 | <u>-65,2 – +150</u> 18,9 | 553 | <u>-13,7 – -12,4</u> -13,1 | <u>-128,9 – -127,6</u> -128,1 | <u>-17,6 – -17,2</u> -17,4 |
| 7 | 7,27 | 222,9 | 1568 | -8,8 | -122,9 | -16,1 |
| 8 | <u>8,61 – 9,56</u> 9,38 | - | <u>184 – 257</u> 230 | <u>-25,6 – -13,9</u> -16,6 | <u>-128,2 – -122,8</u> -126,2 | <u>-17,5 – -17,0</u> -17,3 |
| 9 | <u>9,51 – 9,55</u> 9,53 | <u>-394,5 – -390,8</u> -392,6 | <u>451 – 516</u> 484 | <u>-15,7 – -14,1</u> -14,9 | <u>-167,1 – -166,4</u> -166,8 | -22,9 |
| 10 | <u>7,34 – 7,73</u> 7,53 | - | <u>1033 – 1120</u> 1073 | <u>7,6 – 8,3</u> 7,9 | <u>-127,1 – -122,0</u> -125,3 | <u>-17,4 – -16,8</u> -17,0 |
| 11 | <u>6,38 – 7,44</u> 6,62 | <u>+18,6 – +195,1</u> +110,5 | <u>728 – 6222</u> 4291 | <u>-9,1 – 16,9</u> 11,3 | <u>-75,5 – -64,4</u> -72,6 | <u>-11,0 – -9,6</u> -10,5 |

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

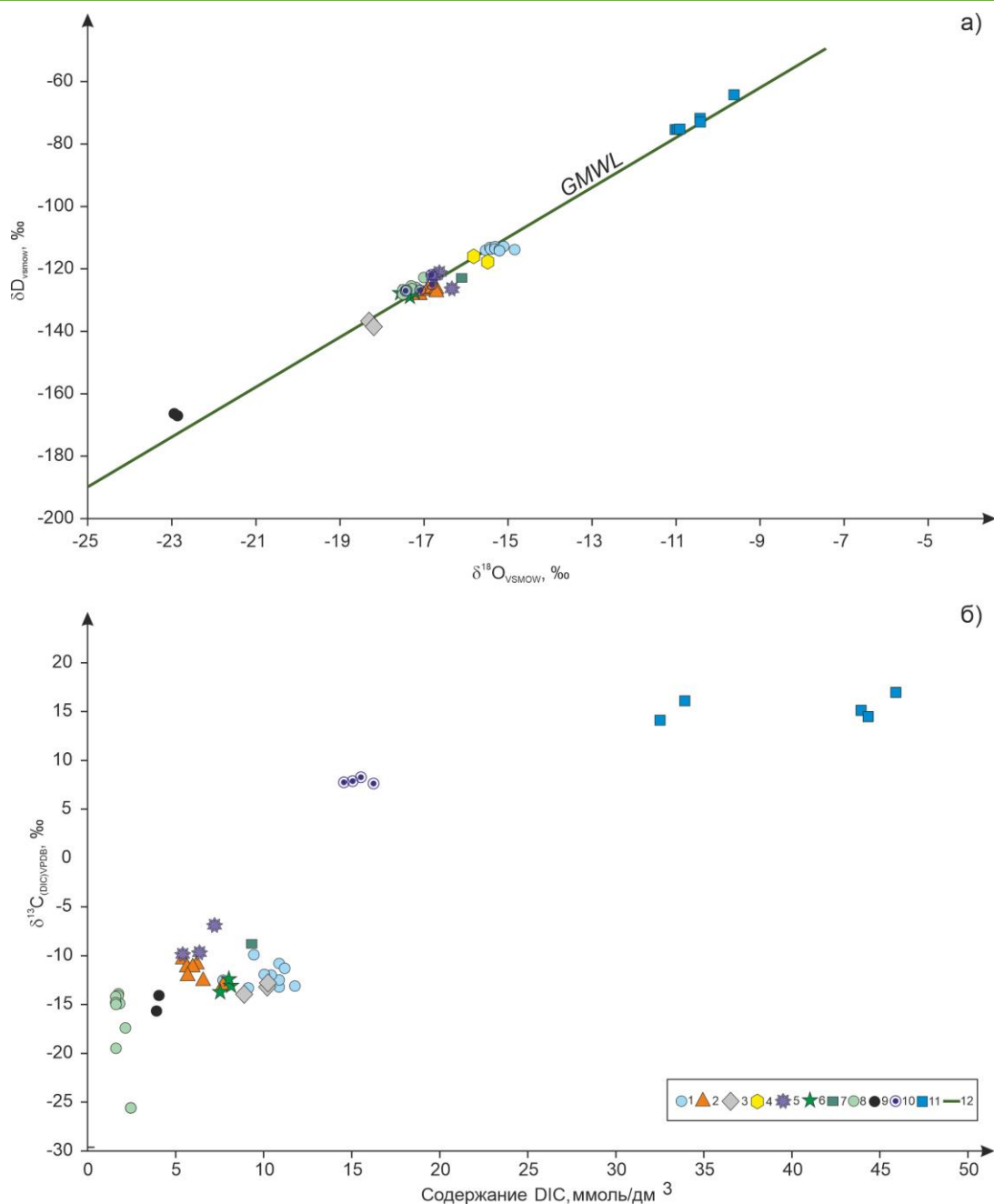


Рис. 1. Изотопный состав кислорода и водорода (а) и растворенного неорганического углерода (б) в радоновых водах Сибири, Кавказа и Забайкалья

Изученные месторождения: 1 – Тулинское; 2 – Инские источники; 3 – Святой источник; 4 – Скалинское; 5 – Седова Заимка; 6 – Новобибеевское; 7 – Кольванское; 8 – Белокурихинское; 9 – Змеевые термы; 10 – Шумацкие источники; 11 – Кисловодское; 12 – Глобальная линия метеорных вод [7]

располагаются к глобальной метеорной линии вод [7], что указывает на их метеорное происхождение [8]. Незначительные отклонения полученных экспериментальных точек в область более тяжелых изотопных составов кислорода (кислородные сдвиги [9]), очевидно, обусловлены эффектом испарения вод до их инфильтрации [10].

Изотопный состав неорганического растворенного углерода также варьирует в очень широком диапазоне: от -25,6 ‰ в термальных радоновых водах Белокурихи до +17,0 ‰ в углекислых водах Кисловодского месторождения (Кавказских минеральных вод). Такое разнообразие значений $\delta^{13}C_{\text{дисс.}}$ и содержаний неорганического углерода в водах свидетельствует о широком спектре источников углекислоты и процессов дальнейшего ее преобразования [8], что также наглядно было продемонстрировано нами в работах [1, 11].

Для ряда изученных объектов отбор проб производился из одних и тех же источников с заданной периодичностью. При этом главной целью было отследить стабильность изотопного состава вод во времени. Одним из таких объектов было Тулинское месторождение минеральных радоновых вод (г. Новосибирск), где отбор проб производили один раз в месяц

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

в период с мая 2019 – по март 2020 гг. Изотопный состав самих вод в течение года изменялся незначительно. При этом отмечается существенное сезонное изменение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, что подробно обсуждается в работе [12].

Аналогичное наблюдение проводили для Святого Источника в с. Верх-Тула в окрестностях г. Новосибирска, а также для четырех слаборадоновых Инских источников в Новосибирской области. Последние оказались родственными объектами с очень схожими изотопными составами водорода и кислорода вод. При этом изотопный состав углерода Инских источников [13] также проявил себя как более чувствительный инструмент идентификации и, несмотря на одномоментность отбора и изотопного анализа проб, позволил их четко разделить между собой. Из объектов Новосибирской области в работе также представлены радоновые воды, отобранные в с. Скала, п. Седова Займка, с. Новобибеево и п. Колывань. В качестве объектов сравнения представлены пробы, отобранные из скважин на Белокурихинском месторождении термальных радоновых вод (Алтайский край), нескольких Шумакских источников радоновых вод (Окинский район, Бурятия), из термальных источников сероводородных вод Змеевой бухты (Чивыркуйский залив, озеро Байкал) и Кисловодских углекислых минеральных вод (Ставропольский край).

На рисунке 1а изотопные составы вод Новосибирской области формируют плотную группу точек, существенно отличимых как от Байкальских сероводородных, так и Кавказских (Кисловодских) углекислых вод. Очевидно, что полученное различие изотопных составов обусловлено, в первую очередь, характерным диапазоном изотопного состава метеорных вод, выступающих источником изученных подземных вод. Очевидно, что по мере удаления от крупных источников влаги (морей, океанов) вглубь континента, метеорные воды приобретают все более легкий изотопный состав. Здесь же отметим, что для Кисловодских минеральных вод наблюдается существенное различие изотопных составов эксплуатируемых водоносных горизонтов юры и мела (до 20 % в изотопном составе водорода), что обусловлено, по-видимому, близостью ряда крупных водоемов (как минимум, Средиземного, Черного и Каспийского морей), выступающих источниками влаги, питающей источники Кавказа, сложный рельеф которого способствует большому фракционированию/разделению и меньшему ее перемешиванию.

Интересно отметить, что воды Белокурихи и Шумака, несмотря на значительную удаленность от Новосибирска (200 и более 1000 км, соответственно), имеют близкие к Новосибирским водам изотопные составы кислорода и водорода. При этом Змеевые сероводородные термы, расположенные территориально наиболее близко к Шумакским (около 500 км) имеют существенно отличные значения δD и $\delta^{18}\text{O}$. Очевидно, в данном случае проявляется широтный эффект Забайкалья. Тем не менее, близость изотопного состава радоновых вод Новосибирска, Алтая и Бурятии (Шумак) очевидна, хотя и вызывает ряд вопросов, требуя дальнейшего, более детального исследования с привлечением более широкого круга объектов.

Изотопный состав неорганического растворенного углерода в изученных водах очень контрастен. Кисловодские и Шумакские воды отличаются выраженными положительными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, в то время как для Новосибирских, Белокурихинских и Байкальских источников наблюдаются отрицательные величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Содержание углекислоты в водах также существенно различается. В наибольшей степени ей насыщены воды Кисловодска, содержащие неорганического углерода от 33 до 46 ммоль/л, в меньшей степени углекислотой насыщены воды Шумакских источников, оставшиеся воды с отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ имеют наименьшие содержания водорастворенного углерода. Тем не менее, следует отметить, что для всех представленных проб вод содержание водорастворенного неорганического углерода существенно выше фонового усредненного мирового значения для дождевых вод [14], равного 82,88 мкмоль/дм³. Эта оценка произведена авторами работы при равновесном поглощении дождевыми водами воздушной углекислоты. Следовательно, полученные содержания углекислоты в водах указывают на дополнительные источники водорастворенного углерода.

Для вод с отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в качестве главного источника углерода, по-видимому, следует предполагать биогенную углекислоту, которая образуется в окислительных приповерхностных условиях и наследует изотопный состав прекурсора – органического вещества. Механизм формирования изотопно-тяжелого водорастворенного углерода, которым насыщены Кисловодские и Шумакские воды, вызывает ряд вопросов. В работе [15] первопричиной тяжелого изотопного состава углерода в минеральных источниках района Кавказских минеральных вод рассматривают низкотемпературное растворение осадочных карбонатов растворами, обогащенными магматогенной углекислотой (мантийная углекислота имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -5 до -8% [16]), при участии метаморфогенного CO_2 , сохранившегося в юрско-меловых водоносных горизонтах (углекислота органического ($< -9\%$) или осадочного ($\sim 0\%$) происхождения по [15]). Тем не менее, даже при таких условиях столь положительные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ остаются недостижимыми. Отметим, что согласно данным [15], для Кисловодских вод характерны содержания немантийного (корового) метана до 20 %. Можно предположить, что причиной насыщения вод тяжелой углекислотой служит изотопное фракционирование, наблюдающееся при бактериальном метаногенезе [17], что регулярно фиксируется в литературе в угольных бассейнах [18, 19]. Для вод Шумакского месторождения, к сожалению, данные о содержании метана отсутствуют. Предполагаем, что и в этом случае вполне можно ожидать присутствия метана в водах и частичное проявление фракционирования углекислоты при метаногенезе. Разумеется, эта гипотеза требует экспериментального подтверждения.

Полученные данные являются прекрасной характеристикой для идентификации изученных объектов, в том числе небольшой глубины их циркуляции (до 1 км). Тем не менее, изотопный состав растворенного неорганического углерода на текущий момент не позволяет сделать выводов относительно принадлежности вод к радоновым, что, в целом, и не удивительно, поскольку эта характеристика описывает взаимодействие вод скорее с органическим веществом, нежели с минеральной составляющей окружающей. При этом изотопный состав кислорода и водорода вод, на удивление, имеет во всех изученных радоновых водах весьма неширокое распределение. Однако, вопрос, является ли это диагностическим признаком, остается на текущий момент открытым.

Полевые работы и исследования по изучению химического состава подземных вод Кисловодского месторождения выполнены при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014, FSWW-2023-0008, аналитические работы по изучению изотопного состава радоновых вод Сибири – при поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Литература

1. Пырряев, А.Н. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим [Текст] / А.Н. Пырряев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 148-157.
2. Epstein, S. Variation of O18 content of waters from natural sources [Text] / S. Epstein, T. Mayeda // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1953. – V. 4. – P. 213-224.
3. Nelson, S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods [Text] / S.T. Nelson // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 14. – P. 1044-1046.
4. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂ [Text] / M. Górka, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczebak, M.-O. Jedrysek // *Environmental Pollution*. – 2011. – V. 159. – P. 294-301.
5. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ carbonate and cellulose stable isotope analyses [Text] / M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // *Geochim. Geophys. Geosyst.* – 2016. – V. 17. – P. 3580– 3588.
6. Официальный сайт Международного агентства по атомной энергии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx>.
7. Craig, H. Isotopic variations in meteoric waters [Text] / H. Craig // *Science*. – 1961. – V. – P. 1702–1703.
8. Ферронский, В.И. Изотопия гидросферы земли [Текст] / В.И. Ферронский, В.А. Поляков. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
9. Craig, H. Isotopic Composition and Origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines [Text] / H. Craig // *Science*. – 1966. – V. 154. – P. 1544-1548.
10. Origin and evolution of the thermal waters from the Pamukkale Geothermal Field (Denizli Basin, SW Anatolia, Turkey): Insights from hydrogeochemistry and geothermometry [Text] / H. Alçiçek, A. Bülbül, I. Yavuzer, M.C. Alçiçek // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2019. – V. 372. – P. 48–70.
11. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением [Текст] / А.Н. Пырряев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.С. Деркачев, А.В. Черных, А.А. Хвощевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 22–33.
12. Radon-rich waters of the Tulinka aquifers, Novosibirsk, Russia [Text] / D.A. Novikov, Yu.G. Kopylova, A.N. Pyryaev, A.A. Maksimova, A.S. Derkachev, A.F. Sukhorukova, F.F. Dultsev, A.V. Chernykh, A.A. Khvashchevskaya, P.N. Kalinkin, A.V. Petrozhitsky // *Groundwater for Sustainable Development*. – 2023. – V. 20. – P. 1–11.
13. Об открытии слабобродонных вод – Инские источники [Текст] / Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Сухорукова А.Ф., Вакуленко Л.Г., Пырряев А.Н., Максимова А.А., Деркачев А.С., Фаре А.Н., Хвощевская А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Мельгунов М.С., Калинин П.Н., Растигеев С.А. // *Геология и геофизика*. – 2022. – Т. 63 – № 12 – С. 1714–1732.
14. Liu, L. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [Text] / Z. Liu, W. Dreybrodt, H. Wang // *Earth-Science Reviews*. – 2010. – V. 99 (3–4). – P. 162–172.
15. Лаврушин, В.Ю. Подземные флюиды большого Кавказа и его обрамления [Текст] / В.Ю. Лаврушин. – М.: ГЕОС, 2012. – 349 стр.
16. Галимов, Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода [Текст] / Э.М. Галимов. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
17. Golding, S.D. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review [Text] / S.D. Golding, C.J. Boreham, J.S. Esterle // *International Journal of Coal Geology*. – 2013. – V. 120. – P. 24–40.
18. Comparison of fluid geochemistry and microbiology of multiple organic-rich reservoirs in the Illinois Basin, USA: Evidence for controls on methanogenesis and microbial transport [Text] / M.E. Schlegel, J.C. McIntosh, B.L. Bates, M.F. Kirk, A.M. Martini // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V.75. – P. 1903–1919.
19. Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA [Text] / B.L. Bates, J.C. McIntosh, K.A. Lohse, P.D. Brooks // *Chemical Geology*. – 2011. – V. 284. – P. 45–61.

АНОМАЛЬНЫЕ ИЗБЫТКИ УРАНА-234 И КЛИМАТИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОТНОШЕНИЙ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ И ЮГО-ЗАПАД КАРЕЛИИ)

Токарев И.В.¹, Яковлев Е.Ю.², Бородулина Г.С.³, Дружинин С.В.², Зыков С.Б.²

**¹Научный парк ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург, Россия**

²ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова Уральского отделения Российской академии наук, г. Архангельск, Россия

**³Институт водных проблем Севера – обособленное подразделение ФГБУ науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук»,
г. Петрозаводск, Россия**

В работах [9; 12] для Южного океана и Северной Атлантики, а также в [13] для Мирового океана в целом и крупных озер показано, что избыток урана-234 (отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$ по активностям) коррелирует с таянием мерзлоты в периоды глобальных потеплений.

Причиной обычно наблюдаемых в подземных водах избытков урана-234 (как правило, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 3$) является то, что из пород с возрастом более 1,5 млн. лет, в которых ряд урана-238 находится в равновесии ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$), дочерний изотоп выщелачивается несколько интенсивнее, чем родительский, в силу большей геохимической подвижности (радиокинетическая теория [6; 7]). Этому способствует, во-первых, то, что подавляющая часть урана-234 находится в водорастворимой форме U^{+6} , в отличие от урана-238, заключенного в кристаллической решетке и имеющего степень окисления U^{+4} . Во-вторых, наличие довольно протяженных треков альфа-частиц (в среднем около 10 мкм) облегчает диффузию урана-234 к микронарушениям в кристаллической решетке минералов, из которых он уже попадает в воду.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В некоторых случаях в подземных водах обнаруживаются аномально высоких избытков урана-234 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$), гипотезу о зависимости которых от палеоклиматических условий высказал Поляков В.А. [4]. Согласно этой гипотезе при нахождении в мерзлом состоянии породы накапливают уран-234 как нормальный элемент ряда распада урана-238, а при таянии подземного льда более подвижный уран-234 «залпом» экстрагируется «возрожденными» водами. В работе [3] было показано, что механизм радиокинетического разделения, предложенный Чаловым И.П. и Чердынцевым В.В., а также гипотеза Полякова В.А. не позволяют обеспечить избытки урана-234 выше $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \approx 6-8$ ни при каких разумных соотношениях физико-химических параметров для родительского и дочернего изотопов. В работе [5] было предположено, что формирование аномальных избытков урана-234 обусловлено тем, что в период нахождения пород в мерзлом состоянии этот изотоп не остается неподвижным в кристаллической решетке, а имеет возможность мигрировать из нее в незамерзающую пленочную воду. Результатом является появление в «возрожденных» (талых мерзлотных) водах неравновесного растворенного урана с соотношением $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$.

Гипотеза о формировании избытков урана-234 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 10$) за счет прямого выхода его предшественника ^{234}Th из минеральной матрицы в воду [11] для большинства природных обстановок представляется сомнительной. Модельные расчеты предполагают [8], что при этом водовмещающие породы должны иметь высокую дисперсность (характерная размерность отдельных частиц менее 0,01 мм), а для накопления эффекта процесс должен протекать значительное (свыше 10^4 лет) время. Первое условие является наиболее серьезным ограничением, так как породы с указанной гранулометрией, как правило, являются водоупорами, а изотопные эффекты обнаруживаются в «нормальных» водоносных горизонтах.

Источником избыточного урана-234 в океане и крупных внутриконтинентальных водоемах является речной сток, который, в свою очередь, получает основную солевую нагрузку за счет подземных вод. Поэтому методически правильным, для выявления условий формирования сильно неравновесного урана, является изучение подземных вод в зоне, характеризовавшейся перигляциальными условиями в плейстоцене. Такая работа была выполнена для Предволжья, где в водах пермских отложений на глубинах около 100 м были найдены значительные избытки урана-234 вплоть до $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 15,7$ [14]. Исследования по обоснованию климатических причин происхождения резко неравновесных отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ были продолжены на Северо-Западе Российской Федерации. В данной публикации рассмотрены результаты для Ленинградской области и юго-запада Карелии.

Рассматриваемая территория является сочленением юго-восточного склона Балтийского щита (и северо-западного фланга Русской плиты). В позднем плейстоцене и голоцене этот регион испытывал значительные географо-климатические перестройки. В предпоследнее потепление 130–110 тыс. лет назад здесь располагался единый Балтийско-Беломорский морской бассейн, а в период валдайского похолодания существовал покровный ледник, неоднократно менявший свои очертания с несколькими эпизодами максимального распространения. Современная Ленинградская область и юго-запад Карелии в ледниковый период почти всегда находились в перигляциальной зоне, где глубина постоянного промерзания пород составляла от нескольких десятков до двухсот метров.

В связи с наличием в чехле платформы региональных водоупоров – вендских и кембрийских глин, для подземных вод рассматриваемого региона характерно постепенное увеличение минерализации до 3–5 г/л при удалении от границы Балтийского гидрогеологического массива, а также при погружении отдельных водоносных горизонтов [1]. Естественно, темп водообмена должен уменьшаться при удалении от современной области питания – возвышенных участков территории, сложенных кристаллическими породами с маломощным чехлом четвертичных осадков. Это хорошо видно не только по изменению химического состава подземных вод, но и по исчезновению в них трития [2]. Описанная ситуация благоприятствует обнаружению «возрожденных» вод, являющихся талой мерзлотой, существовавшей здесь значимое для системы урана-238 время.

В рамках данной работы опробовались преимущественно подземные воды в пределах осадочного чехла, а в некоторых случаях и поверхностные воды (рисунок).

По изотопному составу воды (в целом шкала вариаций включает $\delta^{18}\text{O}$ от -9.60 до -14.86 ‰ и δD от -74.7 до -110.3 ‰), а также с учетом ранее полученных материалов по химическому составу и гидрогеологическим условиям все опробованные водные объекты делятся на три группы (аналогично тому, как это было обнаружено в Предволжье [14]):

1) современные грунтовые воды, вскрываемые родниками, колодцами, мелкими скважинами и поверхностные воды ($\delta^{18}\text{O}$ от -9.60 до -12.0 ‰ и δD от -74.7 до -88.0 ‰);

2) молодые подземные воды, имеющие возраст несколько выше 100 лет ($\delta^{18}\text{O}$ от -11.6 до -12.9 ‰ и δD от -85.0 до -91.0 ‰, тритий отсутствует) на участках, где водоносные горизонты уже перекрыты региональными водоупорами, сплошность которых, однако, частично нарушена переуглубленными речными палеоврезами;

3) подземные воды с существенным возрастом (условно «древние»), возможно, до 10–12 тыс. лет ($\delta^{18}\text{O}$ от -12.80 до -14.86 ‰ и δD от -91.0 до -110.3 ‰), так как наиболее легкие изотопные составы близки к характеристикам воды в Балтийском ледниковом озере.

Для современных вод (минерализация до 0,6 г/л) наилучшей меткой является тритий, который в настоящее время имеет практически исключительно антропогенное происхождение. Для них же характерны практически равновесные составы урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,0-1,3$). Среди современных вод выделяется вода Ладожского озера (значки увеличенного размера на рисунке), которая отмечена неравновесным изотопным фракционированием за счет испарения (на диаграмме δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ точки смещены вправо-вверх относительно начального состава осадков). Для западного берега озера отмечается более существенное влияние испарения (крайняя правая-верхняя точка на левой диаграмме рисунка), чем для восточного, что согласуется с климатическими характеристиками территории.

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

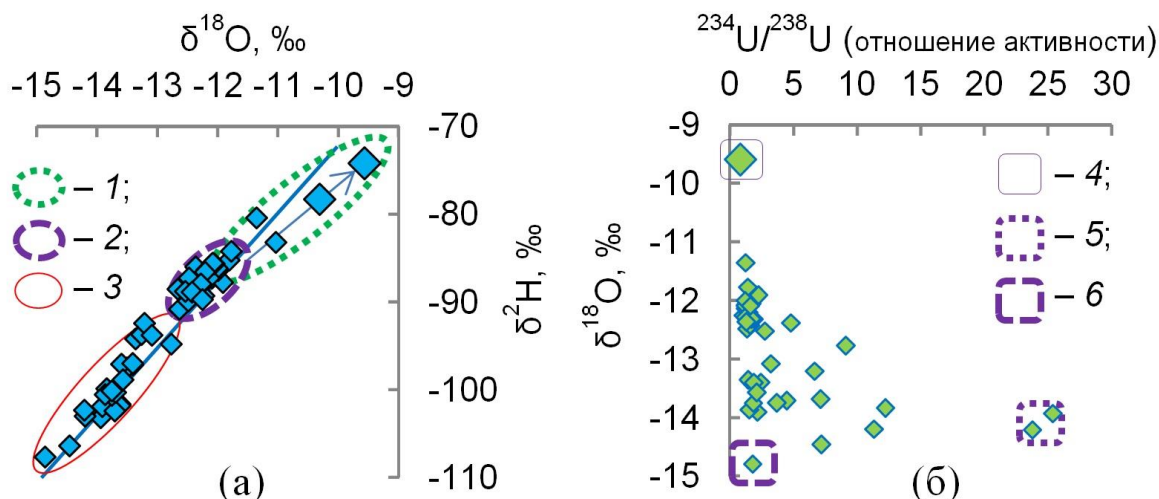


Рис. Соотношение между дейтерием и кислородом-18 (а), а также изотопным составом растворенного урана и кислородом-18 (б) в подземных и поверхностных водах Ленинградской области и запада Карелии (лето 2022 г.): 1 – современные подземные и поверхностные воды –, (стрелка соответствует тренду изменения изотопного состава воды при испарении, крайние точки увеличенного размера – Ладожское оз.); 2 – воды с возрастом свыше 100 лет (отсутствует тритий); 3 – воды с возрастом до 10–12 тыс. лет (наиболее легкие изотопные составы отражают возможное влияние Балтийского ледникового озера); 4 – современные пресные воды; 5 – «возрожденные» (талые мерзлотные) воды; 6 – воды, близкие по составу к воде Балтийского ледникового озера; прямая на левой диаграмме – локальная линия метеорных вод для современных осадков

Воды с самым легким изотопным составом включают два компонента 1) «возрожденные» (талые мерзлотные) воды и 2) воды, имеющие признаки влияния Балтийского ледникового озера (12,6–10,3 тыс. лет назад), в котором изотопный состав кислорода достигал величин $\delta^{18}\text{O}$ от -15 до -22 ‰ [10]. Как и предполагалось, «возрожденные» воды имеют аномально высокие избытки урана-234 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ до 25,4), при этом они оказываются не самыми изотопически легкими ($\delta^{18}\text{O}$ от -13,9 до -14,2 ‰ и δD от -102,4 до -103,2 ‰). Последнее объясняется тем, что воды, подвергшиеся в период похолодания заморозанию в подземных условиях, поступили в водоносные горизонты до начала или в самом начале похолодания. В водах, имеющих признаки влияния Балтийского ледникового озера, изотопный состав урана только слегка отличается от равновесного ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,5\text{--}2,3$). Естественно, о возрасте «возрожденных вод можно говорить только условно, так как таяние мерзлоты происходило в голоцене на достаточно длительном промежутке времени.

И «возрожденные» воды и воды с признаками влияния Балтийского ледникового озера являются пресными или со слегка повышенной до 1,2 г/л общей минерализацией. Все три компонента современные, молодые и «древние» воды, отличаются концентрациями сульфатов и магния.

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №20-77-10057 «Диагностика деградации мерзлоты на базе изотопных трассеров ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $\delta^{18}\text{O} + \delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C} + ^{14}\text{C}$)».

Литература

1. Виноград Н. А. Особенности формирования подземных вод основных эксплуатируемых водоносных горизонтов Санкт-Петербурга и окрестностей по данным о химическом и изотопном составе [Текст] / Н. А. Виноград, И. В. Токарев, Т. А. Строганова // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2019. – Т. 64. – Вып. 4. – С. 575–597.
2. Водобмен в краевых частях Балтийского щита и прилегающих артезианских бассейнах по изотопным и химическим данным (научные и прикладные аспекты). Карельский перешеек [Текст] / Г. Ю. Воронюк, Г. С. Бородулина, И. А. Крайнюкова, И. В. Токарев // Труды Карельского научного центра. Серия «Лимнология». – 2016. – № 9. – С. 46–56.
3. Изучение поведения $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ и $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ изотопных систем в посткриогенный период на численных моделях фильтрации [Текст] / И. В. Токарев, И. Л. Хархордин, В. А. Поляков, В. А. Румянцев, А. И. Тихонов // Тезисы международной конференции «Приоритетные направления в изучении криосферы Земли. 25–28 мая 2005 г., Пушино». – С. 54–55.
4. Поляков В. А. Изучение изменений гидрохимии и ресурсов подземных вод прибрежных водозаборов в Эстонии по изотопным данным [Текст] / В. А. Поляков // Тезисы Всесоюзной конференции по гидрогеологии. – Звенигород. – 1991. – С. 60–62.
5. Токарев И. В. Неравновесный уран (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) как индикатор глобальных климатических вариаций. Крупные водоемы [Текст] / И. В. Токарев // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «География. Геология». – 2020. – Т. 6 (72). – № 3. – С. 402–424.
6. Чалов П. И. Изотопное фракционирование природного урана [Текст] / П. И. Чалов. – Фрунзе: «Илим», 1975. – 204 с.
7. Чердынцев В. В. Уран-234 [Текст] / В. В. Чердынцев. – М.: «Атомиздат», 1967. – 238 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

8. Calsteren P. van Uranium-series dating applications in natural environmental science [Text] / P. van Calsteren, L. Thomas // *Earth Science Rev.* – 2006. – V. 75. – P. 155–175.
9. Chen T. Ocean mixing and ice-sheet control of seawater $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ during the last deglaciation [Text] / T. Chen, L. F. Robinson, M. P. Beasley, L. M. Claxton, M. B. Andersen, L. J. Gregoire, J. Wadham, D. J. Fornari, K. S. Harpp // *Science.* – 2016. – V. 354. – P. 626–629.
10. Jiráková H. Insights into palaeorecharge conditions for European deep aquifers [Text] / H. Jiráková, F. Huneau, H. Celle-Jeanton, Z. Hrkal, P. Le Coustumer // *Hydrogeology J.* – 2011. – V. 19. – P. 1545–1562.
11. Ku T. L. An evaluation of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ method as a tool for dating pelagic sediments [Text] / T. L. Ku // *J. Geophys. Res.* – 1965. – V. 70(14). – P. 3457–3474.
12. Li T. Deep-sea coral evidence for enhanced subglacial discharge from Antarctica during the last deglaciation [Text] / T. Li, L. F. Robinson, G. A. MacGilchrist, T. Chen, W. B. Rae J., J. A. Stewart, A. Burke, M. Wang, G. Li, J. Chen // *Sixth Xiamen Symposium on Marine Environmental Sciences.* – January 9-12, 2023. – Xiamen, China. – Poster GEO-03\INT-10-03.
13. Tokarev I. Non-Equilibrium Uranium as an Indicator of Global Climate Variations–The World Ocean and Large Lakes [Text] / I. Tokarev, E. Yakovlev // *Water.* – 2021. – V. 13. – P. 3514. DOI:10.3390/w13243514.
14. Yakovlev E. Isotope Signs ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, ^2H , ^{18}O) of Groundwater: An Investigation of the Existence of Paleo-Permafrost in European Russia (Pre-Volga Region) [Text] // E. Yakovlev, I. Tokarev, S. Zykov, S. Iglovsky, N. Ivanchenko // *Water.* – 2021. – V. 13. – P. 1838. DOI:10.3390/w13131838.

ДИАГНОСТИКА КОМПОНЕНТОВ СТОКА МАЛОГО ГОРНОГО ВОДОСБОРА С ОЛЕДЕНЕНИЕМ НА БАЗЕ ДАННЫХ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ ВОДЫ (БАСЕЙН Р. АЛА-АРЧА, СЕВЕРНЫЙ СКЛОН КИРГИЗСКОГО ХРЕБТА)

Токарев И.В.¹, Яковлев Е.Ю.², Ерохин С.А.³, Тузова Т.В.³, Дружинин С.В.², Пучков А.В.²

¹*Научный парк ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург, Россия*

²*ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н.П. Лаверова Уральского отделения РАН, г. Архангельск, Россия*

³*Институт водных проблем и гидроэнергетики национальной Академии Наук Кыргызской Республики,
г. Бишкек, Кыргызстан*

Дважды (в августе и сентябре 2022 г.) выполнено масштабное (105 точек) опробование вод бассейна р. Ала-Арча (площадь бассейна 233 км², средняя высота водосбора 3290 м н.у.м, среднемноголетний расход воды в реке – 4,17 м³/с, длина – 78 км [3]), ее притоков и родников в ее долине с целью расчленения источников формирования стока на базе данных о распространенности изотопов дейтерия ($\delta^2\text{H}$) и кислорода-18 ($\delta^{18}\text{O}$). Пробы отбирались в 10 мл пластиковые толстостенные виалы с герметично завинчивающимися крышками, на месте определялась температура (t) и электропроводность воды (ЕС), а также редокс (Eh) и водородный (pH) потенциалы. Пробы хранились в холодильнике при +4°C до пересылки и после поступления в лабораторию. Измерения изотопного состава воды выполнены на лазерном анализаторе Picarro L2130i с использованием стандартов USGS45 и USGS46.

В целом, обнаруживается нормальное для поверхностных и подземных вод горных стран изменение измеренных показателей, в зависимости от высоты местности. По мере подъема в горы:

- падает температура воды и ее электропроводность (рис. 1a);
- уменьшается концентрация дейтерия и кислорода-18 (происходит облегчение изотопного состава воды, что выражается в появлении все более отрицательных величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ (рис. 1b).

Судя по уравнению аппроксимации для изменения температуры воды в р. Ала-Арча с высотой (рис. 1 а), снеговая линия располагается на высоте около 3600 м над уровнем моря, что соответствует натурным наблюдениям [1]. Для редокс и водородного потенциалов зависимость от высоты менее выражена, однако заметно смещение pH в более кислую сторону и Eh в сторону увеличения положительных значений при подъеме отметок местности.

На указанные тренды накладываются вариации, обусловленные наличием нескольких источников формирования водного баланса и изотопно-химического состава воды (рис. 2).

Пространственный характер изменения изотопного состава поверхностных и подземных вод связан с наличием нескольких источников формирования стока, включая:

- атмосферные осадки;
- талый сток от современного оледенения (сезонный снег→фирн→лед);
- талый сток от древнего оледенения (захороненный под плащом обломочных отложений лед и/или мерзлота);
- термальные воды.

Разбраковка точек по вкладу факторов формирования стока возможна на базе сравнения изотопных и физико-химических параметров воды (рис. 2).

Изменения изотопного состава воды подчиняются линейной зависимости (рис. 2a). Это обычная картина при отсутствии значимого влияния вторичных факторов, изменяющих изотопный состав воды в ходе стока, в первую очередь, испарения и взаимодействия с породами (кислородный сдвиг). Уравнение линии аппроксимации изотопного состава воды (уравнение на диаграмме Рисунок 2 а) близко к параметрам локальной линии метеорных вод (ЛЛМВ), найденной по данным, полученным в проекте МНТЦ КР-330.3 [2].

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

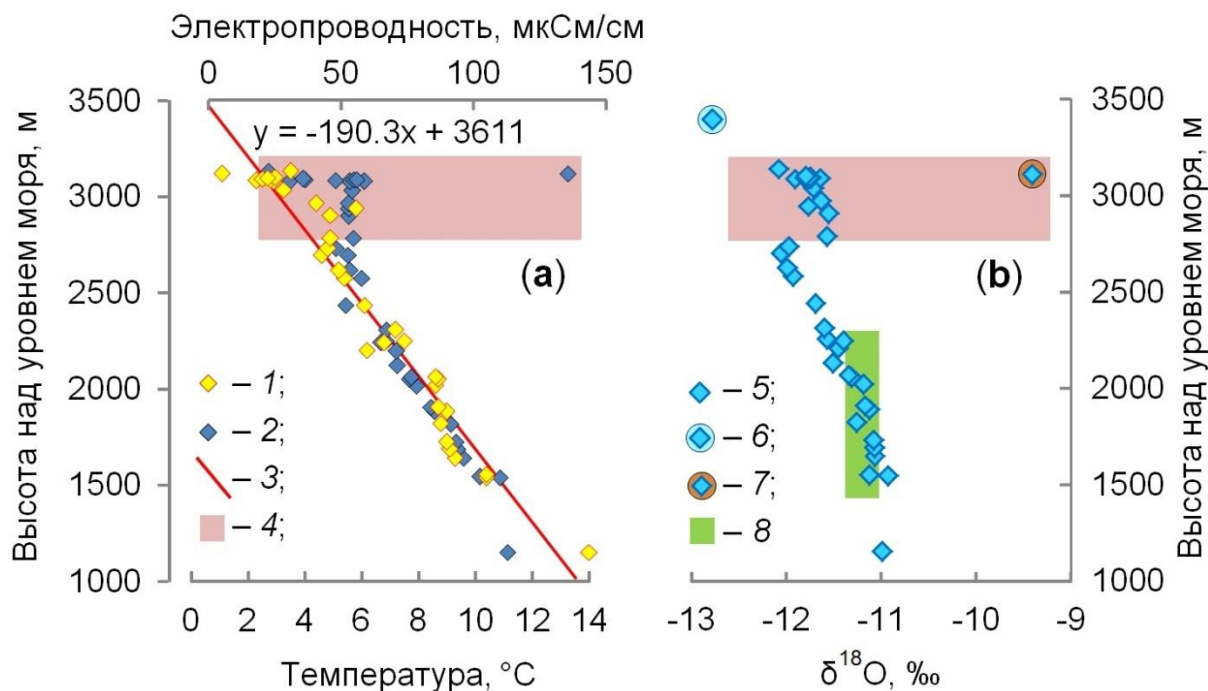


Рис. 1. Изменение температуры и электропроводности (а), а также изотопного состава (б) воды реки Ала-Арча (северный склон Киргизского хребта), в зависимости от высоты местности (сентябрь 2022 г.): 1 – температура; 2 – электропроводность; 3 – линия аппроксимации для данных по температуре воды (уравнение на диаграмме); 4 – высотная зона, в пределах которой наблюдается аномалия по температуре, электропроводности и изотопному составу воды; 5 – изотопный состав воды; 6 – проба характеризующая «чистый» компонент современного ледникового стока; 7 – проба, характеризующая «аномальный» компонент; 8 – изотопный состав атмосферных осадков в пределах водосбора реки Ала-Арча по [5]

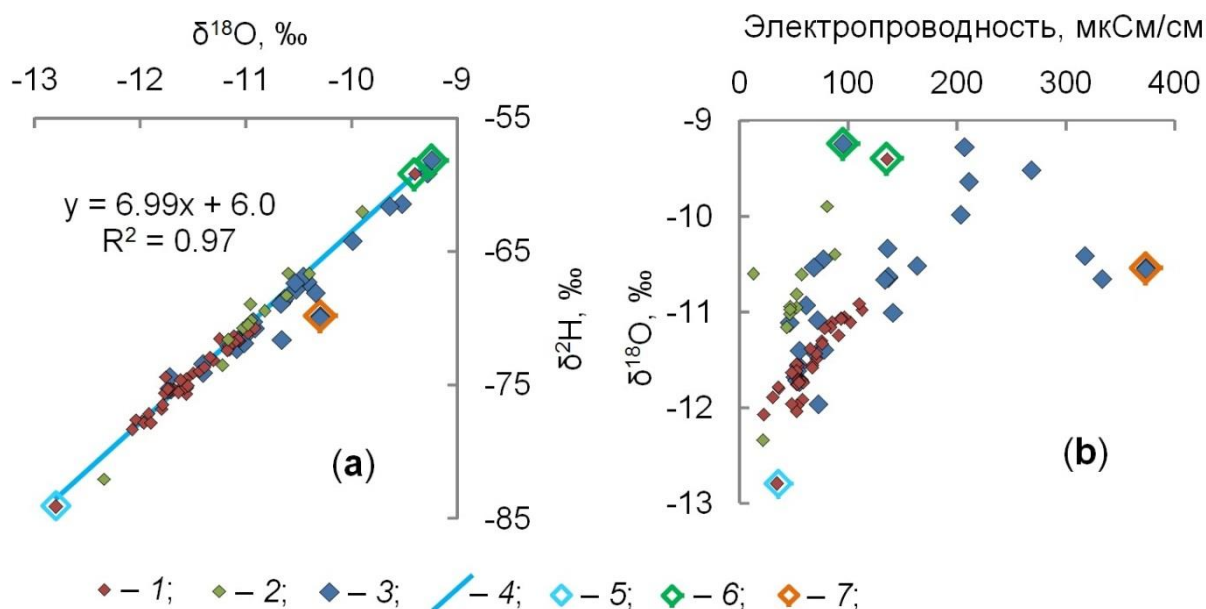


Рис. 2. Изотопный состав поверхностных и подземных вод в бассейне реки Ала-Арча (северный склон Киргизского хребта, сентябрь 2022 г.) (а), а также сравнение изотопного состава кислорода с электропроводностью воды (б): 1 – р. Ала-Арча; 2 – р. Адыгене (наиболее крупный приток); 3 – родники; 4 – линия аппроксимации для всех данных по изотопному составу воды (уравнение на диаграмме); 5 – проба характеризующая «чистый» компонент современного ледникового стока; 6 – проба, вероятно характеризующая компонент, обусловленный таянием древнего оледенения (захороненный под плащом обломочных отложений лед и/или мерзлота); 7 – проба, вероятно характеризующая термальную воду

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Две крайние точки на диаграмме (рис. 2а) однозначно определяют:

– талый сток от современного оледенения с наиболее легким изотопным составом (проба льда из языка ледника, пункт 5 на указанном рисунке);

– талый сток от древнего оледенения или, скорее, талой мерзлоты с аномально тяжелым для высоты опробования изотопным составом (проба погребенного льда в верховьях р. Ала-Арча, пункт 6 на указанном рисунке).

Погребенный лед, изотопный и химический состав которого принят в качестве характеристик древнего оледенения/мерзлоты, имеет аномально тяжелый для высоты опробования изотопный состав. Обнаруженный эффект изотопного утяжеления без следов вторичного неравновесного фракционирования, скорее всего, является следствием того, что вода (атмосферные осадки), из которой сформировался данный лед, поступила в подземную гидросферу в предыдущий период потепления (то есть, должна была быть изотопически достаточно тяжелой). Поскольку подземный сток происходит с существенно меньшими скоростями, чем поверхностный, то при промерзании разреза этот унаследованный изотопный состав был «заморожен» до настоящего времени. В настоящее время таяние мерзлоты могло быть инициировано потеплением климата.

Сравнение изотопного состава кислорода с минерализацией воды позволяет надежно идентифицировать третий источник формирования стока – термальные воды. Этот компонент отличается, как обычно, большей минерализацией и повышенной, относительно бытовой, температурой (проба воды из родника). Вероятнее всего обнаруженная разгрузка – это фланговый фрагмент гидротермальной системы, центр которой находится в соседних долинах рек Аламедин и Иссык-Ата [1; 4]. Этот компонент стока пока охарактеризован плохо и вода родника, которая принята для параметризации указанного конечного члена, в свою очередь, почти наверняка является смесью глубинной компоненты и воды приповерхностной зоны гипергенеза. Вполне возможно, что имеется несколько активных участков выхода термальных вод. На это указывает наличие участка р. Ала-Арча с повышенной минерализацией и температурой (рис. 1а). Вполне возможно также, что разгрузка термальной воды активизирует таяние мерзлоты.

Воды приповерхностной зоны разреза (грунтовый горизонт, связанный с рыхлыми обломочными породами, и воды из зоны трещиноватости коренных пород) должны формироваться под значительным влиянием местных атмосферных осадков. Это объясняет расположение части точек, характеризующих воду в р. Ала-Арча в ее нижнем течении, в области местных метеорных осадков (рис. 1б).

Таким образом, полезность данных об изотопном составе воды для определения составляющих стока реки в зоне развития современного оледенения применительно к р. Ала-Арча доказана. В дальнейшем, использование данных об изотопном составе урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) должно улучшить понимание характеристик процессов, управляющих формированием стока в данных условиях.

Задачами будущих наблюдений относительно наблюдений за изотопным составом воды являются:

– мониторинг состава атмосферных осадков;

– более детальная характеристика современного и древнего оледенения/мерзлоты;

– поиски и опробование выходов термальных подземных вод;

– мониторинг изотопного состава стока р. Ала-Арча в нижнем течении для расчленения годового гидрографа стока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №20-77-10057 «Диагностика деградации мерзлоты на базе изотопных трассеров ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $\delta^{18}\text{O}+\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}+^{14}\text{C}$)».

Литература

1. Ерохин С. А. Оценка изменений в развитии горных озер и их прорывоопасности в условиях изменения климата [Текст] / С. А. Ерохин, Ш. Э. Усупаев, Т. В. Тузова, В. В. Загинаев // Водные и гидроэнергетические ресурсы Кыргызстана в условиях изменения климата (Коллективная монография, посвященная основателю Института водных проблем и гидроэнергетики НАН КР академику НАН КР и РТ Маматканову Д.М.). – Бишкек. – 2021. – Гл. 2. – С. 49–150.
2. Изучение гидродинамики озера Иссык-Куль изотопными методами [Текст] / МНТЦ, НАН КР. – Бишкек, 2007. – Часть 1. – 160 с.
3. Калашникова О. Ю. Влияние климатических изменений на сток и оледенение бассейна реки Ала-Арча за период 1915-2018 гг. [Текст] / О. Ю. Калашникова, Эсенаман уулу Мухаммед, Р. А. Усубалиев // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. – 2019. – № 4. – С. 36-41.
4. Чалов П. И. Изотопные параметры вод разломов земной коры в сейсмически активной зоне [Текст] / П. И. Чалов, Т. В. Тузова, В. М. Алехина. – Фрунзе: Илим, 1980. – 105 с.
5. He Z. Comparing Bayesian and traditional end-member mixing approaches for hydrograph separation in a glacierized basin. *Hydrological Science Journal* / Z. He, K. Unger-Shayesteh, S. Vorogushyn, S.M. Weise, D. Duethmann, O. Kalashnikova, A. Gafurov, B. Merz // *Earth Syst. Sci.* – 2020. – V. 24. P. 3289–3309.

СЕКЦИЯ 4

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО МОНИТОРИНГА КОМПОНЕНТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ПУНКТОВ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Алентьев Ю.Ю.¹, Адонин Н.Р.², Жилина Е.Н.³, Лисёнков А.Б.¹,
Оманбоев Д. И.³, Язиков Е.Г.⁴, Кокорев О.Н.⁵

¹ФГБОУ ВПО Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе (МГРИ-РГГРУ), г. Москва, Россия

²Северский технологический институт – филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ), г. Северск, Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

⁵ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» филиал «Северский», г. Северск, Россия

Существуют различные способы захоронения радиоактивных отходов (ЖРО). Но наиболее безопасным является проведения захоронения ЖРО в изолированные пласты коллекторы. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является наиболее экономически выгодным методом изоляции РАО. [5,6] Именно данный метод используется на полигонах и пунктах глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов (ПГЗ ЖРО) в границах городов Северск, Дмитровград и Железногорск.

Но несмотря на то, что данный метод является наиболее безопасным, для предотвращения нештатных ситуаций, связанных с попаданием в окружающую среду ЖРО, а в случае их возникновения оперативной их ликвидации создается система комплексного мониторинга. Как показывает негативный опыт наиболее крупных техногенных аварий (Чернобыль, Маяк, Факусима), наиболее быстрый и наиболее площадной перенос загрязняющих компонентов в окружающей среде происходит в водной среде и за счёт ветрового переноса. Поэтому в данной работе основное внимание будет уделено мониторингу «водного» компонента окружающей среды.

Согласно Федерального закона «Об использовании атомной энергии» государственный контроль за радиационной обстановкой на территории РФ осуществляется в целях своевременного выявления изменений радиационной обстановки, оценки, прогнозирования и предупреждения возможных негативных последствий радиационного воздействия для населения и окружающей среды, а также в целях систематического предоставления соответствующей оперативной информации органам государственной власти, органам управления использованием атомной энергии, органам государственного регулирования безопасности при использовании атомной энергии и организациям для принятия необходимых мер по предотвращению или снижению радиационного воздействия.

Для решения данных проблем была создана автоматизированная система контроля радиационной обстановки (АСКРО). АСКРО – это система, объединяющая ведомственные службы и сети радиационного контроля и мониторинга в единую систему на основе автоматизации процессов сбора, передачи и анализа информации о состоянии радиационной обстановки на территории РФ, а также прогноза в этой области [10]. Основным назначением АСКРО на объектах является раннее обнаружение изменений радиационной обстановки воздушно-наземно-водно-почвенной среды, промплощадок, санитарно-защитных зон (СЗЗ) и зоны наблюдения (ЗН) [1, 3].

В рамках проведения мониторинга состояния недр и подземных сооружений пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов для оценки попадания загрязняющих компонентов (радиоактивных веществ) в выше и ниже лежащие горизонты можно использовать определения таких параметров как α , β - радиоактивность, содержания цезия, стронция, трития, урана, но определения данных компонентов в режиме реального времени в контролируемых горизонтах затруднительно и определения данных параметров производится при проведении лабораторных исследований. В результате чего теряется возможность отслеживать в режиме реального времени состояния данных водоносных горизонтов и оперативно реагировать в случае их загрязнения. Авторы данной работы предлагают с учетом гидрохимических особенностей техногенного раствора ЖРО проводить наблюдения в режиме реального времени за косвенными параметрами в данных горизонтах отклонения которых может являться результата поступления загрязнения в горизонт, и служить фактом внепланового проведения лабораторных исследований по определению загрязняющих компонентов. В качестве таких косвенных параметров можно использовать температуру, минерализацию, pH, жесткость, окисляемость и щелочность. Для всех перечисленных параметров существует техническая возможность (существуют готовые приборные решения) для контроля за данными параметрами в водоносных горизонтах в режиме реального времени.

План совершенствования системы комплексного мониторинга компонентов окружающей среды предлагается сделать на примере ПГЗ ЖРО филиала «Северский». Для перечисленных выше параметров по результатам химических анализов по 5 скважинам была выполнен расчет коэффициента корреляции с α , β - радиоактивность, содержания цезия, стронция, трития, урана.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Результаты расчета коэффициента корреляции представлены в таблице.

Как видно из таблицы такие параметры как рН и окисляемость имеют сильную или среднюю корреляционную связь с α , β - радиоактивностью, содержания цезия, стронция, урана. Исключением среди рассматриваемых показателей является тритий, который имеет по окисляемости среднюю (обратную) корреляционную связь. Расчет коэффициента корреляции по минерализации и всеми рассматриваемым показателям, за исключением трития показал сильную корреляционную связь.

Таблица-1

Таблица результатов расчета коэффициента корреляции

| Оцениваемые показатели | Коэффициент корреляции | Оцениваемые показатели | Коэффициент корреляции | Оцениваемые показатели | Коэффициент корреляции |
|---|------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| α - радиоактивности/ рН | 0.929 | содержание урана/ рН | 0.930 | содержание стронция/ рН | 0.938 |
| α - радиоактивности/ минерализация | 0.990 | содержание урана/ минерализация | 0.991 | содержание стронция/ минерализация | 0.996 |
| α - радиоактивности/ жесткость | -0.786 | содержание урана/ жесткость | -0.791 | содержание стронция/ жесткость | -0.817 |
| α - радиоактивности/ окисляемость | 1.000 | содержание урана/ окисляемость | 1.000 | содержание стронция/ окисляемость | 0.999 |
| α - радиоактивности/ щелочности | 0.571 | содержание урана/ щелочность | 0.576 | содержание стронция/ щелочность | 0.609 |
| β - радиоактивности/ рН | 0.929 | содержание трития/ рН | 0.729 | содержание цезия/ рН | 0.952 |
| β - радиоактивности/ минерализация | 0.990 | содержание трития/ минерализация | 0.008 | содержание цезия/ минерализация | 0.995 |
| β - радиоактивности/ жесткость | -0.786 | содержание трития/ жесткость | -0.119 | содержание цезия/ жесткость | -0.897 |
| β - радиоактивности/ окисляемость | 1.000 | содержание трития/ окисляемость | -0.565 | содержание цезия/ окисляемость | 0.977 |
| β - радиоактивности/ щелочности | 0.571 | содержание трития/ щелочность | 0.293 | содержание цезия/ щелочность | 0.716 |

По жесткости для всех рассматриваемых показателей за исключением содержания трития характерна сильная, обратная корреляционная связь. Отношения содержания трития и окисляемости характеризуется слабой, обратной корреляционной связью. Между щелочностью и большинством рассматриваемых показателей по полученным коэффициентам корреляции присутствует средняя, прямая корреляционная связь, исключением является содержание цезия (сильная, прямая корреляционная связь) и трития (слабая корреляционная связь).

С учетом выполненных исследований и анализа состояния системы мониторинга ПГЗ ЖРО филиала Северский, авторы данной работы предлагают провести постепенную модернизацию и оптимизацию существующей режимной сети по следующим пунктам:

-Оборудовать режимные скважины на пласты коллекторы и буферные горизонты автоматизированными уровнемерами с датчиками определения температуры, рН, минерализации и окисляемости.

-Разместить в открытых водоемах в пределах горного отвода недр ПГЗ ЖРО и в его окрестностях автоматические гидростатические уровнемеры

В связи с необходимостью анализирования широкого комплекса параметров в разных комбинациях становится актуальным создание телеизмерительной информационной системы (ТИИС) для выявления и предупреждения опасных геотехнологических процессов не только в окружающей среде, но и в недрах. В данной системе должна быть предусмотрена автоматическая компенсация короткопериодических природных возмущений уровня средствами программируемого контроллера и SCADA-системы. Программно необходимо устранить зависимость состояния подземной гидросферы от вариаций атмосферного давления, изменений нагрузки под весом осадков, лунно-солнечных приливных вариаций, смещения эксплуатационной колонны наблюдательной скважины. При любых затруднениях в принятии решения о наличии техногенного возмущения, в т.ч. на этапе отработки алгоритмов, система призвана обращать внимание специалистов на подозрительные события (вплоть до отправки SMS на мобильный телефон) [4].

Литература

1. Арутюнян Р.В., Богатов С.А., Гаврилов С.Л., Егорова М.Е., Киселев В.П., Коноплев А.В., Кузьмин В.Н., Одинокоев Б.В., Шикин С.А. Создание автоматизированных систем радиационного мониторинга на объектах, связанных с утилизацией АПЛ, обращением соЯТ и РАО. // Изв. РАН. Энергетика. – 2009. – № 6 – С. 78–86.
2. Белоусова А.П. Экологическая гидрогеология. [Текст] / Белоусова А.П., Гавич И.К., Лисенков А.Б., Попов Е.В. – М.: ИКЦ Академкнига, 2006. – 397 с
3. Гаврилов С.Л., Киселев В.П., Кудешов Е.В., Маслов С.Ю., Семин Н.Н., Сиротинский С.Е., Яковлев В.Ю., Шмаков П.Н. Разработка программного обеспечения сбора, обработки и предоставления информации территориальных систем АСКРО. // АНРИ. – 2010. № 3 (62) – С. 40-44.
4. Кокорев О.Н., Адонин Н.Р., Самарцев В.Н., Щипков А.А., Носков М.Д., Язиков Е.Г. Телеизмерительная информационная геозкологического мониторинга состояния недр и подземных сооружений пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С. 16-21.
5. Кокорев О.Н., Мартыанов В.В., Козлов А.Е., Щипков А.А. Обоснование безопасной эксплуатации пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов с использованием системы геотехнологического мониторинга // XXVIII

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

- Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика»: материалы конференции, 8–14 апреля 2019 г. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2019. – С. 86–87.
6. Кокорев О.Н., Спешилов С.Л. Анализ системы геотехнологического мониторинга пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» // Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» – ГеОС-2022: Сб. тезисов, 23–26 августа 2022 г., Москва. М.: ИМГРЭ, 2022. – С. 87–88.
 7. Малышков С.Ю., Кокорев О.Н., Гордеев В.Ф., Заведий Т.Ю., Поливач В.И., Маневич А.И. Оценка влияния нагнетания жидких радиоактивных отходов на изменение напряженно-деформированного состояния массива горных пород // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С.43–47.
 8. Пронь И.А., Ткаченко А.В., Мартыанов В.В., Трофимова Ю.В., Яковлева И.В. Подход к мониторингу состояния недр и подземных сооружений и результаты мониторинга пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы – 2018 г. – №4(5). – С. 42–48.
 9. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. – М.ИздАТ, 1994.
 10. Шепелева Е.А., Емельянова В.А. Основы функционирования автоматизированной системы контроля радиационной обстановки на территории Российской Федерации // Современные научные исследования: теория, методология, практика): Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции 13 июня 2019 года, Уфа: ООО "Научно-издательский центр "Вестник науки", 2019. – 162-165

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЕНСАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ЗА СЧЕТ КАРБОНИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО КИМБЕРЛИТА НА РУДНИКАХ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ГРУППОЙ КОМПАНИЙ «АЛРОСА»

Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е., Николаева И.Ю., Лубкова Т.Н., Воробьев С.А., Масанов А.Ю., Гаранин К.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
АК «АЛРОСА» (ПАО)

К началу 2000-х г. проблемы глобального потепления, которое связывается большинством исследователей с выбросами углекислого газа от сжигания ископаемого топлива, были признаны угрожающими существованию всей человеческой цивилизации. Это понимание привело к тому, что регулирование эмиссии углекислоты стало выходить на первое место и в энергетической политике развитых стран.

Одновременно созданы международные механизмы, формирующие мировую политику в области изменения климата и подготовки климатических соглашений. В течении ряда лет были приняты международные соглашения, важнейшими из которых являются: Киотский протокол (1997 г.) и так называемые Киотские механизмы (торговля выбросами, механизм чистого развития и совместное осуществление); Парижское соглашение по климату (2015 г.), регулирующее меры по изменению климата с 2020 года. В результате участники соглашений выбрали путь решения проблемы – достижение баланса между выбросами парниковых газов и их поглощением – углеродной нейтральности в 2050-2070 гг. В ноябре 2020 г. вышел Указ Президента Российской Федерации № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов». Этим указом, в частности, в целях реализации Россией Парижского соглашения правительству страны было поручено обеспечить к 2030 г. сокращение выбросов парниковых газов до 70 % относительно уровня 1990 г. с учетом максимально возможной поглощающей способности лесов и иных экосистем и при условии устойчивого и сбалансированного социально-экономического развития Российской Федерации. 29 октября 2021 г. Правительство РФ распоряжением №3052-р утвердило Стратегию социально-экономического развития России с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года.

Таким образом, достижение углеродной нейтральности является важнейшим требованием к ведению экономической деятельности. Компании, способные реализовать эти требования в ближайшее время смогут получить конкурентные преимущества. Компания АЛРОСА занимается обогащением алмазов, при этом образуются отходы в виде измельченного кимберлита. Кимберлит является ультраосновной породой, выветривание которой приводит к связыванию углекислоты за счет реакций с образованием карбонатов. В связи с этим, ультраосновные породы рассматриваются как возможные резервуары для связывания углерода углекислоты.

В статье [1] проведены первые исследования по возможности компенсации парниковых газов, продуцируемых Группой «АЛРОСА», за счет естественного поглощения их продуктами отработки кимберлита. Для этого выполнен отбор образцов кимберлитовой руды трубки «Удачная», а также образцов отработанной породы на различных этапах жизненного цикла отходов обогащения с поверхности хвостохранилищ Удачинского ГОКа. Отобранные образцы были исследованы с применением методов ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также рентгенодифракционного анализа. Результаты исследований показали, что поглощение углекислого газа на стадии переработки и после первых 5 месяцев пребывания в хвостохранилище достигает 20 масс.%, после чего в течение 5–10 лет поглощение стабилизируется до значения 15 масс.%. С учетом исходного содержания карбонатов в изученных образцах среднее поглощение углекислого газа составляет 8.2 % (или 82 кг CO₂ на 1 т переработанной руды). Полученные данные согласуются с аналогичными исследованиями, проведенными компаниями *Anglo American* и *De Beers* в 2017–2018 гг. На основании экспериментально полученных результатов дана оценка потенциала компенсации эмиссии эквивалента парниковых газов Группы «АЛРОСА» за счет карбонизации кимберлитовой руды при ее переработке и дальнейшем пребывании отходов обогащения в хвостохранилище в естественных условиях. Проведенная первичная оценка позволяет констатировать, что потенциал поглощения CO₂ в процессе переработки кимберлитовых руд АК «АЛРОСА» (ПАО) в 2.4 раза превышает эмиссию углекислого газа всех предприятий Группы «АЛРОСА».

Цель данного исследования – определение масштабов связывания углекислого газа хвостами кимберлитов на рудниках компании АЛРОСА. Для этого решались следующие задачи: 1. Термодинамические расчеты взаимодействия

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

кимберлита с атмосферным углекислым газом. 2. Опробование хвостов разного возраста из хвостохранилищ АЛРОСА. 3. Определение минерального состава хвостов, пульпы и исходного кимберлита. 4. Экспериментальное исследование поглощения углекислого газа кимберлитом. 5. Оценка масштабов поглощения углекислого газа в сопоставлении с выбросами за счет сжигаемого ископаемого топлива Компании АЛРОСА.

Термодинамические расчеты проводились с использованием программного комплекса NCh [2]. Термодинамические данные для расчетов взяты из базы данных Unitherm. Для расчетов выбрана 13-компонентная система: Al-C-Ca-Cl-Fe-H-K-Mg-N-Na-O-S-Si, в которой учтена возможность образование 75 твердых фаз, газового и водного раствора, состоящем из 55 ионов, молекул и комплексов. Последовательность расчетов заключалась в расчете равновесия системы, содержащей 100 г кимберлита, 1 кг воды и 0.2 м³ воздуха (N₂ 80 %, O₂ 20 %, CO₂ 0.05%).

Расчеты проводились при температуре 25 °С и давлении 1 бар. На первом (нулевом) шаге расчет проводился без воздуха для определения устойчивой ассоциации в кимберлите без воздействия углекислоты. Затем на каждом этапе расчета происходило замещение газовой фазы новой порцией воздуха. Всего рассчитано 30 шагов расчетов, что соответствует взаимодействию с 6 м³ воздуха. На каждом шаге достигалось полное термодинамическое равновесие, кинетика реакций не учитывалась.

Равновесные минеральные парагенезисы показаны на рисунке 1. На первом (нулевом) шаге устойчивой ассоциацией кимберлита по расчетам оказался парагенезис (мас.%): гематит 3.1%, брусит 9.4%, кальцит 13.8%, сидерит 8.1%, волластонит 11.5%, антигорит 41.5%, хлорит 10.7%. Форстерит неустойчив при комнатных параметрах в присутствии воды и гидролизует по реакции:



Образуются антигорит и брусит. При этом образуется щелочной раствор карбоната натрия с pH=12.6. При дальнейшем взаимодействии с воздухом углекислота поглощается преимущественно щелочным раствором, при этом парциальное давление углекислого газа задается по реакции:

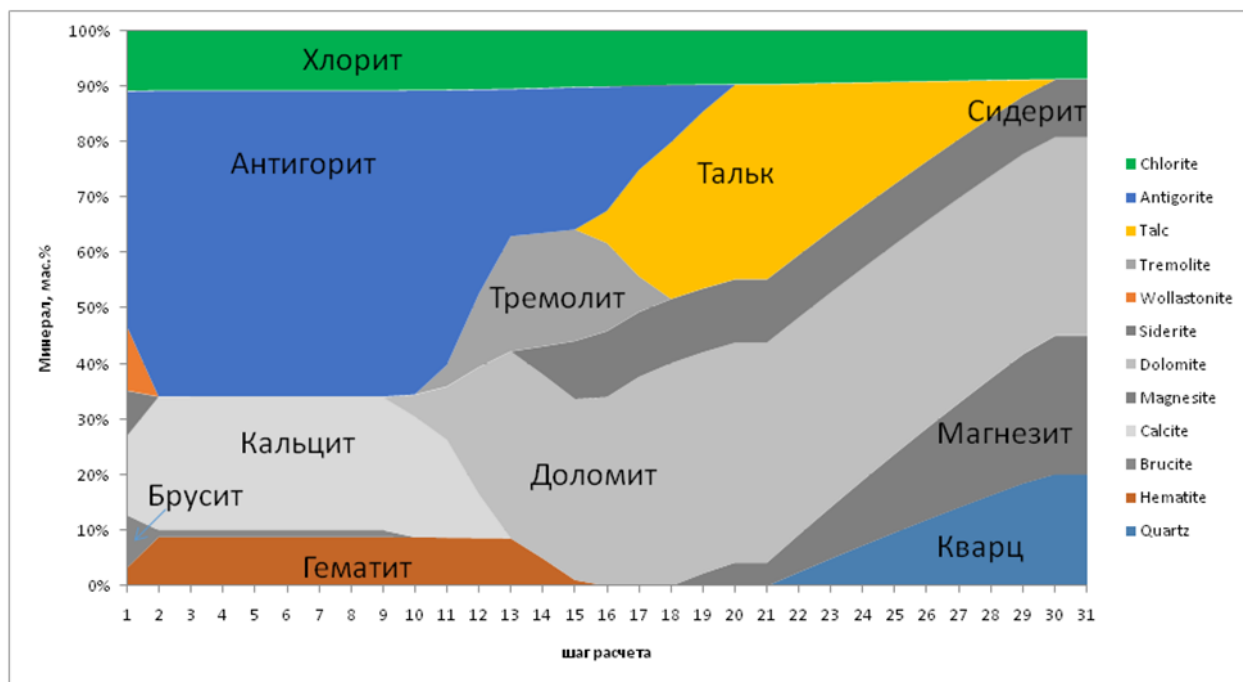
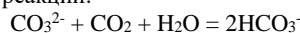
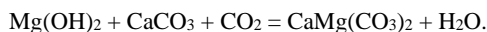
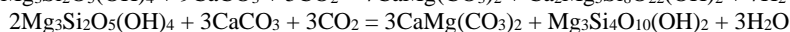
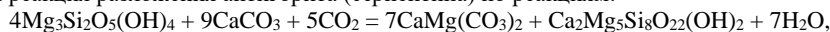


Рис. 1. Расчетные устойчивые минеральные парагенезисы при взаимодействии кимберлита с водой и воздухом. Здесь и далее шаг расчета – взаимодействие раствора и твердой фазы с единичным объемом воздуха

При этом брусит остается устойчивым. После нейтрализации раствора до pH = 10 брусит исчезает и переходит в доломит:

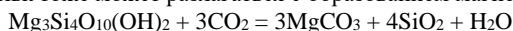


Одновременно начинается реакция разложения антигорита (серпентина) по реакциям:



с образованием тремолита и талька.

После исчерпания антигорита тальк тоже может разлагаться с образованием магнезита и кварца:



В этом процессе также поглощается углекислота. В результате в расчетах увеличивается количество кварца и магнезита, уменьшается количество талька. В результате полного выветривания кимберлита устойчивым с атмосферной ассоциацией является парагенезис: кварц + хлорит + карбонаты (доломит, магнезит, сидерит).

Расчет поглощающей способности кимберлита рассчитан как связывание породой дополнительных количеств углекислого газа, помимо содержащихся исходных карбонатов. Результаты расчета представлены на рисунке 3. На начальной стадии поглощение осуществляется преимущественно равновесным щелочным раствором. Связывание

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

углекислоты слабое. Карбонизация серпентина дает существенный вклад 15-20 г CO₂ на 100 г кимберлита. Примерно такой же вклад ожидается от карбонизации талька. Суммарное максимальное поглощение углекислоты кимберлитом составило 32.6 г CO₂ на 100 г исходной породы.

В ходе полевых работ 2022 г. проведено опробование хвостохранилищ Ломоносовского, Удачинского, Айхальского, Мирнинского и Нюрбинского ГОК. Опробование заключалось в выкапывании шурфа глубиной 70 см, пробы отбирались из интервалов 10 см. В случае работы фабрики отбиралась также свежая пульпа. Вместе с пробами при возможности отбиралась вода из соответствующего резервуара хвостохранилища. Для оценки поглощения углекислого газа одновременно с отбором пробы проводилось определение содержания CO₂ в подземной атмосфере. Для определения использовался датчик углекислого газа MT8057S. Датчик в защитном чехле помещался в шурф на глубину 30 и 60 см, закапывался и выдерживался 30-40 минут. Измерения при этом записывались с использованием компьютера по протоколу USB. Определение содержания карбонатного углерода в твердой фазе хвостов производилось с использованием карбонатометра.

Измерение содержания CO₂ в подземной атмосфере в свежих намывах хвостов Ломоносовского ГОК показало на глубине 60 см значение 9 ppm, что свидетельствует об интенсивном поглощении углекислого газа. На глубине 30 см получено значение 131 ppm. При этом содержание углекислого газа в атмосфере 338 ppm. С увеличением возраста отложений хвостов содержание углекислого газа в подземной атмосфере увеличивается. Как правило, для хвостов возрастом 10-15 лет оно становится выше атмосферного, поскольку в них наблюдаются процессы почвообразования, выраженное в появлении растительности. Аналогична картина проявилась на хвостах Удачинского и Айхальского ГОК. Однако для хвостов Мирнинского и Нюрбинского ГОК снижения содержания углекислоты в подземной атмосфере не выявлено. Только в свежем кеке Нюрбинского ГОК обнаружены низкие концентрации CO₂.

Исследование содержания карбонатов в хвостах различного возраста показало следующие закономерности: 1. Содержание карбонатного углерода в хвостах увеличивается с возрастом хвостов Ломоносовского и Айхальского ГОК и существенно превышает концентрации в исходном кимберлите из разрабатываемых трубок и в свежей шихте. Для Удачинского ГОК увеличение наблюдается первые 5 лет, но затем снижается. Для условий Мирнинского и Нюрбинского ГОК не наблюдается увеличения содержания карбонатного углерода в хвостах с возрастом, что свидетельствует об отсутствии связывания углекислого газа. Эти закономерности соответствуют прямым замерам содержания CO₂ в хвостах. Таким образом, показано, что на трех хвостохранилищах (Ломоносовского, Удачинского и Айхальского ГОК) происходит масштабное связывание углекислого газа, а на двух (Мирнинского и Нюрбинского ГОК) не наблюдается такого процесса.

Для решения вопроса о причинах было проведено экспериментальное исследование способности кимберлита разных трубок к поглощению углекислого газа. Методика заключалась в поглощении чистого углекислого газа с измерением изменения объема газа, захваченного породой. Навеска дробленой породы или материала хвостов с определенным количеством дистиллированной воды или растворов различного состава помещалась в тонкостенный алюминиевый реактор, изнутри покрытый лаком, объемом 330-500 см³. Затем реактор продувался потоком углекислого газа из баллона в течение 2 минут и закрывался. Для измерения объема реактор помещался в мерную емкость, заполненную водой до метки. При поглощении газа происходило уменьшение объема, реактор сжимался. Изменение объема фиксировалось по объему воды, доливаемой до метки через отверстие, закрываемое пробкой. Объем воды определялся весовым способом.

Результаты поглощения углекислоты образцами кимберлита приведены на рисунке 2. Эксперименты показали, что все образцы кимберлита поглощают углекислый газ.

Один образец (К-20) из трубки Мир заметно быстрее поглощает углекислый газ, за 70 суток поглотилось 5% от начальной массы. Это объясняется его минеральным составом. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что порода содержит 17% гидроталькита, что является исключением из всех образцов. Гидроталькит Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆×4H₂O близок по составу к бруситу и может непосредственно связывать углекислый газ из воздуха.

Функция поглощения в зависимости от времени зависит нелинейно, как видно из рисунка 19, происходит снижение скорости с течением времени. Для получения линейных зависимостей нами предложена зависимость от корня от времени. В координатах корень от времени – поглощение все функции становятся линейными. С точки зрения химической кинетики гетерогенных реакций такой случай означает, что лимитирующим процессом является образование на поверхности новой фазы. Диффузия углекислоты через растущий слой новой фазы лимитирует скорость реакции и приводит к наблюдаемой зависимости. По углу наклона может быть рассчитан кинетический коэффициент. Все образцы, не содержащие гидроталькита, имеют одинаковые углы наклона в координатах корень от времени – поглощение, следовательно, близкие кинетические коэффициенты. На основании полученных данных и параметров для каждого ГОК была рассчитана модель поглощения углекислого газа. Параметры и методы расчета модели поглощения будут подробно изложены в итоговом отчете.

Для Ломоносовского, Удачинского и Айхальского ГОК результаты расчетов согласуются с наблюдаемым накоплением CO₂ в хвостах. На рис. 3 показано сравнение расчета и наблюдаемых величин Ломоносовского ГОК. Для Мирнинского и Нюрбинского ГОК также рассчитаны модели, но они не согласуются с наблюдаемыми данными. Экспериментальные данные показывают, что кимберлит и материал хвостов Мирнинского и Нюрбинского ГОК также способен поглощать углекислый газ. Встает задача выявления причин, которые препятствуют протеканию реакции карбонизации на этих объектах и разработка мер по активации данных хвостов для увеличения бюджета связывания CO₂.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

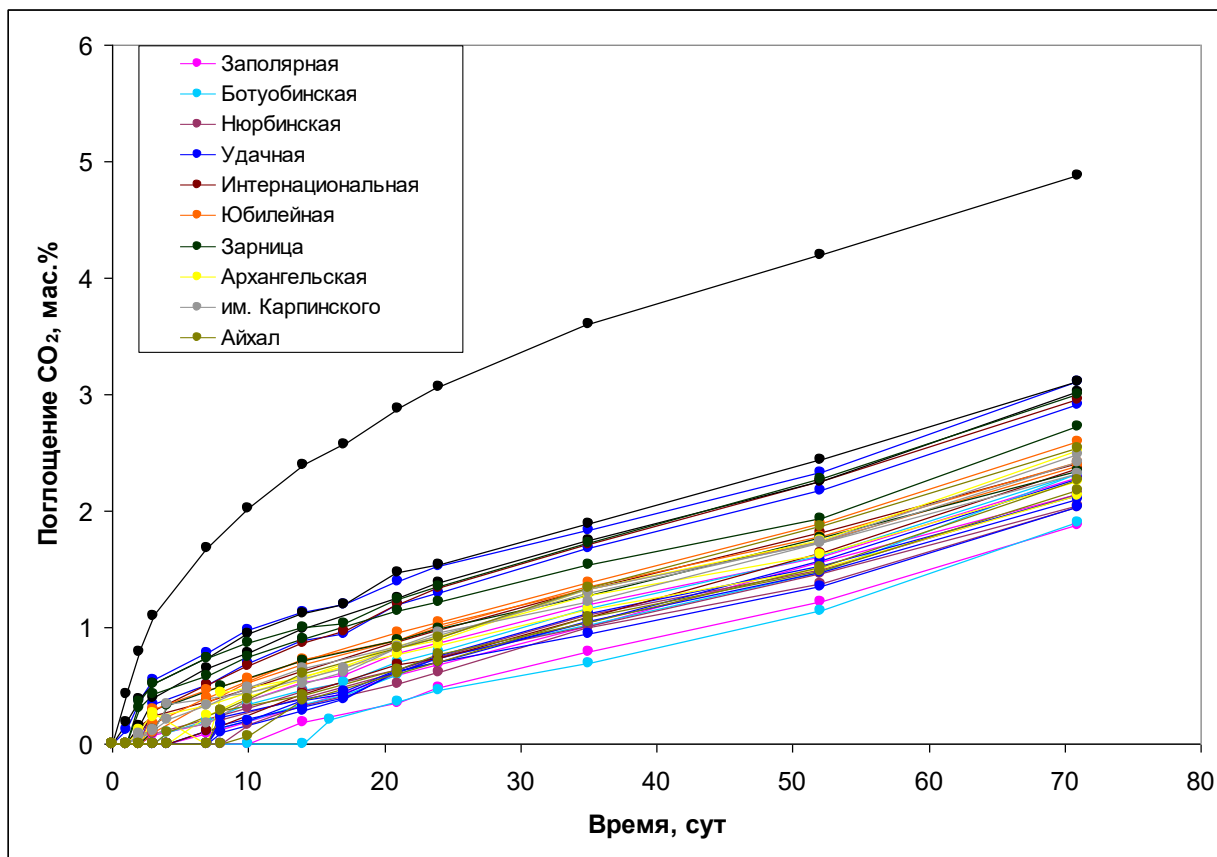


Рис. 2. Результаты экспериментов с поглощением углекислого газа образцами кимберлита

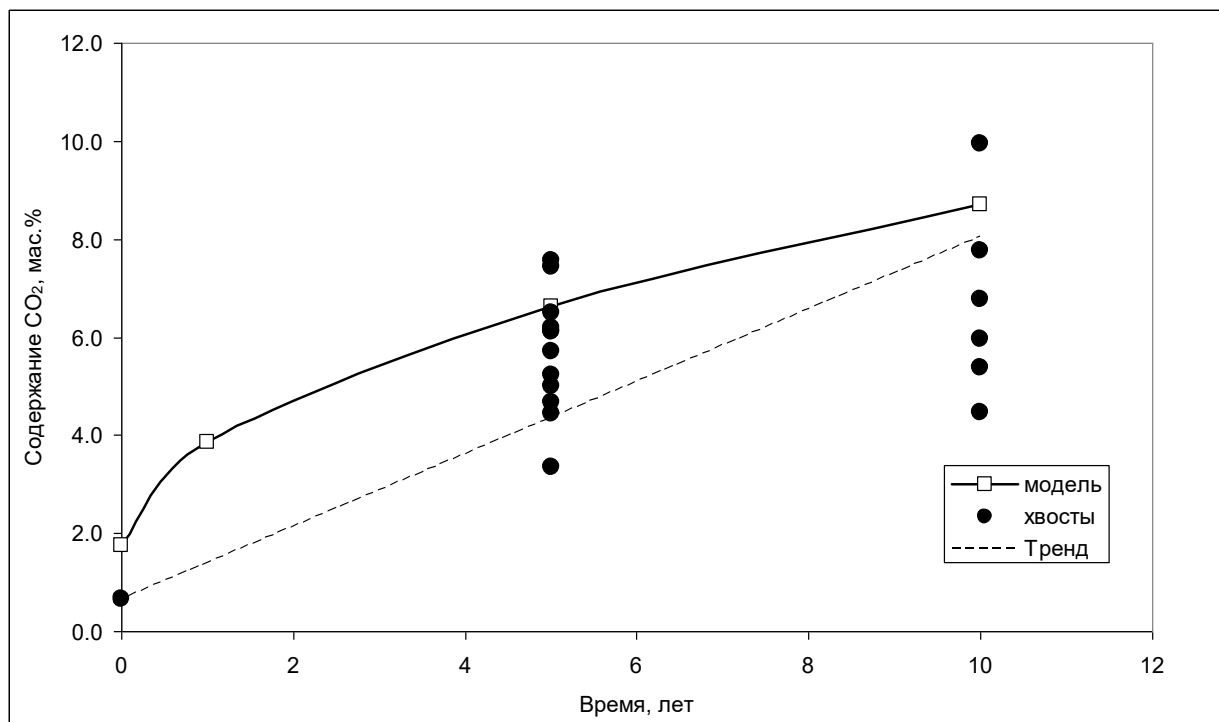


Рис. 3. Расчет модели поглощения CO_2 хвостами Ломоносовского ГОК в сопоставлении с природными данными

Предложена гипотеза о влиянии состава воды пруда-отстойника на характер поглощения углекислого газа. Для этого проведен анализ воды, отобранной из пруда-отстойника, и определен состав водных вытяжек из образцов

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

кимберлита. Наибольшее отличие вод хвостохранилищ, где наблюдается поглощение – это относительно низкая минерализация. Для Ломоносовского ГОК она составляет 0.51-0.71 г/л, для Айхальского ГОК 2.5 г/л, для Удачинского 3.6-4.14 г/л. Для Мирнинского ГОК минерализация на порядок выше и составляет 28 г/л, также высокая минерализация характерна для Нюрбинского ГОК. В целом, можно отметить, что высокая общая минерализация приводит к увеличению растворимости карбонатов, а присутствие сульфат-иона может ингибировать их кристаллизацию [3]. Проверка данной гипотезы может быть проведена экспериментальным путем.

Рассчитаны два варианта баланса углекислого газа с использованием прогноза по добыче и сжиганию ископаемого топлива для компании АЛРОСА. Расчет «базовый», который базируется на наблюдаемых данных, показывает, что связывание углерода в форме CO₂ превосходит в 1.73 раза эмиссию за счет сжигания ископаемого топлива. Экспериментально подтверждена гипотеза об «углеродной нейтральности» (положительном углеродном балансе) продукции алмазно-бриллиантового комплекса АК «АЛРОСА» (ПАО). Расчет баланса на основе модельных расчетов, предполагающий активацию процессов карбонизации на Мирнинском и Нюрбинском ГОК, позволяет увеличить связывание CO₂. В этом случае поглощение углекислого газа хвостами будет превосходить эмиссию более чем в 2 раза.

Литература

1. Потенциал компенсации выбросов парниковых газов предприятий группы «АЛРОСА» за счет карбонизации отработанного кимберлита [Текст] / А. Ю. Масанов, М. А. Дубовичев, А. В. Толстов, П. С. Анисимова, К. В. Гаранин, А. В. Дорохов, В. Б. Барановская // Рациональное освоение недр. – 2021. – № 4. – С. 64–73.
2. Шваров Ю. В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows [Текст] / Ю. В. Шваров // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
3. The effect of dissolved sulphate on calcite precipitation kinetics and consequences for subsurface CO₂ storage [Text] / T. K. Flaathen, E. H. Oelkers, S. R. Gislason, P. Aagaard // Energy Procedia. – 2011. – № 4. – P. 5037–5043.

О ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАСТОВОГО ФЛЮИДА В ПРЕДЕЛАХ УЧАСТКА ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А.Ю. Крайнов¹, С.В. Пыльник²

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия,*

² *АО «ТомскНИПинефть», Россия, г. Томск*

При составлении проектной документации на разработку месторождений нефти и газа, а также при создании постоянно действующих геолого-технологических моделей, позволяющих осуществлять мониторинг разработки, широко используется инструмент трехмерного (3D) геологического и фильтрационного моделирования.

На основе обширной сейсмической, геологической, геофизической и промышленной информации строится цифровой двойник реального месторождения. Для проведения квалифицированного подсчета запасов углеводородов, а также прогнозирования уровней 3D модель рассматриваемого месторождения калибруется на исторические данные по добыче с точностью, определяемой государственными регламентными документами. Калибровка проводится путем согласования расчета дебита с ретроспективой на фактический период разработки месторождения, который, в частности, в Томской области на практике может достигать и 60 лет.

Фильтрация пластовых флюидов (углеводороды, вода, газ) в поровом пространстве горной породы описывается на основе уравнений 3-х фазной фильтрации Маскета-Мереса [1, 2].

Конфигурация углеводородной ловушки моделируется на основе данных по сейсморазведке. Такие характеристики горной породы как пористость, проницаемость, начальная нефть/газо насыщенность задаются на основе керновых исследований материалов пробуренных скважин. Совокупность всей информации позволяет при помощи методов геостатистики построить статичную геологическую модель.

Далее, статичная модель наполняется дополнительной информацией о закономерности взаимодействия фаз в поровом пространстве горной породы на основе экспериментально получаемых функций относительных фазовых проницаемостей на керне. Также важную роль играют закономерности фазовых превращений пластовых флюидов и их объёмно-вязкостные характеристики в зависимости от давления и температуры, получаемые при помощи лабораторных исследований пластовых флюидов. Добавление данных о перфорациях скважин и месячных отборах пластовых флюидов переводит статичную геологическую модель в динамическую фильтрационную модель месторождения.

На сегодняшний день для решения описанного класса задач подземной гидродинамики существует довольно широкий ряд прикладных программных пакетов. В сложившейся макроэкономической ситуации государственной комиссией по запасам взят тренд на импортозамещение. К регулярно используемым прикладным пакетам можно отнести такое ПО как tNavigator компании RFD, так и ПК PH-КИМ компании ПАО Роснефть (корпоративный симулятор).

Де факто решение задач, связанных с прогнозированием фильтрации пластовых флюидов в пористых средах горных пород использует подходы, которые могут успешно применяться при описании фильтрации любых флюидов, в том числе и не углеводородных. К таким могут быть отнесены, например, жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Параметры не углеводородных флюидов подчиняются тем же уравнениям фильтрации, имеют объёмно-вязкостные характеристики, зависящие от давления. Отличие заключается лишь в типах ловушек: в то время как для углеводородов требуются антиклиналы (пластово-сводовые залежи), т.к. углеводороды характеризуются удельными весами меньшими единицы, то для радиоактивных отходов необходимы ловушки в виде котловин.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таким образом, существующий набор прикладных программных комплексов и подходов к моделированию фильтрации флюидов в пористых средах могут успешно применяться для решения задач захоронения жидких радиоактивных отходов: закачка агентов в пласт, мониторинг зоны захоронения на предмет исключения утечки агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания FSWM-2020-0036.

Литература

1. Кудинов В. И. Основы нефтегазопромыслового дела / В. И. Кудинов. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований; Удмуртский госуниверситет. 2004. – 720 с.
2. Совершенствование разработки нефтяных месторождений на завершающей стадии/Н.Н. Лисовский, М.М. Иванова, В.Ф. Базив, В.М. Малюгин // Нефтяное хозяйство. – 2008. - № 3. – С. 22-24.

ВЫЯВЛЕНИЕ И МОНИТОРИНГ АКТИВНЫХ ТЕКТОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ЕСТЕСТВЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛИ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ МЕСТ ПОДЗЕМНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ПРОГНОЗА ОПАСНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Малышков С. Ю., Гордеев В. Ф., Поливач В. И.

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Россия, г. Москва

Метод естественного импульсного электромагнитного поля Земли (ЕИЭМПЗ) позволяет локализовать все нарушения сплошности горных пород в условиях их естественного залегания, в том числе разломы, разрывные нарушения, зоны трещиноватости, карсты, талики, прочие неоднородности и контролировать их динамику с целью прогноза опасности для строительных объектов. Применяемые радиоволновые методы основаны на явлении электромагнитной эмиссии – способности диэлектрических материалов излучать электромагнитные сигналы при воздействии на них [1]. Электромагнитная эмиссия возникает в процессе образования и релаксации зарядов на плоскостях трещин при изменении напряженного состояния массива горных пород. Они возникают как при изменении сплошности материалов-диэлектриков, так и при разрыве, заполненных электролитом капилляров. В горных породах источниками естественных электромагнитных полей являются неоднородности структуры грунтов, разнонапряженные структуры, трещины и микротрещины. В результате механоэлектрических преобразований под действием деформационных волн из нижней мантии, приливных сил, микросейсмических колебаний, ветровой и техногенной нагрузки на этих источниках возникают импульсные электромагнитные поля, которые и создают естественный электромагнитный фон литосферного происхождения. Наблюдения за процессом электромагнитного излучения позволяет контролировать напряженно-деформированное состояние горного массива. Многолетние измерения в различных регионах показали, что ЕИЭМПЗ литосферного происхождения имеет ярко выраженный устойчивый суточный и сезонный ход. Это объясняется тем, что деформационные волны в земной коре связаны с неравномерным вращением Земли вокруг своей оси и вокруг Солнца [2]. Суточные хода, зависят от календарной даты, географических координат местности, ее геофизических особенностей [3]. Импульсные электромагнитные поля могут меняться как при изменении состояния грунтов, так при изменении воздействия на источники полей. Например, типичные суточные хода могут нарушаться в случаях изменения ритмичного движения земной коры в результате объединения ее отдельных блоков в консолидированную область при подготовке землетрясений или при изменении напряженно-деформированного состояния грунтов. Таким образом, метод регистрации ЕИЭМПЗ является универсальным инструментом для геофизической разведки, мониторинга геодинамической активности земной коры и научных исследований в области наук о Земле.

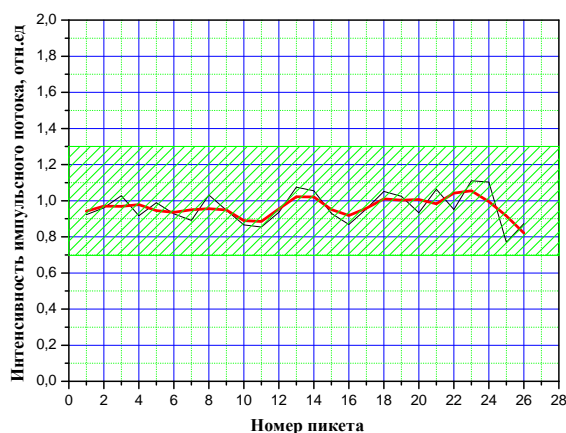


Рис. 1 Пространственные вариации электромагнитных шумов в местах отсутствия нарушений сплошности земной коры

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Регистрация параметров ЕИЭМПЗ производится многоканальными геофизическими регистраторами [4]. Методически выделение пространственных аномалий ЕИЭМПЗ проводилось путем сравнения данных, зарегистрированных на каждом пикете измерений с данными вариационной станции.

На рис.1 представлены пространственные вариации ЕИЭМПЗ в местах отсутствия тектонических нарушений и экзогенной геодинамики земной коры. Значения невозмущенного поля соответствует 1. На этом и следующих графиках тонкой линией приведены данные фактических измерений, жирной кривой результат их сглаживания скользящим окном по 3 точки. Хотя в целом исследуемая территория имеет сложную тектоническую структуру, аномалии электромагнитных шумов на этом участке не превышают 20 % относительно фоновых.

На рис.2 представлены пространственные вариации ЕИЭМПЗ при пересечении зоны трещиноватости на пикетах 17-20 профиля. Значения невозмущенного поля соответствует 1. На этом графике аномальные значения шумов в 1,6 раз превышают фоновые значения. Наличие трещиноватых пород на этом участке позднее было подтверждено результатами бурения.

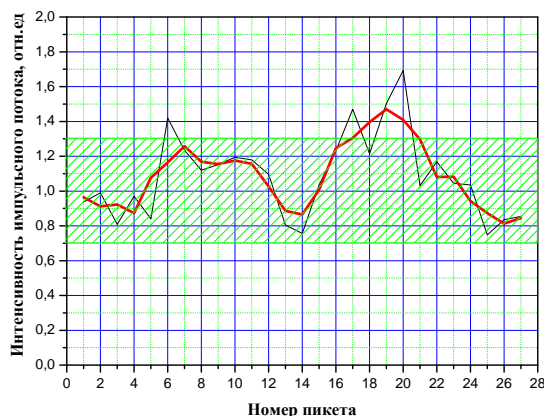


Рис. 2. Пространственные вариации электромагнитных шумов в местах отсутствия нарушений сплошности земной коры

Возможность применения метода ЕИЭМПЗ для мониторинга динамики изменения напряженно-деформированного состояния грунтов подтверждена успешно действующими системами прогноза опасных геологических процессов на магистральных газопроводах [2]. Пример прогноза срыва блока горных пород двумя регистраторами, находящимися в районе активизации оползня за 5 суток до геодинамического события приведен на Рис. 3. На этом графике значения невозмущенного поля соответствует 0. Время подвижки оползня зарегистрировано датчиком деформации на трубе газопровода попавшей в зону экзогенного проявления.

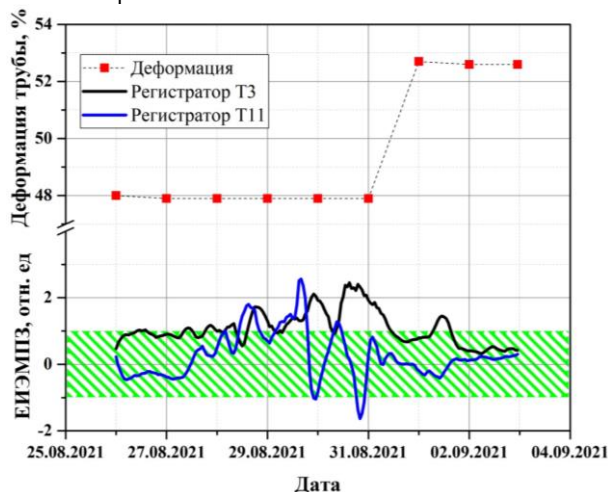


Рис. 3 Пример прогноза активизации оползня

Таким образом, метод естественных импульсных электромагнитных полей земли может применяться как при выборе мест для строительства инженерных сооружений, так и для обоснования мест подземной изоляции радиоактивных отходов и прогноза опасных геологических процессов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Литература

1. Electromagnetic Fields: Principles, Engineering Applications and Biophysical Effects. Editors: Jon M. Phillips, 2012 Nova Science Publishers. (Chapter 1, Earth's Natural Electromagnetic Noises in a Very-Low Frequency Band).
2. The Earth's Core: Structure, Properties and Dynamics. Editors: Jon M. Phillips, 2012 Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 978-1-61324-584-2 (Chapter 6 Eccentric Motion of the Earth's Core and Lithosphere: Origin of Deformation Waves and their Practical Application).
3. Малышков Ю.П., Малышков С.Ю. Периодические вариации геофизических полей и сейсмичности, их возможная связь с движением ядра земли. // Геология и геофизика 2009. №2, с. 152-172.
4. Шталин С.Г. и др. Регистратор импульсных электромагнитных полей для мониторинга геодинамических процессов и геофизической разведки// Датчики и системы. 2012. №4, с32-37.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ПАО «НОВОСИБИРСКИЙ ЗАВОД ХИМИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ»

Машкова Д.М., Шварцева О.С.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

В данной работе объектом исследования является хвостохранилище низкорadioактивных отходов ПАО «Новосибирский завод химических концентратов» и прилегающая территория. Хвостохранилище ПАО «НЗХК» – действующий пункт длительного хранения низкорadioактивных отходов. Пульпа, содержащая жидкие низкоактивные отходы, поступает по трубопроводу в чашу второй секции хвостохранилища (рис.). Чаша перегородена дамбой фильтрационного типа, сложенной из местных грунтов, содержащих шламы урановой руды. На протяжении всего времени функционирования хвостохранилища, воды просачиваются через борта и днище чаши, обогащаясь при этом радионуклидами, после чего попадают в подземные и поверхностные водотоки, что может привести к загрязнению окружающей среды [1].

Оценка механизмов переноса радиоактивных элементов имеет значимость для разработки мероприятий по снижению интенсивности их миграции и улучшению радиоэкологической обстановки путём создания искусственных геохимических барьеров.

В течение 2020-2023 гг. в рамках исследования было изучено 6 точек поверхностных водотоков и 3 точки подземных вод из скважин глубиной 7-9м. Точки пробоотбора расположены на различном расстоянии от чаши хвостохранилища (рис.). Воды отбирались в пластиковые бутылки одноразового использования объёмом 1л. Для отбора воды из скважин применялись погружные насосы, скважины предварительно прокачивались в течение 2 часов. Воды фильтровались через фильтры 2мкм, далее разливались в 20мл пробирки и сразу консервировали азотной кислотой марки ЧДА до pH 2. На точках отбора измерялись быстрореагирующие показатели: температура, Eh, pH, электропроводность с помощью портативного pH, Eh, T-метра и портативного кондуктометра фирмы HANNA INSTRUMENTS.

Концентрации карбонат-иона, гидрокарбонат-иона и хлорид-иона определялись с применением титриметрического метода, концентрации сульфат-иона исследовались турбидиметрическим методом [2]. Концентрации катионов и микрокомпонентный состав вод определялся с применением метода ICP AES. Анализ содержания урана в водах производился методом ICP MS. Все аналитические работы проводились в аналитическом центре ИГМ СО РАН.

Гидрогеохимические расчёты проводились в программном комплексе «НCh» [3] при 25°С и общем давлении

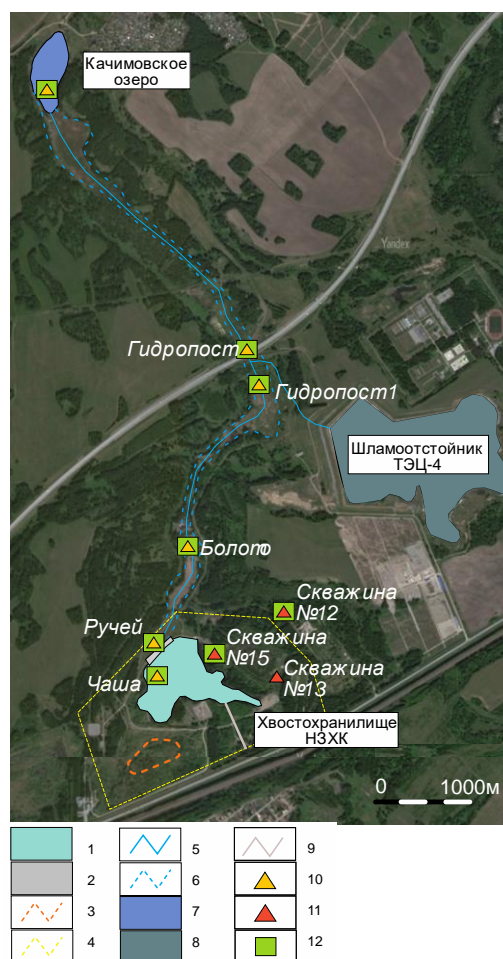


Рис. Схема пробоотбора на территории хвостохранилища ПАО «НЗХК». 1 – вторая секция; 2 – дамба; 3 – законсервированная первая секция; 4 – границы хвостового хозяйства; 5 – ручьи; 6 – заболоченная пойма Пашенского лога; 7 – Качимовский пруд; 8 – шламоотстойник ТЭЦ-4; 9 – пульпопровод; 10 – расположение точек поверхностного пробоотбора вод; 11 – расположение точек отбора подземных вод; 12 – точки отбора отложений (на основе снимка Yandex – карты)

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

16 с применением алгоритма минимизации свободной энергии. Моделировалась гетерогенная 23-компонентная система: H – O – Ca – Na – Si – Al – Fe – Mg – K – S – N – C – F – U – As – B – Ba – Cu – Li – Ni – Sr – Zn – Cl. Растворённые и твёрдые фазы урана были включены в модель с использованием базы данных Unitherm, а также литературных данных. Для физико-химического моделирования перераспределения урана в системе применялись концентрации элементов, полученные по результатам химического анализа составов поверхностных и подземных вод.

Воды природно-техногенной системы хвостохранилища ПАО «НЗХК» характеризуются нейтральными pH от 6,8 до 7,5 и значениями Eh от слабо окислительных до слабо восстановительных (от -0,004 до 0,2 V). В наиболее загрязнённых поверхностных водах уран преимущественно мигрирует с карбонатными комплексами и в меньшей степени с гидроксокомплексами (табл.). По удалению от второй секции хвостохранилища меняется соотношение концентраций растворённого и осадённого урана. В пробе *чаша* 70 % урана выпадает в осадок в виде оксида CaUO₄. Оставшиеся 30 % урана находятся в воде в виде комплексных соединений с кальцием и карбонат-ионом. Далее воды, фильтруясь через дамбу (проба *ручей*), насыщаются гидрокарбонат-ионом, что приводит к образованию комплексных соединений – ди- и трикарбонатуранила, и полному переходу урана в раствор. В пробе *болото* повышается значение pH до значений 7,4 за счёт увеличения доли атмосферных осадков в общем стоке поверхностных вод, в результате чего уран образует оксид CaUO₄ и его концентрация в растворе сокращается (60 % от общего содержания). В пробе *гидропост* 80 % урана выпадает в осадок в виде уранофана, образующегося за счёт высокого содержания кремния в растворе. В водах *Качимовского озера* весь уран находится в растворе в виде карбонат-уранильных комплексов.

Таблица

Результаты физико-химического моделирования перераспределения форм нахождения урана в программе HCh, мг/л

| | Поверхностные воды | | | | | Грунтовые воды | |
|--|--------------------|------------|------------|-------------|-------------------|----------------|--------------|
| | Чаша | Ручей | Болото | Гидропост | Качимовское озеро | Скважина №15 | Скважина №12 |
| pH | 7,2 | 6,8 | 7,4 | 7,2 | 7,3 | 7,3 | 7,5 |
| Eh, V | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,05 | -4 |
| Формы миграции | | | | | | | |
| Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ | 2,2 | 5,2 | 3,5 | 0,02 | - | - | - |
| CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻ | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,0004 | 0,2 | 0,05 | 0,001 |
| UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 0,006 | 0,1 | 0,05 | 0,0008 |
| UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,0002 | 0,07 | 0,2 | 0,0004 |
| U ₂ O ₄ CO ₃ (OH) ₃ ⁻ | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,008 | 0,001 | - | - |
| UO ₂ (OH) ₃ ⁻ | 0,002 | 0,0006 | 0,001 | 0,003 | 0,0007 | - | - |
| Общее содержание подвижного урана | 2,4 | 5,4 | 3,7 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,002 |
| Формы осаждения | | | | | | | |
| b-UO _{2.25} | - | - | - | - | - | 2,8 | - |
| CaUO ₄ (кр) | 6,4 | - | 2,1 | - | - | - | - |
| Уранофан Ca(UO ₂) ₂ [HSiO ₄] ₂ × 5H ₂ O | - | - | - | 0,2 | - | - | - |
| Общее содержание урана в осадке | 6,4 | 0 | 2,1 | 0,4 | 0 | 3,1 | 0,001 |

Миграционная способность урана напрямую зависит от значения Eh. Для поверхностных вод характерна более окислительная обстановка, способствующая образованию карбонатных комплексов с шестивалентным ураном, и в конечном итоге к миграции урана; для подземных вод характерна более восстановительная обстановка, при которой разрушаются уранил-карбонатные комплексы, и уран переходит в четырёхвалентное состояние с образованием труднорастворимых соединений [4]. Так, в наиболее загрязнённой *скважине №15* только 9% урана мигрирует с водным потоком в виде UO₂(CO₃)₃⁴⁻. В осадке большая часть урана будет находиться в виде оксида b- UO_{2.25}.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФ 23-27-00362.

Литература

1. Гаськова, О. Л. Геохимический состав природных вод в районе расположения пункта хранения низкоактивных радиоактивных отходов [Текст] / О. Л. Гаськова, А. Е. Богуславский, Т. Г. Сиротенко // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38. – № 5. – С. 1–11.
2. Муравьёв, А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами [Текст] / А. Г. Муравьёв. – СПб.: «Крисмас+», 2009. – 137 с.
3. Shvarov, Y. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows [Text] / Y. V. Shvarov // Geochemistry International. – 2008. – V. 46. – № 8. – P. 834–880.
4. Лисицин, А. К. Гидрогеохимия рудообразования / А. К. Лисицин. – М.: Недра, 1975. – 248 с.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ВЛИЯНИЕ ЭМИССИИ CO₂ НА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ (НА ПРИМЕРЕ ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА)

Никитенко О.А.^{1,2}

¹Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск, Россия

²Геологический институт РАН, г. Москва, Россия

Грязевые вулканы – это природные флюидодинамические системы, в которых по разломным зонам в осадочных бассейнах происходит фокусирующая разгрузка подземных флюидов, состоящих из переработанных осадочных пород, воды и газа. В составе грязевулканических газов большинства грязевых вулканов Земли преобладает метан, где его содержание может достигать 80–90 об. % [1]. В меньших концентрациях в составе газовых выбросов грязевых вулканов присутствует углекислый газ – для большинства вулканов его содержание редко превышает 10 об. %. Однако для некоторых вулканов CO₂ может выступать доминирующим компонентом в составе газов с содержанием не менее 90 об. %. Таким образом, существует довольно редкий тип углекислотных грязевых вулканов, геохимические исследования которых позволяют в естественной природной среде изучать процессы взаимодействия в системе «вода-порода-углекислый газ» и использовать полученные результаты в области развития технологий геологического хранения углекислого газа.

В 2015 г. сотрудниками ИМГиГ ДВО РАН на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин), был проведен гидрогеохимический мониторинг [2]. Исследования позволили оценить интенсивность и причины изменчивости геохимических показателей грязевулканических вод во времени и пространстве (в разных грифонах вулкана). Для подтверждения полученных результатов и увеличения объема выборки гидрогеохимических данных исследования были продолжены в 2016 г. Режимные наблюдения на вулкане проводились с мая по сентябрь с периодичностью отбора проб через две недели на протяжении двух лет. Отбор проб водогрязевой смеси каждый раз производился из пяти постоянно выбранных (системных) грифонов вулкана (рис. 1). Кроме того, для расширения площади опробования и повышения представительности выборки гидрогеохимических данных отбирались пробы из других (несистемных) грифонов вулкана. Всего при проведении мониторинга в 2015 г. было опробовано 13 грифонов, в 2016 г. – 14 грифонов. Опробованные грифоны по уровню активности подразделялись на три группы: с высокой, средней и низкой активностью. Активность грифонов оценивалась по количеству водогрязевой смеси и свободных газов, выделяемых из грифона за единицу времени. Для грифонов с высокой активностью регистрировалось бурное и частое выделение крупных пузырей газа и обильное излияние водогрязевой смеси; со средней активностью – выделение пузырей газа с меньшим диаметром, излияние водогрязевой смеси в гораздо меньших объемах; с низкой активностью – отсутствие выделений пузырей газа и водогрязевой смеси. В дополнение к визуальной оценке активности грифонов также выполнялись измерения дебитов свободных газов, выделяющихся из этих грифонов. Измерения дебитов грязевулканических газов проводились методом, основанным на вытеснении жидкости (воды), помещенной в емкость известного объема, потоком газового компонента в единицу времени. Грифоны с наиболее высокой активностью характеризовались максимальными дебитами свободных газов. По совокупности полученных сведений высокая активность была установлена для грифона 15-1, средняя активность – для грифонов 15-2, 15-3, 15-5, низкая активность – для грифона 15-4. Существенных колебаний уровней активности опробованных грифонов во времени не наблюдалось. Необходимо отметить, что в настоящей работе обсуждаются данные, полученные в период мониторинга 2015 г., тогда как результаты мониторинга 2016 г. используются для подтверждения установленных закономерностей.

Пробоподготовка и анализ химического состава грязевулканических вод проводился в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск). Перед проведением химико-аналитических исследований из отобранной водогрязевой смеси отделялась водная компонента с помощью центрифуги «Liston C 2203» (ООО «Листон», Россия). Затем для исследуемых вод определялись значения водородного показателя с использованием pH-метра «3110 ProfiLine» (WTW, Германия) и удельной электрической проводимости с помощью кондуктометра «Эксперт-002-2-6» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Концентрации Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻, Li⁺ определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе LC-20 Prominence с кондуктометрическим детектором (Shimadzu, Япония), концентрации HCO₃⁻ и CO₃⁻ измерялись титриметрическим методом. Для части проб грязевулканических вод были выполнены определения изотопного состава (δ¹⁸O, δD) методом инфракрасной лазерной спектроскопии в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» (г. Санкт-Петербург), а также измерены концентрации бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в Лаборатории аналитической химии Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток).

Результаты гидрогеохимического мониторинга показали, что все исследуемые грифоны вулкана разгружают на поверхность воды гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого типа, минерализация которых составляет преимущественно от 20 до 25 г/л. Химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана является относительно стабильным: диапазоны значений общей минерализации, а также концентраций компонентов химического состава стабильно сохранялись на всем протяжении исследований. При этом наиболее существенные изменения геохимических показателей грязевулканических вод отмечались только в периоды ливневых дождей, когда грязевулканические воды на поверхности разбавлялись водами атмосферных осадков (рис. 2). При подмешивании метеорных вод в грифоны вулкана наблюдалось снижение общей минерализации грязевулканических вод, а также согласованное уменьшение значений δ¹⁸O и δD. Показатель общей минерализации грязевулканических вод при их разбавлении мог снижаться более чем на 50 %. Идентификация случаев разбавления грязевулканических вод атмосферными осадками имеет важное значение на этапе интерпретации гидрогеохимических данных. При поступлении в грифоны вулкана метеорных вод происходит пропорциональное уменьшение концентраций всех компонентов ионно-солевого состава, что вызывает изменение корреляционных зависимостей изотопных и химических показателей, собственных исходным грязевулканическим водам. При разбавлении атмосферными осадками концентрации всех компонентов химического состава грязевулканических вод положительно коррелируют с показателем общей минерализации, а также между собой. Тогда как для грязевулканических вод, неразбавленных атмосферными осадками, указанные корреляционные зависимости отсутствуют. По этой причине

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

анализируемые пробы грязевулканических вод были разделены на две группы – неразбавленные и разбавленные атмосферными осадками. Такое разделение производилось по содержанию Cl⁻: к первой группе были отнесены образцы вод с концентрацией Cl⁻ более 4 г/л, вторая группа включала образцы вод, концентрация Cl⁻ в которых не превышала 4 г/л. Обоснованность разделения на две указанные группы подтверждается изотопными характеристиками исследуемых вод – в пробах, разбавленных атмосферными осадками, значения δ¹⁸O и δD являются наиболее низкими. Далее в работе при анализе корреляционных зависимостей используются исключительно пробы грязевулканических вод, которые не были разбавлены атмосферными осадками.

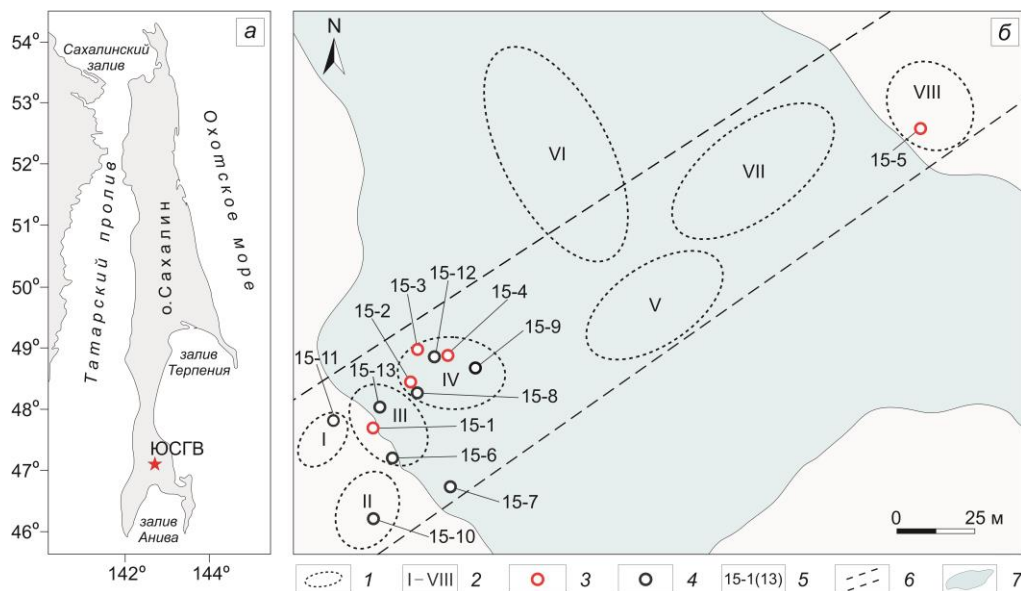


Рис. 1. Обзорная карта района исследования. (а) местоположение Южно-Сахалинского грязевого вулкана (ЮСГВ) на о. Сахалин; (б) карта-схема грязевого поля вулкана с указанием опробованных грифонов в период проведения мониторинга 2015 г.: 1 – области скопления грифонов (группы), 2 – номер группы грифонов, 3 – грифоны с системным опробованием, 4 – грифоны с несистемным опробованием, 5 – номер грифона, 6 – линии, ограничивающие зону распространения грифонов на вулкане; 7 – границы грязевого поля, образованные последним наиболее крупным (на момент отбора проб) извержением 2001 г.

Несмотря на близость пространственного расположения грифонов вулкана, которые находятся на расстоянии нескольких метров друг от друга, в химическом составе грязевулканических вод из разных грифонов были выявлены определенные различия. Было установлено, что обнаруженные различия коррелируют с уровнем активности грифонов: в водах более активных грифонов выше концентрации Na⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻. Например, содержание HCO₃⁻ в водах наиболее активного грифона (15-1) в среднем на 2,7 г/л выше, чем в водах грифона с самой низкой активностью (15-4). Аналогичное сопоставление концентрации Na⁺ и Mg²⁺ демонстрирует различия более чем на 700 и 110 мг/л соответственно. В то же время концентрация Cl⁻ примерно одинакова в водах всех грифонов вулкана и не зависит от их активности. Поскольку Cl⁻ является консервативным анионом и считается одним из показателей глубинности подземных вод [3], наблюдаемые вариации в химическом составе грязевулканических вод нельзя объяснить поступлением в грифоны подземных вод с более глубоких горизонтов. Описанные различия между водами активных и пассивных грифонов являются устойчивыми во времени и были выявлены не только по результатам мониторинга 2015 г., но и по данным, полученным в 2016 г.

Анализ корреляционных зависимостей между геохимическими параметрами грязевулканических вод показывает, что содержание Na⁺ в них четко коррелирует с концентрацией HCO₃⁻ (рис. 3а). Тогда как зависимость Na⁺ с содержанием Cl⁻ отсутствует (рис. 4а). Кроме того, высокая корреляционная связь HCO₃⁻ была выявлена также с концентрацией Mg²⁺ (рис. 3б), при отсутствии корреляции с Cl⁻ (рис. 4б). Установленные корреляционные зависимости показывают, что в водах с наиболее высоким содержанием HCO₃⁻ отмечаются наиболее высокие концентрации Na⁺ и Mg²⁺. На рисунках 3 и 4 наглядно показаны различия в содержании Na⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ в водах из грифонов с наиболее высокой и наиболее низкой активностью. Очевидно, что отсутствие зависимости между концентрациями Na⁺ и Cl⁻, а также между Mg²⁺ и Cl⁻ свидетельствует о дополнительном источнике поступления этих компонентов в грязевулканические воды, которые изначально являются седиментационными водами морского генезиса [4].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

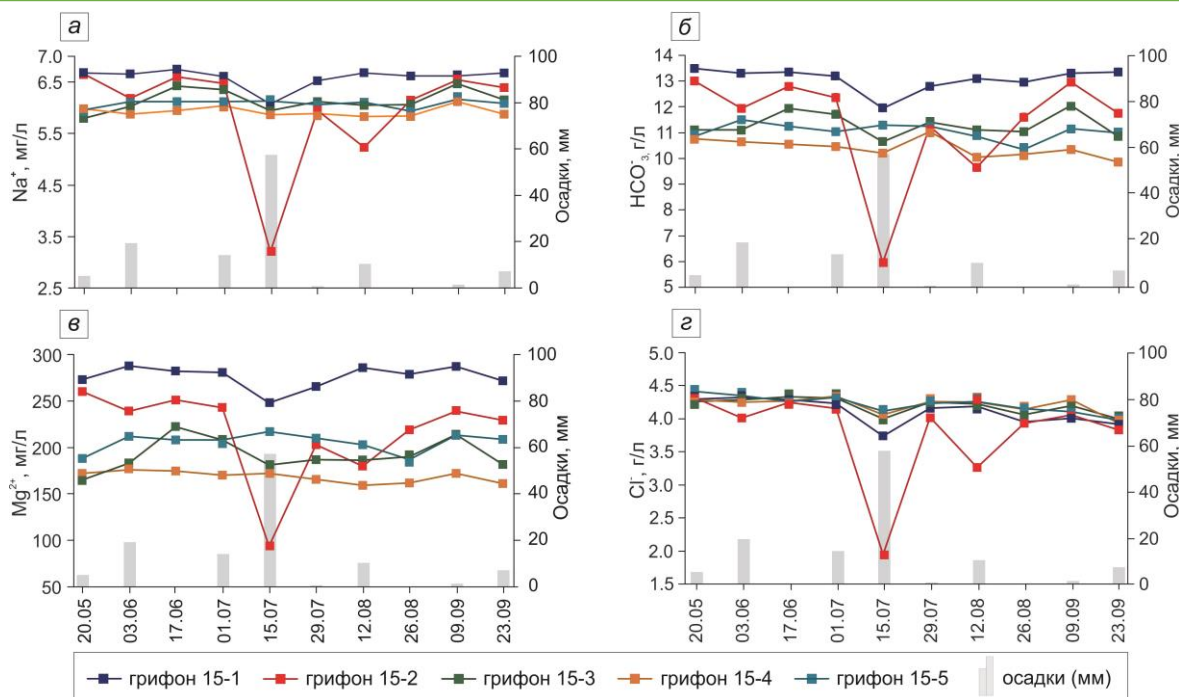


Рис. 2. Вариации компонентов химического состава вод из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по данным мониторинга 2015 г.) в сопоставлении с суммарным количеством выпавших осадков (в миллиметрах) за двое суток до отбора проб

Дополнительное поступление Na^+ и Mg^{2+} в грязевулканические воды может быть следствием постседиментационных преобразований, происходящих в системе «вода–порода–газ» в выводящих каналах вулкана. Известно, что немаловажная роль при процессах взаимодействия в системе «вода–порода–газ» отводится составу водорастворенных газов. Растворенный CO_2 , активно вступает в реакцию с водовмещающими породами, вызывая растворение, осаждение и преобразование минералов [5]. Экспериментальные исследования по изучению химизма растворенного в водах CO_2 , проводимые для оценки возможности захоронения углекислого газа в подземных пластах (в гидрогеологических структурах), показывают, что CO_2 способствует растворению карбонатных и алюмосиликатных водовмещающих пород [6–9]. По результатам этих исследований установлено, что повышение парциального давления CO_2 в геохимической системе приводит к понижению значений pH в водах, а также к повышению концентраций HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и ряда микрокомпонентов. Кроме того, другими экспериментальными исследованиями [10] было продемонстрировано, что растворение глинистых, силикатных и карбонатных пород водными растворами в присутствии CO_2 происходит с гораздо большей скоростью, чем в аналогичной системе без CO_2 .

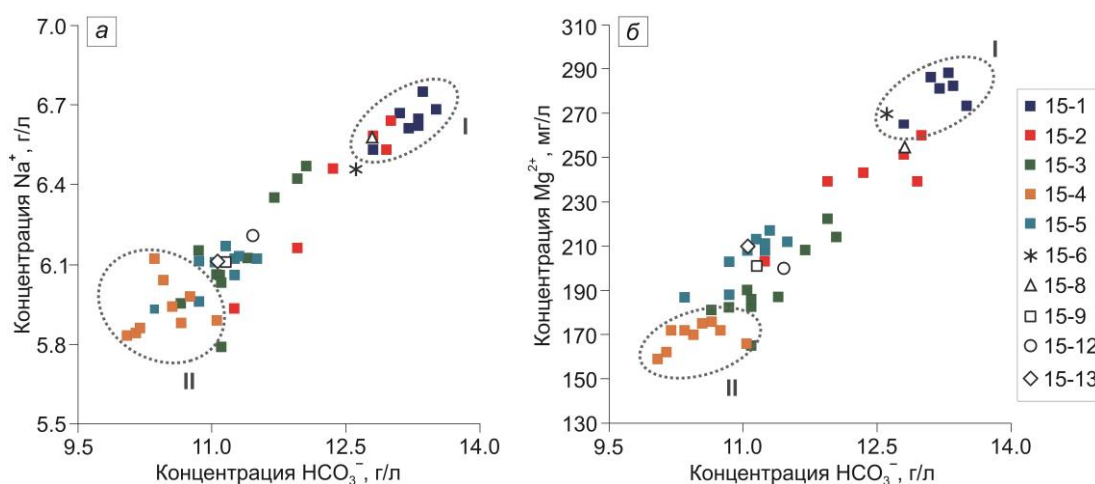


Рис. 3. Зависимость концентраций Na^+ и HCO_3^- (а), Mg^{2+} и HCO_3^- (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по данным мониторинга 2015 г.): 15-1–15-13 – опробованные грифоны; I – воды из грифона с высокой активностью, II – воды из грифона с низкой активностью

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

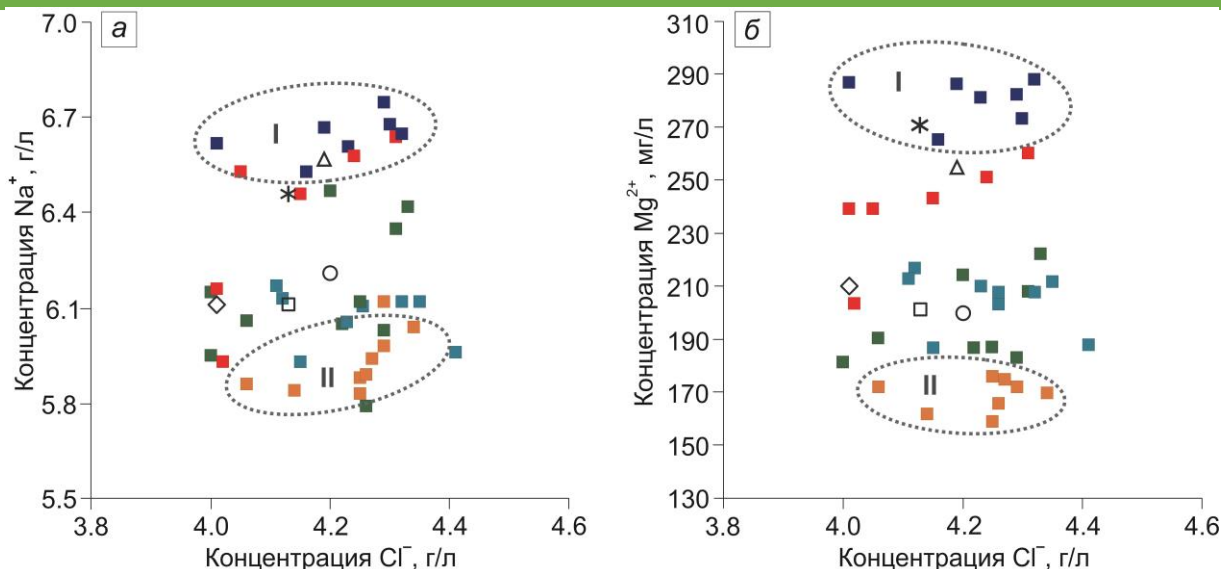


Рис. 4. Зависимость концентраций Na⁺ и Cl⁻ (а), Mg²⁺ и Cl⁻ (б) в водах из разных грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по данным мониторинга 2015 г.): I – воды из грифона с высокой активностью, II – воды из грифона с низкой активностью. Условные обозначения на рис. 3

Основным компонентом газовой фазы Южно-Сахалинского грязевого вулкана является CO₂, где его содержание составляет от 64 до 84 об. % [11]. Можно полагать, что растворенный CO₂ является причиной увеличения концентрации HCO₃⁻ в грязевулканических водах, а также способствует более интенсивному гидролизу вмещающих пород, что приводит к поступлению дополнительного Na⁺ и Mg²⁺ в водный раствор. При этом концентрация Cl⁻ в грязевулканических водах остается постоянной. Соответственно, значения отношений HCO₃⁻/Cl⁻, Na/Cl и Mg/Cl при увеличении активности грифонов вулкана (т.е. при повышении эмиссии грязевулканических газов, содержащих CO₂) будут возрастать. Выявленные закономерности позволяют говорить не только о возможности разработки геохимических индикаторов грязевулканической активности, которые найдут свое применение для прогноза извержений грязевых вулканов, но и использовании полученных данных при оценке и контроле захоронения CO₂ в подземных коллекторах.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-47-00035.

Литература

1. Ершов В.В. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемыми грязевыми вулканами из разных регионов мира [Текст] / В.В. Ершов, Д.Д. Бондаренко // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. – 2020. – № 3. – С. 23-35.
2. Никитенко О.А. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности [Текст] / О.А. Никитенко, В.В. Ершов, Б.В. Левин // Доклады Академии наук. – 2017. – № 5. – Т. 477. – С. 586–589.
3. Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов [Текст] / С.И. Смирнов. – М.: Недра, 1974. – 264 с.
4. Ершов В.В. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) [Текст] / В.В. Ершов, О.А. Никитенко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. – 2017. – № 4-1. – С. 110–120.
5. Kharaka Y.K. Treatise on Geochemistry. Chapter 7.14. Deep Fluids in Sedimentary Basins [Text] / Y.K. Kharaka, J.S. Hanor. – Oxford: Elsevier Ltd., 2014. – P. 471–515.
6. Gaus I. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks [Text] / I. Gaus // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2010. – V. 4. – P. 73–89.
7. Behavior of rare earth elements in an aquifer perturbed by CO₂ injection: Environmental implications [Text] / J. Rillard, O. Pourret, P. Censi, C. Inguaggiato, P. Zuddas, P. Toulhoat, P. Gombert, L. Brusca // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 687. – P. 978–990.
8. Gupta, P.K. Leakage of CO₂ from geological storage and its impacts on fresh soil–water systems: a review [Text] / P.K. Gupta, B. Yadav // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – P. 12995–13018.
9. Gholami R. Leakage risk assessment of a CO₂ storage site: A review [Text] / R. Gholami, A. Raza, S. Iglauer // Earth-Science Reviews. – 2021. – V. 223. – 103849.
10. Experimental Study of CO₂-saturated Water – Illite/Kaolinite/Montmorillonite System at 70–80 °C, 100–105 Bar [Text] / E. Sendula, M. Páles, B.P. Szabó, B. Udvardi, I. Kovács, P. Kónya, A. Freiler, A. Besnyí, C. Király, E. Székely, C. Szabó, G. Falus // Energy Procedia. – 2017. – V. 114. – P. 4934–4947.
11. Ершов В.В. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью [Текст] / В.В. Ершов, Р.Б. Шакиров, А.И. Обжиров // Доклады Академии наук. – 2011. – № 2. – Т. 440. – С. 256–261.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

КОНЦЕПЦИЯ ОЦЕНКИ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ РОССИИ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ ССС

Новиков Д.А.^{1,2}, Фомина Я.В.^{1,2}, Юрчик И.И.^{1,2}, Никитенков А.Н.^{1,3}, Деркачев А.С.^{1,2},

Черных А.В.^{1,2}, Дульцев Ф.Ф.^{1,2}, Максимова А.А.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одной из наиболее перспективных технологий по снижению выбросов парниковых газов в атмосферу является реализация проектов размещения CO₂ (carbon capture and storage – CCS). Регулярный мониторинг содержания CO₂ проводится с конца девятнадцатого века, первые достоверные доиндустриальные оценки составляли 290 ppm, сейчас эта цифра используется в качестве точки отсчета показателей загрязнения атмосферы. Выбросы парниковых газов в настоящее время находятся на самом высоком уровне в истории человечества [1]. По данным Всемирной метеорологической организации концентрация CO₂ в атмосфере Земли в 2020 г. составила 413,2 ppm. Среди крупнейших стран-эмитентов CO₂ Россия находится на четвертом месте (4,6%), после Китая (30,7%), США (13,8%) и Индии (7,1%) [2].

В 2019 году примерно 34% выбросов CO₂ в Мире пришлось на энергетический сектор, 24% - на промышленный, 22% – на сельскохозяйственный, 15% – на автомобильные выбросы и 6 % – на строительный сектор [1]. Действующие проекты в России в настоящее время отсутствуют, однако существуют благоприятные предпосылки для размещения больших объемов углекислого газа. Роснедра уже выдала лицензии на геологическое изучение участков недр в Ярославской, Вологодской, Тюменской, Самарской, Тверской, Рязанской областях и других регионах России. Наиболее перспективными для этих целей общепризнаны в мировой практике существующие подземные хранилища газа (ПХГ) и в значительной мере выработанные месторождения углеводородов. Для подземного размещения углекислого газа так же могут быть выбраны глубоководные водоносные горизонты, не используемые для питьевого и хозяйственного водоснабжения, и искусственно-созданные объекты в соляных, глинистых, угольных, базальтовых и других слабопроницаемых отложениях. Высокая степень изученности и экономической рентабельности делает привлекательными объектами для размещения углекислого газа выработанные углеводородные залежи и угольные пласты. В первом случае CO₂ может быть использован для поддержания пластового давления и интенсификации добычи остаточных запасов углеводородов.

В настоящее время накоплен достаточно большой мировой опыт в области размещения углекислого газа. Успешные действующие и уже завершённые проекты CCS реализованы во многих странах, так, например, самый первый коммерческий проект по размещению углекислого газа в мире был осуществлен в Норвегии. В рамках проекта Слейпнер производилась закачка CO₂ в глубоководный водоносный горизонт в Северном море (1996-2015 год). Кроме того, подобные подходы реализованы в проектах Снохвит в Норвегии, Баундери Дам, Зама в Канаде, Кетцин в Германии, Цитронелле, Декатор, Секарб Кранфилд, Маунтанир и Фрио Брине в США, Ордос в Китае и др. Начало самому крупному проекту с целью увеличения нефтеотдачи пласта - Вейберн в Канаде, было положено в 2000 году. В Нидерландах осуществлено размещение двуокиси углерода на газовых месторождениях K12-B и P18-4 (2004, 2015 год). В проекте Ин Салах в Алжире (2004-2011 года) из природного газового месторождения в пустыне отделяют попутный углекислый газ и закачивают его в коллектор с целью поддержания пластового давления и интенсификации. Закачка углекислого газа в угольные пласты с целью обогащения метаном произведена в бассейне Сан-Хуан в Нью-Мексико.

Оценка перспективности крупных геологических структур (надпорядковый и первый порядок) для реализации проектов CCS должна в первую очередь производиться с точки зрения детальности прогноза. Самый общий уровень прогноза – **региональный**, он позволяет оценить их территорию как благоприятную или неблагоприятную. Он включает в себя оценку геологического строения, структурно-тектонических условий, уточнения литологических, гидрогеологических, геотермических особенностей и природоохранных ограничений. Следующий уровень оценки перспектив – **зональный**. Позволяет закартировать перспективные водоносные горизонты для целей реализации проектов CCS в плане и в геологическом разрезе. На этом этапе выполняется экспертная оценка объемов возможной утилизации CO₂ в перспективных горизонтах. **При локальном уровне прогноза** с учетом действующих лицензионных соглашений на разные виды полезных ископаемых выполняется обоснование конкретных объектов для проектирования полигонов под закачку CO₂. Оконтуриваются локальные поднятия в структурном плане, в их пределах оцениваются водоносные и водоупорные горизонты, литолого-минералогические особенности, их приемистость, термобарические условия, фильтрационно-емкостные свойства, гидрогеохимические особенности. Моделируются гидрогеохимические процессы в системе вода-порода-углекислый газ для оценки геохимических последствий сопровождающих его размещение в коллекторе, включая расчеты предельного насыщения пластовых флюидов CO₂ и т.д.

При **региональном прогнозе** перспектив территории для закачки углекислого газа наиболее значимыми являются четыре группы критериев (рис. 1) [3] В первую входят **общегидрогеологические**. Под которыми понимаются: 1) Типы гидрогеологических структур. Наличие крупных гидрогеологических (артезианских) бассейнов, приуроченных к платформенным областям, в редких случаях краевым прогибам, межгорным и предгорным впадинам. 2) Степень гидрогеологической закрытости недр. Наличие в пределах оцениваемых областей зон затрудненного и застойного водообмена, наиболее благоприятными из которых являются последние. 3) Потенциальные объекты для целей размещения CO₂. Наличие регионально выдержанных водоносных и водоупорных горизонтов, не содержащих в себе подземные воды, используемые для народно-хозяйственного и промышленного обеспечения. В группе **тектонических** критериев выполняется анализ: 1) Структурно-тектонического районирования. Наличие крупных отрицательных тектонических элементов в пределах платформенных областей и достаточная удаленность от щитов, горно-складчатых областей. 2) Неотектонических движений. Отсутствие активных тектонических зон и крупных региональных дизъюнктивных нарушений, по которым осуществляется разгрузка водоносных горизонтов. 3) Сейсмических событий. Отсутствие природных и наведённых (вызванных) землетрясений. Третья группа критериев основана на результатах **нефтегазогеологического** районирования. Наличие территорий с промышленными залежами нефти и особенно газа

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

свидетельствует о наличии надежных регионально выдержанных водоупорных толщ и высокоемких коллекторов. Как правило, высокоперспективные с нефтегазогеологической точки зрения области характеризуются большим фондом выявленных локальных структур, подтвержденных бурением и геофизическими исследованиями. В заключительную четвертую группу объединяются *природоохранные* критерии, к которым относятся особо охраняемые территории и районы с ограниченной хозяйственной деятельностью. Необходимо, чтобы потенциальные объекты утилизации были расположены вне населенных пунктов, национальных парков и заповедников, санитарно-курортных зон, мест досуга и отдыха населения.

С учетом рассмотренного выше комплекса критериев была впервые составлена карта перспектив реализации проектов CCS на территории Российской Федерации по критериям регионального уровня масштаба 1: 2500 000 в виде проекта ArcGis. В пределах Восточно-Европейского гидрогеологического региона артезианскими бассейнами с наибольшими перспективами являются: Азово-Кубанский, Восточно-Предкавказский, Ергенинский, Восточно-Донецкий, Камско-Вятский и Эмбенский (рис. 2). Печорский артезианский бассейн, расположенный в пределах Печора-Баренцевоморской платформенной плиты также относится к высокоперспективным. В Западно-Сибирском регионе – Тазовско-Пурский и Иртыш-Обской артезианские бассейны. В арктическом секторе Восточно-Сибирского гидрогеологического региона наибольшие перспективы следует связывать с Пясино-Енисейским и Балахнинским артезианскими бассейнами. Южнее выделяются наиболее перспективные Путоранский, Нижнетунгусский, Катангский и Приангарский артезианские бассейны.

Из-за тектонического положения, гидрогеологических особенностей и природоохранных ограничений в Восточно-Европейском регионе меньшими перспективами обладают: Калининградский, Прибалтийский, Северо-Каспийский и Сыртовский артезианские бассейны. На востоке России – Восточно-Енисейский, Камо-Вельминский, Мурский, Канский, Иркутский, Средне- и Верхне-Оленекский, Верхне-Вилуйский, Лено-Вилуйский, Лено-Алданский и другие артезианские бассейны.

Земли со средними перспективами закартированы, в пределах Восточно-Европейского гидрогеологического региона: Северо-Двинский, Волго-Сурский, Приволжско-Хоперский артезианские бассейны; в Восточно-Сибирском гидрогеологическом регионе: Верхнеолёнский, Верхнетунгусский, Среднекотуйский, Попигаевский, Верхнекотуйский, Усть-Ленский, на востоке России в пределах Сахалинского артезианского бассейна. Также средними перспективами могут обладать ряд межгорных артезианских бассейнов, такие как: Момский, Колгуевский, Восточно-Новосибирский, входящие в состав гидрогеологических складчатых областей.

Остальная территория, характеризующаяся активной тектоникой, сейсмическими событиями отнесены к землям с низкими перспективами для реализации проектов CCS и бесперспективным.

На **зональном уровне** количество анализируемых параметров существенно возрастает до 8 групп, включающих в себя 33 критерия (рис. 1). Помимо приведенных выше групп в структуру оценки добавляются геотермические, гидродинамические и ресурсные критерии [4]. В нашей системе оценки **локальный уровень** прогноза к настоящему времени объединяет 66 критериев в 8 группах, что будет уточняться при оценочных работах геологических структур и разработке на этой основе авторских методических указаний.

Таким образом, авторами была разработана система равноуровневой оценки геологических структур, которая была успешно апробирована при создании карты перспектив размещения углекислого газа по критериям регионального уровня на территории Российской Федерации, а на зональном уровне – при выявлении перспективных структур в пределах Московского артезианского бассейна, осадочных бассейнов Сибири и южной части острова Сахалин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014 и Новосибирского государственного университета по программе Приоритет-2030.

Литература

1. Shukla P.R., Skea J., Reisinger A., Slade R.B., Fradera R., Pathak M., Khourdajie A.A., Belkacemi M., van Diemen R., Hasija A., Lisboa G., Luz S., Malley J., McCollum D., Some S., Vyas P. Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – IPCC: Cambridge University Press, 2022. – 1991 p.
2. BP Statistical Review of World Energy // 70th edition. 2021. URL <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (дата обращения 12.01.2023)
3. Региональный прогноз перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации [Текст] / Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, И. И. Юрчик, Я. В. Садыкова, А. С. Деркачев, А. В. Черных, А. А. Максимова, С. В. Головин, Н. Г. Главнов, Е. А. Жуковская // Нефтяное хозяйство. – 2022. – №3. – С. 36-42.
4. Оптимальный комплекс критериев зонального прогноза перспектив захоронения углекислого газа в геологических формациях [Текст] / Д. А. Новиков, Я. В. Фомина, И. И. Юрчик, А. В. Черных, Ф. Ф. Дульцев, С. В. Головин // Экология и промышленность России. – 2023. – Т.27. – №4. – С. 44-49.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ГЕОМЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВБЛИЗИ НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ НА ПУНКТАХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Попов С.Н.¹, Кокорев О.Н.², Заведий Т.Ю.³, Маневич А.И.⁴

¹ФГБУН Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

²ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» филиал «Северский», г. Северск, Россия

³АО «Сибирский химический комбинат», г. Северск, Россия

⁴Геофизический центр РАН, г. Москва, Россия

Одним из наиболее безопасных и распространенных способов изоляции жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является их глубинное захоронение [2,3]. Для таких целей используются нагнетательные скважины, пробуренные до эксплуатационного горизонта. При захоронении жидкие отходы закачиваются в целевые пласты, при этом на устье скважины может создаваться давление до нескольких МПа [2]. В таком случае аналогичный перепад давления будет иметь место и в околоскважинной зоне в эксплуатационном горизонте, что приведет к трансформации напряженно-деформированного состояния самого пласта, окружающего массива пород и земной поверхности. Для контроля за процессом захоронения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) требуется применение различных методов мониторинга за деформациями земной поверхности на территории полигона закачки, а также прогноза НДС вблизи скважины.

В рамках данной работы для оценки поля напряжений и деформаций пункта глубинного захоронения (ПГЗ) жидких радиоактивных отходов (ЖРО) была разработана осесимметричная конечно-элементная модель разреза вблизи нагнетательной скважины Н-33 радиусом 500 м. Для рассматриваемой скважины была зафиксирована наибольшая величина давления при закачке жидких радиоактивных отходов, равная 1.71 МПа. Разрез модели включал основные геологические пласты, разделенные на основе литологической характеристики пород, а также основные конструктивные элементы скважины (рис.1, Таблица 1).

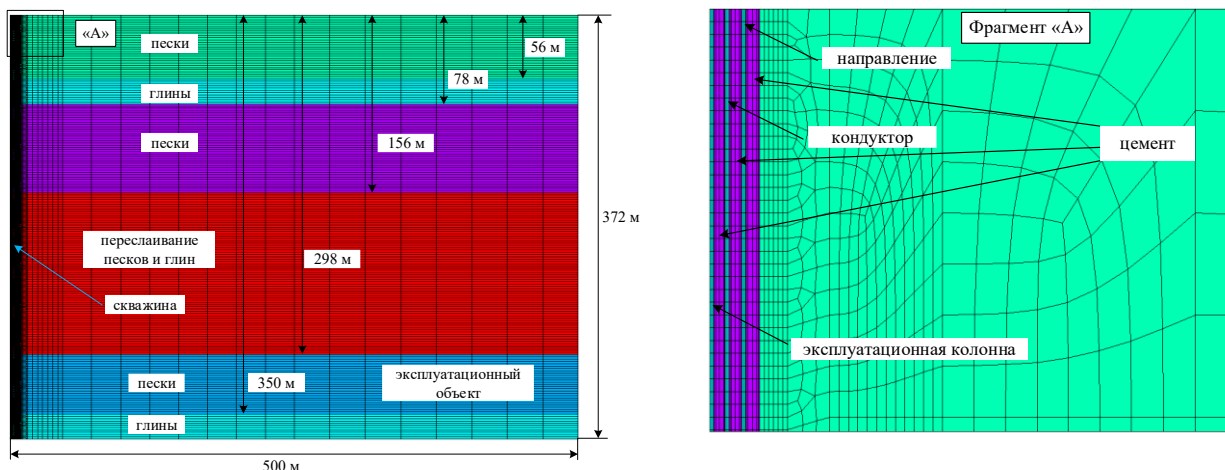


Рис. 1. Осесимметричная конечно-элементная схема для расчета напряженно-деформированного состояния околоскважинной зоны

Таблица 1

Упруго-прочностные и геометрические характеристики конструктивных элементов скважины, использованные в расчетах

| № п/п | Характеристика | элемент конструкции | | | | |
|-------|--|---------------------|-----------|----------------|-------------|-----------|
| | | направление | кондуктор | экспл. колонна | фильтр | сальник |
| 1 | глубина спуска, м | 11.9 | 160 | 280 | 272.8-357.8 | 272.8-274 |
| 2 | внешний диаметр, мм | 325 | 245 | 168 | 108 | 150.2 |
| 3 | толщина стенки, мм | 8 | 8.9 | 8.9 | 6 | 21.1 |
| 4 | модуль Юнга стали, ГПа | 200 | | | | 100 |
| 5 | коэффициент Пуассона стали, д.е. | 0.2 | | | | 0.3 |
| 6 | предел текучести стали, д.е. | 352 | | | | - |
| 7 | модуль Юнга цемента, ГПа | 12.2 | | | - | - |
| 8 | коэффициент Пуассона цемента, д.е. | 0.104 | | | - | - |
| 9 | предел прочности цемента при сжатии, МПа | 42 | | | - | - |
| 10 | угол внутреннего трения цемента, ° | 28 | | | - | - |

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе расчет проводился при исходном состоянии пласта без учета нагнетания (давление на устье равно атмосферному). На втором этапе на верхней и нижней границе эксплуатационного горизонта задавался прирост давления в виде логарифмической зависимости с максимальным значением 1.71 МПа, при этом радиус зоны изменения давления был равен 250 м. Для того, чтобы определить перемещения пласта и земной поверхности производилось вычитание результатов расчета первого расчетного шага из второго расчета.

В итоге было получено распределение вертикальных перемещений вблизи нагнетательной скважины на уровне кровли эксплуатационного горизонта, а также поднятия земной поверхности (рис.2). Как показали расчеты, величина максимального значения деформаций земной поверхности (вблизи устья скважины) составляет, примерно, 2.5 см/МПа и при давлении 1.71 МПа равно 4.5 см. В целом, полученные результаты численного моделирования достаточно близко совпадают с результатами дополнительных геофизических исследований [4].

Как видно из рисунка 2, величина максимальных вертикальных перемещений на кровле эксплуатационного горизонта почти в 2 раза больше, чем на земной поверхности, и составила около 10 см.

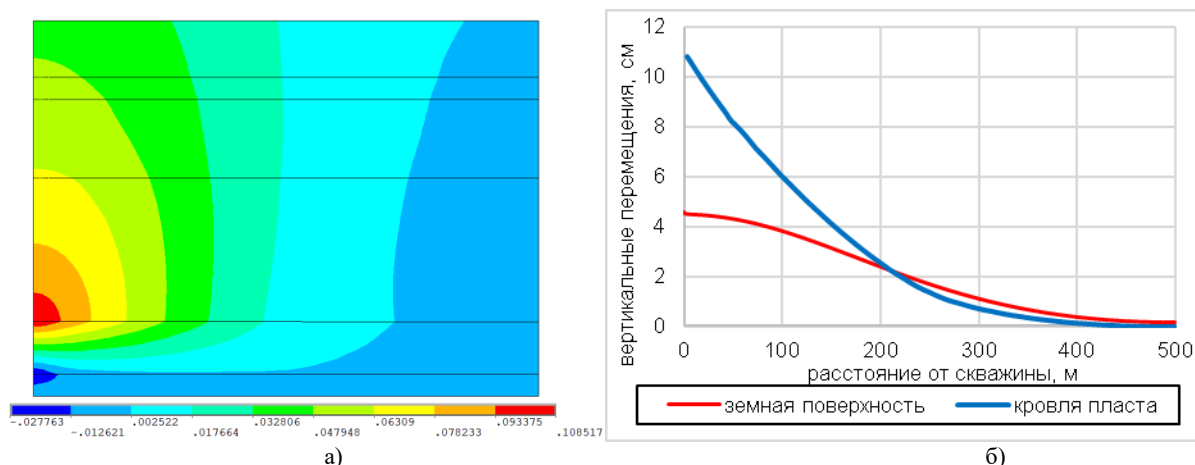


Рис. 2. Распределение вертикальных перемещений вблизи скважины по всему разрезу (а), а также на уровне кровли эксплуатационного объекта и земной поверхности (б) при давлении на устье скважины 1.71 МПа

На следующем этапе была произведена оценка сохранности цементной крепи нагнетательной скважины. В связи с тем, что наибольшее давление в скважине и напряжения в околоскважинной зоне действуют на максимальной глубине, то оценка проводилась для цементного камня эксплуатационной колонны и ее максимальной глубины 280 м.

Возможность разрушения цементной крепи оценивалась на основе критерия Кулона-Мора в следующем виде:

$$k_{zap} = \frac{\sigma_1 (1 + \sin \varphi) + \sigma_{usc}}{\sigma_1 (1 - \sin \varphi)}, \quad (1)$$

где k_{zap} – коэффициент запаса прочности цемента; σ_1 , σ_3 – максимальное и минимальное главное напряжение в цементе; σ_{usc} – предел прочности цемента при одноосном сжатии; φ – угол внутреннего трения цемента.

Согласно формуле (1) если коэффициент запаса прочности больше 1, то цемент находится в сохранности, если данный параметр меньше 1, то происходит его разрушения. На рисунке 3 показано распределение коэффициента запаса прочности цементной крепи в эксплуатационной колонне на глубине 280 м. Как видно из данного рисунка, цементное кольцо на данной глубине обладает достаточно хорошей устойчивостью. Так, если закачки жидких радиоактивных отходов не осуществляется, то коэффициент запаса прочности изменяется от 9.2 до 11, при этом максимальное его значение наблюдается на контакте цемента с породой, наименьшее – на контакте колонны и цемента.

При нагнетании жидких радиоактивных отходов при максимальном давлении на устье 1.71 МПа коэффициент запаса прочности несколько уменьшается и находится в интервале 7.8-9.7. Высокий коэффициент запаса прочности связан с небольшой максимальной глубиной спуска колонны, а также с небольшими величинами давления скважины.

В заключение следует отметить, что для более достоверного моделирования НДС на полигонах и пунктах глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов требуется проведение экспериментальных исследований по изучению механических свойств массива пород и, в особенности, эксплуатационного горизонта, а также образцов тампонажных материалов, применяемых при цементировании скважины. С использованием таких данных может быть разработана полноценная 3D геомеханическая модель полигона с учетом нестационарного распределения давления в виде истории динамики объемов закачки.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

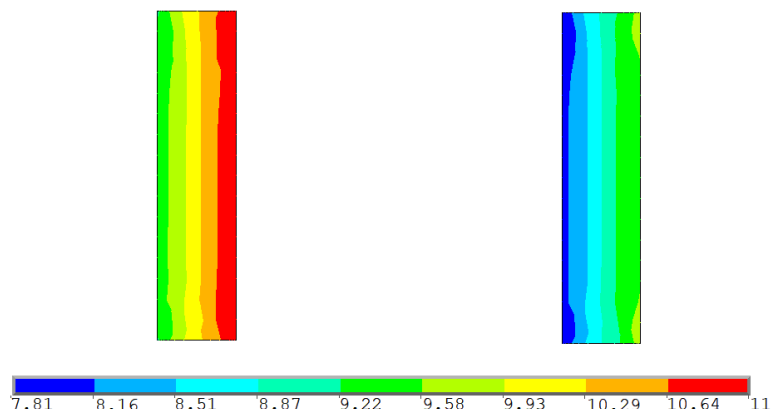


Рис. 3. Распределение коэффициента запаса прочности цементной крепи эксплуатационной колонны на глубине 280 м до начала закачки (а), и при закачке жидких радиоактивных отходов с давлением на устье скважины 1.71 МПа (б)

Литература

1. Зубков А.А., Рыбальченко А.И., Токарев И.В., Данилов В.В. и др. Анализ системы геотехнологического мониторинга полигона подземного захоронения жидких радиоактивных отходов СХК // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 56–61.
2. Кокорев О.Н., Спешиллов С.Л. Анализ системы геотехнологического мониторинга пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» // Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» – ГеОС-2022: Сб. тезисов, 23–26 августа 2022 г., Москва. М.: ИМГРЭ, 2022. – С. 87–88.
3. Кокорев О.Н., Адонин Н.Р., Самарцев В.Н., Щипков А.А., Носков М.Д., Язиков Е.Г. Телеизмерительная информационная геозекологического мониторинга состояния недр и подземных сооружений пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С.16-21.
4. Малышков С.Ю., Кокорев О.Н., Гордеев В.Ф., Заведий Т.Ю., Поливач В.И., Маневич А.И. Оценка влияния нагнетания жидких радиоактивных отходов на изменение напряженно-деформированного состояния массива горных пород // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С.43-47.
5. Zubkov A.A., Sukhorukov V.A., Zykov A.I., Redkin E.A., Shestakov V.M., Pozdniakov S.P., Bakshevskaya V.A., Kurochkin V.M. // Under-ground injection science and technology, edited by Chin-Fu Tsang and John A. Apps. –2005. – Elsevier. – P. 151–155.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МКФ МАТРИЦЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА Родионова А.А., Куликова С.А., Воробей С.С.

Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

Введение. В настоящее время в России реализуется проект по созданию пункта окончательной изоляции радиоактивных отходов (РАО) 1-ого и 2-ого класса на участке «Енисейский» в зоне экзоконтакта Нижнеканского массива (НKM) на территории Красноярского края [1,2]. Традиционная технология по обращению с РАО подразумевает их хранение в условиях герметичной изоляции, которая достигается путем мультибарьерной системы защиты, которая включает в себя, как инженерные барьеры (матрица с РАО, контейнер и глинистый буфер), так и природные (вмещающие кристаллические породы). Для обоснования безопасности хранилища предварительно планируется создание подземной исследовательской лаборатории, в которой особое внимание будет уделено проведению геохимических исследований, в т.ч. миграции радионуклидов в крупных зонах трещиноватости [3]. Предполагается, что трещины являются как основными путями миграции радионуклидов, так и их удерживания тонкодисперсными минеральными фазами пористой породы [4]. Ключевыми процессами, контролирующими миграцию радионуклидов в среде вмещающих пород является процессы сорбции/десорбции, поэтому особое внимание уделяется изучению сорбционных свойств кристаллических пород по отношению к актинидам и продуктам деления [5,6].

Получение количественных параметров сорбции и анализ накопленных данных необходимы при оценке миграции радионуклидов в среде вмещающих пород посредством проведения прогнозного моделирования. При определении количественных параметров сорбции особое внимание стоит уделить рассмотрению различных факторов, обуславливающих процессы сорбции/десорбции радионуклидов. К таким факторам относятся, как свойства самих вмещающих пород, так и условия среды, в которой будет происходить миграция радионуклидов. К условиям среды относятся: рН водных растворов, концентрация радионуклидов в растворе, ионная сила растворов, а также температура среды, которая связана с тепловыделением высокоактивных отходов в будущем хранилище РАО [7]. Ионная сила растворов обусловлена контактом подземных вод как с инженерными барьерами безопасности, в том числе с матрицей для иммобилизации РАО и глинистым буфером, так и контактом с вмещающей породой. В результате в растворах подземных вод может образовываться значительное количество катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.), которые могут вносить существенный вклад в удерживание радионуклидов, находящихся в растворах в форме одно- и двухзарядных катионов.

Данная работа посвящена установлению сорбционных свойств пород участка «Енисейский» по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{237}Np , ^{239}Pu в зависимости от температуры и ионной силы растворов после выщелачивания магни-

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

калий-фосфатной (МКФ) матрицы, которая в настоящее время рассматривается в качестве перспективного материала для отверждения РАО [8].

Объект и методы исследования.

В данной работе объектом исследования являлся образец породы из скважины Р-10 участка «Енисейский» с глубины 433 м. Минеральный состав образца был определен методом оптической микроскопии с помощью микроскопа (Olympus BX 51, Япония) и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с микронным разрешением (микро XRF) с использованием спектрометра М4 TORNADO PLUS (Bruker, Германия). Для проведения сорбционных экспериментов образец породы из скважины Р-10 был разрезан на плашки толщиной 5 мм и размерами 2 × 1 см. Плашки были приклеены ко дну пластиковой посуды и расположены вертикально для исключения процессов (со)осаждения.

Влияние ионной силы на сорбционные свойства образца породы Р-10 были изучены на примере ¹³⁷Cs при комнатной температуре. Для этого были приготовлены водные растворы с различными содержаниями солей Mg(NO₃)₂ и KNO₃, концентрация которых варьировалась от 0,002 до 0,1 М. Выбор данных элементов был обусловлен тем, что они являются основными компонентами растворов после выщелачивания МКФ матрицы [8]. Концентрация ¹³⁷Cs в растворах составила 10⁻⁹ М.

Влияние температуры среды на сорбционные свойства образца породы Р-10 были изучены на примере ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu и ²³⁷Np. Сорбция была проведена в водном растворе после выщелачивания МКФ матрицы состава MgKPO₄·6H₂O в течение 90 суток при комнатной температуре в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 (смена раствора проводилась через 1, 3, 7, 14, 21, 28, 60 и 90 сут.). Состав раствора после выщелачивания в течение последних 30-ти суток выщелачивания МКФ матрицы состоял из основных матрицеобразующих компонентов (мг/л): Mg-21,5; К-207,0; Р-2,9; Са-1,32. Эксперименты были проведены при температурах: 25, 50 и 70 °С. Концентрация ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu и ²³⁷Np в растворах составила 10⁻⁹, 10⁻⁷ и 10⁻⁶ М соответственно.

Соотношение объема раствора к площади поверхности плашки для всех сорбционных экспериментов было постоянным 2,4 мл/см². Сорбция проводилась в статических условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия. Достижение сорбционного равновесия контролировалось периодическим отбором аликвот из растворов объемом 100-200 мкл. Концентрацию ¹³⁷Cs в растворах определяли методом жидкостно-сцинтилляционного счёта (GreenStar, Россия), ²³⁹Pu и ²³⁷Np – методом альфа-спектроскопии (Alpha Analyst, Canberra, США). Сорбция каждого радионуклида на образце изученной породы была охарактеризована двумя параметрами: степенью сорбции (R, %) и коэффициентом распределения (K_d, мл/см²), рассчитанного на площадь поверхности плашки (формулы 1 и 2, соответственно).

$$R(\%) = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$K_d (\text{мл}/\text{см}^2) = \frac{I_0 - I_{\infty}}{I_{\infty}} \cdot \frac{V}{S} \quad (2)$$

где I₀ – скорость счёта радионуклида в исходном растворе, I_t – скорость счёта радионуклида в момент времени t, I_∞ – скорость счёта радионуклида в момент равновесия системы, V (мл) – объем раствора, S (см²) – площадь поверхности плашки, контактирующая с раствором.

Результаты и обсуждения

Характеризация образца породы участка «Енисейский» из скважины Р-10

В результате определения минерального состава образца породы с участка «Енисейский» из скважины Р-10 методом оптической микроскопии было установлено, что исследуемый образец представляет собой дайку диабаз с кварц-карбонатными прожилками на контакте с карбонатной породой. Было отмечено, что образец породы из скважины Р-10 представлен следующим минеральным составом: плагиоклаз, мусковит, кварц, кальцит, хлорит и лимонит. На рисунке 1 представлен фрагмент образца исследуемой породы из скважины Р-10. Было показано, что карбонатные прожилки сложены крупными кристаллами кальцита с примесью лимонита, что подтверждается элементными картами (рис. 2).

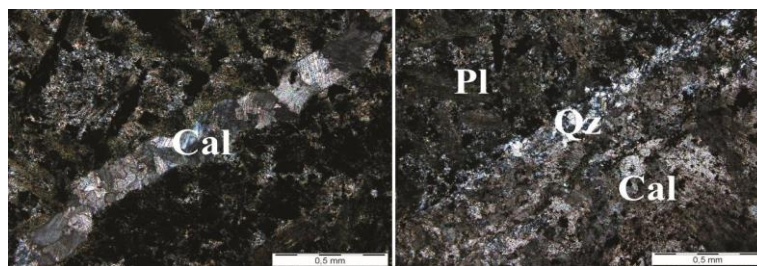


Рис. 1. Образец породы из скважины Р-10 участка «Енисейский». Слева – карбонатный прожилок в дайке диабаз, справа – контакт дайки диабаз с карбонатной породой. Скращенные николи, проходящий свет

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

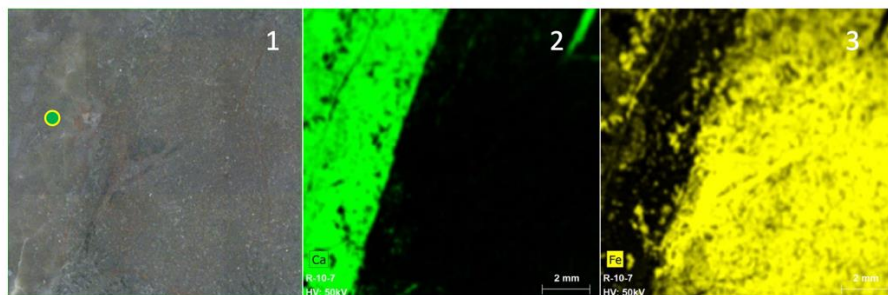


Рис. 2. Образец породы из скважины Р-10 участка «Енисейский». 1- оптическое изображение образца породы на контакте дайки диабазы с карбонатным прожилком; 2,3 – элементные карты Ca и Fe, подтверждающие наличие кальцита с примесью карбоната железа

Установление сорбционной способности образца породы из скважины Р-10 по отношению к ^{137}Cs в зависимости от ионной силы растворов

Влияние ионной силы на сорбционные свойства образца породы из скважины Р-10 участка «Енисейский» по отношению к цезию было изучено на примере двух водных растворов, содержащих по отдельности катионы Mg^{2+} и K^+ с различными концентрациями (0,002 - 0,1 М). В результате проведенных исследований были получены кинетические кривые сорбции, представленные на рисунке 3, а также определены коэффициенты распределения цезия, рассчитанные на площадь поверхности плашки, контактирующей с раствором (рисунок 4).

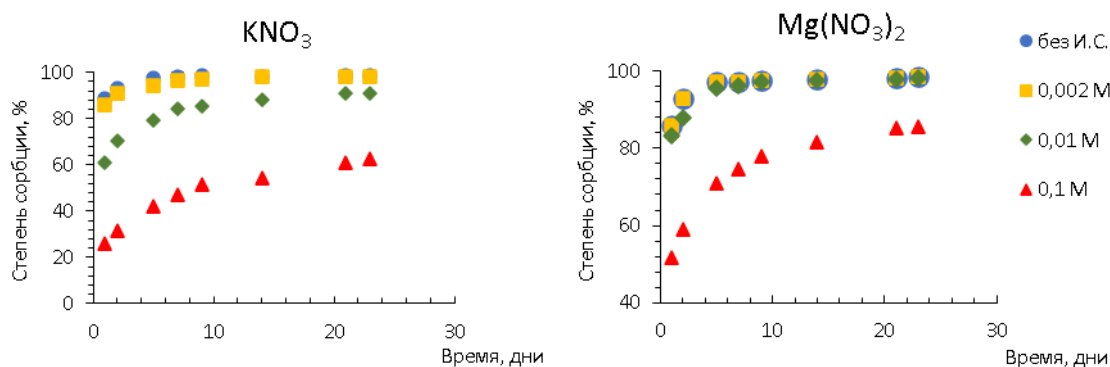


Рис. 3. Кинетика сорбции ^{137}Cs на образце породы из скважины Р-10 при различных концентрациях $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 в водных растворах (рН 7)

Анализируя кинетические кривые сорбции цезия (рисунок 3) на цельном образце породы из скважины Р-10 в условиях конкуренции с катионами K^+ и Mg^{2+} было показано, что равновесие в системах при высоких концентрациях конкурирующих катионов достигается медленно. В случае 0,1 М растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 для достижения равновесия сорбции цезия на породе необходимо около 20 дней. Содержание цезия $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в диапазоне концентраций 0,002-0,01 М в растворах не оказывает значительного влияния на удерживание цезия породой, в данном случае уже через неделю наблюдается количественная сорбция, сравнимая с сорбцией цезия в отсутствие конкурирующих катионов (без И.С.). В случае влияния калия на сорбцию можно отметить, что при концентрации калия 0,002 М сорбция цезия также проходит количественно, однако с увеличением концентрации калия до 0,01 М происходит снижение сорбции цезия на породе.

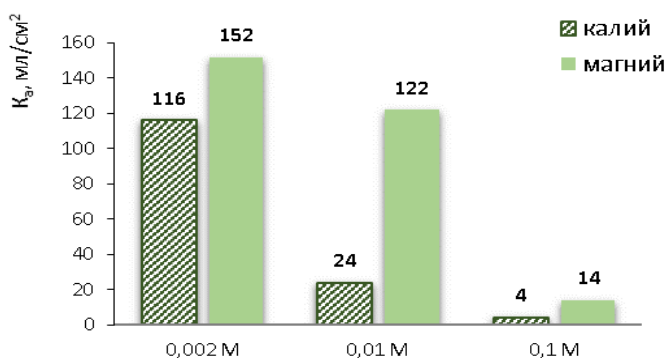


Рис. 4. Коэффициенты распределения цезия на образце породы из скважины Р-10 в зависимости от ионной силы растворов с различным содержанием KNO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В результате было установлено, что катион K⁺ оказывает наибольшее конкурирующее воздействие на сорбцию цезия, по сравнению с катионом Mg²⁺, что также подтверждается значениями коэффициентов распределения (K_a) цезия (рисунок 4). Установлено, что значения K_a цезия на образце породы из скважины Р-10 в присутствии катионов K⁺ при концентрациях 0,01 и 0,1 М в несколько раз выше значений K_a цезия в присутствии катионов Mg²⁺. Такое поведение цезия объясняется тем, что его адсорбция проходит по реакции ионного обмена, в которой катионы с аналогичным радиусом и энергией гидратации более эффективно конкурируют с катионами Cs⁺ на поверхности минерала [9]. В нашем случае катион K⁺ обладает более схожими свойствами с Cs⁺, в отличие от катиона Mg²⁺. Таким образом наличие катионов K⁺, которые в достаточном количестве могут образовываться в результате длительного контакта водных растворов с МКФ матрицей, рассматриваемой для иммобилизации РАО, может сыграть существенную роль при удерживании цезия на породе.

Установление сорбционной способности образца породы из скважины Р-10 по отношению к ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu, ²³⁷Np в зависимости от температуры среды

Влияние температуры среды, которая может быть обусловлена присутствием тепловыделяющих нуклидов в РАО, на сорбционные свойства образца породы из скважины Р-10 участка «Енисейский» по отношению к ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu, ²³⁷Np было изучено в водном растворе после выщелачивания МКФ матрицы. В результате проведения статических сорбционных экспериментов, после установления равновесия в системах, были определены значения K_a при различных температурах среды (таблица 1).

На основании полученных значений K_a установлено, что сорбция плутония и нептуния на образце породы участка «Енисейский» зависит от температуры среды. Исходя из таблицы 1, видно, что при увеличении температуры среды значения K_a плутония и нептуния на породе увеличиваются. При этом в случае плутония наблюдается количественная сорбция со значениями K_a порядка 10²-10³ мл/см², тогда как в случае нептуния максимальное значение K_a, достигнутое при температуре 70 °С, составило 34 мл/см².

Таблица 1

Значения коэффициентов распределения ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu, ²³⁷Np на образце породы из скважины Р-10 в растворе после выщелачивания МКФ матрицы в зависимости от температуры среды

| Температура, °С | lgK _a , мл/см ² | | |
|-----------------|---------------------------------------|------|-------|
| | Cs | Pu | Np |
| 25 | 1,01 | 2,48 | -0,07 |
| 50 | 1,04 | 3,07 | 0,94 |
| 70 | 1,05 | 3,66 | 1,53 |

В отличие от плутония и нептуния цезий сорбировался с одинаковой эффективностью на исследуемом образце породы вне зависимости от температуры среды. Значения K_a цезия при трёх рассматриваемых температурах (таблица 1), составили порядка 10 мл/см². Такие низкие значения K_a цезия могут быть связаны с наличием в растворе конкурирующего катиона K⁺ (0,005 М), который, как уже было отмечено ранее, оказывает значительное влияние на удерживание цезия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было исследовано влияние температуры и ионной силы водных растворов после выщелачивания МКФ матрицы на сорбционные свойства породы участка «Енисейский» из скважины Р-10 по отношению к радионуклидам. Установлено, что катион K⁺ в диапазоне концентраций 0,002-0,1 М оказывает наибольшее конкурирующее воздействие на сорбцию цезия, по сравнению с катионом Mg²⁺, что объясняется схожими радиусами и энергиями гидратации катионов K⁺ и Cs⁺. Установлено, что при увеличении температуры среды эффективность сорбции плутония и нептуния на породе увеличивается, тогда как эффективность сорбции цезия на породе не зависит от температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>)
Использование спектрометра M4 TORNADO PLUS (Bruker, Германия) было поддержано Программой развития МГУ.*

Литература

1. Подземная изоляция радиоактивных отходов: монография / Е.Б. Андерсон, С.В. Белов, Е.Н. Камнев и др. – М.: Горная книга, 2011.- 592 с.
2. Анализ данных по радионуклидному составу РАО в контексте оценки долговременной безопасности их захоронения / Т.А. Александрова, П.А. Блохин, А.А. Самойлова, А.В. Курындин // Радиоактивные отходы. – 2018. – Т. 2. – № 3. – С. 44–51.
3. Подземная исследовательская лаборатория в Нижнеканском массиве: эволюционная проработка облика / А.А. Абрамов, Л.А. Большов, А.Н. Дорофеев, И.М. Игин, К.С. Казаков, В.Я. Красильников, И.И. Линге, Н.Н. Трохов, С.С. Уткин // Радиоактивные отходы. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 9–21.
4. Mahmoudzadeh, B. Solute transport in fractured rocks with stagnant water zone and rock matrix composed of different geological layers-Model development and simulations / B. Mahmoudzadeh, L. Liu, L. Moreno, I. Neretnieks // Water Resources Research. – 2013. – V. 49. – № 3. – P. 1709–1727. DOI: 10.1002/wrcr.20132.
5. Vlasova, I. Sorption of radionuclides on the rocks of the excontact zone of Nizhnekansky granitoid massif / I. Vlasova, V. Petrov, N. Kuzmenkova, A. Kashtanov, V. Petrov, V. Poluektov, S. Kalmykov, J. Hammer // MRS Advances. – 2016. – V. 1. – № 61. – P. 4061–4067. DOI: 10.1557/adv.2017.190.
6. Rozov, K.B. Sorption of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Se, ⁹⁹Tc, ^{152(154)Eu}, ^{239(240)Pu} on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) / K.B. Rozov, V.G. Rumynin, A.M. Nikulenkov, P.G. Leskova // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – V. 192. – P. 513–523. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.08.001.
7. Влияние температуры на сорбционные свойства горных пород Нижне-Канского массива / Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова, К.В. Мартынов, Н.Д. Андрущенко, И.М. Прошин // Радиохимия. – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 274-279.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

8. Kulikova, S.A. Optimization of the Solidification Method of High-Level Waste for Increasing the Thermal Stability of the Magnesium Potassium Phosphate Compound / S.A. Kulikova, S.S. Danilov, K.Yu. Belova, A.A. Rodionova, S.E. Vinokurov // *Energies*. – 2020. – V. 13. – № 15. – P. 3789. DOI: 10.3390/en13153789.
9. Yang, S. Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on bentonite- and carbon nanotube-based composites / S. Yang, C. Han, X. Wang, M. Nagatsu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 274. – P. 46–52. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.001.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ОЦЕНКИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПУНКТА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ПГЗ ЖРО) ФИЛИАЛА «СЕВЕРСКИЙ» ФГУП «НО РАО»

Томс Л.С.¹, Батрак Г.И.¹, Кондратюк А.А.¹, Байдарико Е.А.¹, Кокорев О.Н.²

¹ООО «Тингидис», г. Москва, Россия

²ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» филиал «Северский», г. Северск, Россия

К настоящему времени накоплен внушительный опыт гидрогеологического математического (численного) моделирования природных и техногенных процессов, протекающих в геологической среде в районе расположения городов Томск и Северск. Геофильтрационные и геомиграционные прогнозные модели в этом техногенно нагруженном районе разрабатывались неоднократно с целью решения задач эксплуатации водозаборных сооружений (хозяйственно-питьевого назначения) в Северске и Томске, различных поверхностных и приповерхностных объектов АО «СХК». Но наибольшим количеством моделей и прогнозов охарактеризован пункт глубинного захоронения жидких РАО (ПГЗ ЖРО) филиала Северский ФГУП «НО РАО». Прогнозные расчеты для оценки последствий глубинного захоронения ЖРО и уровня безопасности такого сложного природно-техногенного объекта выполнялись с начала 60-ых годов специалистами разного научного и инженерного профиля из различных организаций: ОА «ВНИПИПромтехнологии», МГУ им. М. В. Ломоносова, АО «СХК», ФБУ «НТЦ ЯРБ», ФГБУ «Гидроспецгеология», НИЯУ МИФИ [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Учитывая требования радиационной безопасности, раз в пять лет должна проводиться оценка долговременной безопасности (ОДБ) ПГЗ ЖРО. Безопасность захоронения должна соблюдаться и в текущее время, и на длительный период после прекращения его эксплуатации и закрытия – в течение тысяч, иногда сотен тысяч лет. Такие периоды времени сопоставимы с обозримым геологическим будущим временем и превышают длительность голоцена, равную примерно 12 000 лет [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Под безопасностью ПГЗ ЖРО, как объекта ядерного топливного цикла, понимается свойство системы захоронения ЖРО обеспечивать локализацию ЖРО в недрах, т.е. предотвращать и ограничивать радиационное и другие виды негативного воздействия на работников (персонал), население и окружающую среду при нормальной эксплуатации, проектных и за проектных авариях [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Исходя из этого определения, оценка долговременной безопасности (ОДБ) ПГЗ ЖРО предполагает анализ и оценку степени сохранения или изменения указанного свойства системы захоронения в течение ближайших лет и в последующие 10 000-100 000 лет при различных сценариях эволюции этой системы.

Оценки долговременной локализации ЖРО в недрах в районе ПГЗ ЖРО базируются на гидрогеологических моделях. Результаты прогнозов распределения радиоактивных и нерадиоактивных компонентов ЖРО в недрах сопоставляются с установленными критериями и требованиями безопасности и служат главной основой для последующих расчетов радиационного воздействия захороненных РАО на человека (население) и окружающую его среду.

Ранее выполненные ОДБ ПГЗ ЖРО филиала «Северский» показали, что свойство созданной системы захоронения РАО обеспечивать их локализацию в недрах в различных (проанализированных) природных и техногенных ситуациях сохранится как в ближайшие годы, так и в течение длительного периода времени после прекращения захоронения отходов. Согласно результатам эксплуатации и ОДБ степень радиационной безопасности ПГЗ ЖРО зависит преимущественно от последствий протекающих в недрах процессов и изменения технического состояния скважин (сохранения герметичности конструкции). Поэтому, начатые в настоящее время работы для получения новой ОДБ ПГЗ ЖРО в Северске, направлены на детальный анализ именно этих ключевых аспектов. Повышение достоверности ОДБ возможно за счёт разработки комплекта новых прогнозных гидрогеологических моделей разного пространственно-временного масштаба, которые учитывают современный уровень геологической изученности региона [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], в том числе палеогидрогеологические условия, региональные естественные гидрогеологические условия и процессы, а также техногенное воздействие «Томского» и двух «Северских» подземных водозаборов.

Получение новых геофильтрационных и геомиграционных прогнозов с учетом рекомендаций РБ-139-17 [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] позволит минимизировать имеющиеся неопределенности геолого-гидрогеологического характера и сформировать более целостное и глубокое представление о степени текущей и долговременной безопасности системы глубинного захоронения ЖРО в Северске, уточнить её слабо изученные элементы и обосновать дополнительные природоохранные мероприятия.

Литература

1. Отчет по обоснованию безопасности эксплуатации пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов «Площадки 18 и 18а» с изменениями 2018-2022: отчет, 3 книги – Северск: ФГУП «НО РАО». – 2017.
2. Руководство по безопасности при использовании атомной энергии. Состав и содержание отчета по обоснованию безопасности пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов. РБ-139-17
3. Стратиграфический кодекс России. Издание третье, исправленное и дополненное / Межведомственный стратиграфический комитет России, ВСЕГЕИ. – СПб : ВСЕГЕИ, 2019. – 96 с.

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

4. Файбусович Я. Э., Зылева Л. И., Козырев В. Е. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000. Третье поколение. Серия Западно-Сибирская. Лист О-45 – Томск. Объяснительная записка / Минприроды России, Роснедра, ФГБУ «ВСЕГЕИ», ФАУ «ЗапСибНИИГГ». – СПб.: ВСЕГЕИ, 2021. – 181 с
5. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности». НП-055-14.

ПЕРСПЕКТИВЫ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS В ПРЕДЕЛАХ МОСКОВСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА

**Фомина Я.В., Новиков Д.А., Юрчик И.И., Деркачев А.С., Никитенков А.Н.,
Дульцев Ф.Ф., Черных А.В.**

**Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия**

Введение. Постоянное возрастание концентраций углекислого газа в атмосфере Земли в результате промышленных выбросов является наиболее важной экологической проблемой прошлого и текущего веков. В соответствии с Парижским соглашением к Рамочной конвенции ООН по изменению климата большинство стран мира (в т.ч. Россия) обязалась не превышать выбросы парниковых газов в атмосферу по сравнению с ситуацией 1990 г [2]. Всемирно признано, что наиболее эффективной технологией по снижению выбросов углекислого газа в атмосферу является осуществление проектов захоронения CO₂ (carbon capture and storage – CCS) [1, 3]. Несмотря на активную дискуссию в научных изданиях по различным аспектам загрязнения атмосферы и обоснованию технологий по захоронению углекислого газа, до настоящего времени в Российской Федерации нет действующих пилотных проектов и нормативные документы по требованиям к захоронению CO₂ находятся в стадии подготовки. Проведенный ранее авторами статьи региональный прогноз перспектив реализации проектов CCS на территории РФ показал, что существуют благоприятные предпосылки для захоронения больших объемов CO₂ в пределах континентальной части страны [6]. Поскольку наибольшая концентрация предприятий-эмитентов углекислого газа зафиксирована в Европейской части Российской Федерации, то обустройство хранилищ углекислого газа целесообразно организовывать в пределах Московского артезианского бассейна. В следствии этого, целью данного исследования являлось проведение зонального прогноза перспектив реализации проектов CCS на территории Московского артезианского бассейна.

Методика

На основе действующих международных нормативных баз по размещению углекислого газа, и российских по захоронению промышленных стоков, токсичных отходов, обустройству и мониторингу подземных газохранилищ предложена система критериев зонального прогноза гидрогеологических структур с целью реализации проектов по геологическому захоронению углекислого газа в глубоких водоносных горизонтах. В систему оценки входят восемь групп критериев: общегидрогеологические, структурно-тектонические, литологические, гидродинамические, геотермические, гидрогеохимические, природоохранные и ресурсные. В пределах каждой группы критериев выделяются два и более параметра, влияющих на оценку пригодности территории для реализации проектов CCS. Более подробно методика исследований приведена в статье [7], где охарактеризованы все параметры, предложенной системы критериев. Далее рассмотрим Московский артезианский бассейн с целью оценки его перспективности для реализации проектов CCS по основным критериям зонального уровня прогноза (рис.).

Основные результаты

К настоящему времени территория МАБ изучена достаточно слабо: покрыта редкой сетью региональных сейсмических профилей и отдельными глубокими скважинами вскрыты отложения фундамента и осадочного чехла. В строении Московского бассейна выделяются два гидрогеологических этажа нижний – затрудненного и застойного водообмена и верхний – активного водообмена. Нижний этаж включает в себя зону трещиноватости архейско-нижнепротерозойского фундамента, рифейский, вендский, кембрийский, ордовикский, силурийский, девонский и каменноугольно-триасовый комплексы. Верхний этаж сложен юрско-меловым, палеоген-неогеновым и четвертичным водоносными комплексами [5]. Среди осадков преобладают слабосцементированные терригенные, которые неравномерно распространены по площади. Максимальные толщины (до 400 м) зоны активного водообмена соотносятся с речными долинами и отрицательными тектоническими структурам. В пределах верхнего водоносного этажа преобладают пресные HCO₃ Ca-Mg воды с минерализацией до 1 г/дм³, по мере погружения водоносных горизонтов закономерно увеличиваются общая минерализация и концентрации Cl и Na. Внешние зоны питания подземных вод приурочены к участкам выхода горизонтов на поверхность, а зоны разгрузки – к руслам рек. Зона активного водообмена не может рассматриваться в качестве потенциального объекта захоронения углекислого газа, так как водоносные горизонты используются повсеместно для питьевого водоснабжения населения.

Фундамент Восточно-Европейской платформы на исследуемой территории представлен интенсивно метаморфизованными и гидротермально измененными породами архейско-нижнепротерозойского возраста. По результатам опробования скважин из него получены рассолы Cl-Na состава с минерализацией 250-270 г/дм³. Для питьевых и технических целей эти воды не используются. В центральных районах Московской синеклизы разрез осадочного чехла наиболее полный и включает в себя рифейские, вендские, кембрийские, ордовикские, силурийские и пермские отложения, распространенные фрагментарно, и более широко – девонские, каменноугольные, триасовые, юрские, меловые, неогеновые и четвертичные. Фундамент полого погружается к центральному району синеклизы, где его глубина залегания достигает 3500 м. В нем сформирована разветвленная рифтовая система позднеартезианского возраста, разделенная серией крупных тектонических разломов. Авлакогены полностью компенсированы рифейскими осадками, в разрезе преобладают пестроцветные слабоокатанные кварц-полевошпатовые песчаники (до 70 %) и алевролиты с глинистым цементом. Сведения

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

о коллекторских свойствах горизонтов рифея немногочисленны. По имеющимся данным, пористость песчаников оценивается в 0,57-12 %, а проницаемость от долей до $21 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Проницаемость аргиллитов от 0,01 до $12 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ [4]. Рифейский водоносный комплекс содержит сверхкрепкие рассолы Cl Na типа с минерализацией, достигающей 300 г/дм^3 . Для питьевого водоснабжения населения не используется.

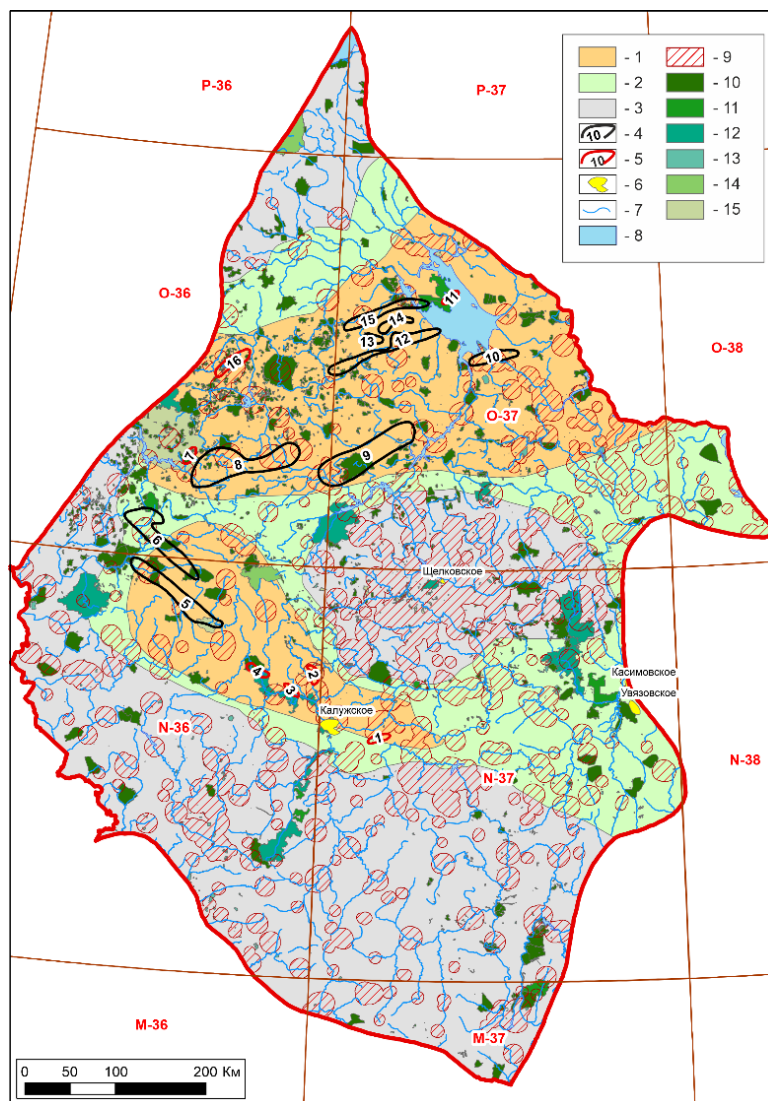


Рис. Карта перспектив Московского артезианского бассейна для осуществления проектов ССS
1-3 – зонирование по степени перспективности: 1 – среднеперспективные; 2 – низкоперспективные;
3 – бесперспективные; 4-5 – поднятия: 4 – установленные; 5 – предполагаемые; 6 – действующие ПХГ; 7 – реки;
8 – озера; 9 – буферные зоны вокруг городов (10 км) и поселков городского типа (5 км); 10 – государственный природный заказник; 11 – государственный природный заповедник; 12 – национальный парк; 13 – памятник природы;
14 – природный парк; 15 – иные категории

Нижневендские осадки (пачелмская и волинская серии) сохранились лишь в пределах рифтовых зон, имеют незначительную мощность и представлены темноцветными аргиллитами и алевролитами в нижней части и песчаниками с прослоями аргиллитов и алевролитов – в верхней. Верхневендские осадки распространены значительно шире, они залегают трансгрессивно на нижезалегающих отложениях со структурным и стратиграфическим несогласием, в плане образуют крупную тектоническую структуру первого порядка – Московскую синеклизу (верхнебайкальский этап). В результате изучения фильтрационно-емкостных свойств вендских отложений в разрезе выделены две перспективные для захоронения углекислого газа пачки песчано-алевролитового состава. Нижняя приурочена к базальному слою редкинской свиты. Суммарная эффективная мощность варьирует от 0 до 45 м. Состав песчаников палеовошпат-кварцевый, цемент – глинисто-карбонатный, каолиновый. Коэффициент открытой пористости варьируется от 0,6 до 27,9 %, при среднем от 7 до 12%. Проницаемость песчаников изменяется от $0,01 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ до $849 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, при фоне $1 \cdot 5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Вторая песчаная пачка приурочена к основанию поваровской свиты. Открытая пористость изменяется от 5,3 до 11,6%, проницаемость – от 0,1 до $10 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Песчаники имеют кварцевый и кварц-полевошпатовый состав. Их эффективная мощность составляет от 4-6 до 30 м в прогибах [4]. Достаточно надежных водоупорных толщ в пределах вендского комплекса не установлено, но вышезалегающие осадки палеозойского возраста обладают надежными экранирующими свойствами. Суммарная мощность комплекса достигает 600 м. В результате опробования диагностированы сверхкрепкие

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

рассолы с минерализацией до 300 г/дм³ Cl-Na состава и значительными концентрациями Ca и Mg. Соленость вод прямо пропорциональна глубине залегания комплекса. При неглубоком залегании минерализация вод может составлять до 20-50 г/дм³ за счет процесса инфильтрации атмосферных осадков и тесной гидродинамической связи с вышележащими комплексами. Для питьевых и бальнеологических целей комплекс не используется.

Кембрийский, ордовикский, силурийский водоносные комплексы развиты фрагментарно в северной части МАБ. Комплекс девонских пород развит повсеместно, он составляет значительную часть разреза осадочного чехла. В девонских отложениях выделяются фаменский, верхнефранский, среднефранский, живетский, эйфельский относительно водоупорный и эмский водоносные горизонты [5]. Водоупорные горизонты представлены глинистыми породами незначительной мощности и могут рассматриваться в качестве водоупорных толщ, но не могут служить покрывками для техногенных газовых залежей. Наиболее надежными водоупорными горизонтами являются зоны развития соленосных и ангидритовых пород в западной и северо-восточной частях МАБ, которые могут обеспечить наибольшую сохранность техногенных залежей углекислого газа. Эвапоритовые породы образовывались в эйфельские время (дорогобужская и клинцевская свиты) в условиях солеродного закрытого бассейна и имеют мощность до 120 м, а гипсо-ангидритовые (оптуховская, плавская, озерская и хованская свиты) – в средне-верхнефаменское, в лагунно-морских условиях и достигают толщин до 175 м. В пределах девонского комплекса выявлены зоны развития вод различного состава и минерализации. Пресные и слабосоленоватые (до 1,5 г/дм³) HCO₃ Na-Ca воды распространены в западной, южной и юго-западной частях Московского артезианского бассейна, где горизонт характеризуется неглубоким залеганием и перекрыт незначительными по мощности мезо-кайнозойскими и каменноугольными осадками. По мере погружения комплекса минерализация возрастает до 3,0 г/дм³ и преобладают HCO₃-SO₄ Na-Ca воды. В северо-восточном направлении с увеличением глубины залегания девонского комплекса закономерно возрастает общая минерализация подземных вод до 15 – 250 г/дм³, преобладает Cl Na тип вод, которые не могут быть использованы для питьевого водоснабжения. В южной и юго-западной частях бассейна нижние горизонты, используемые для питьевого водоснабжения, относятся к девонскому комплексу.

В каменноугольных отложениях надежно прослеживаются верхне- и нижнегжельские, московский, верхнесерпуховско-башкирский, верхневизейско-серпуховский, нижневизейский и турнейский водоносные горизонты, которые разделены преимущественно глинистыми водоупорами [5]. Московский водоупорный горизонт является первым регионально распространенным наиболее надежным водоупором, представленным глинистой верейской серией мощностью до 35 м. Водоносные горизонты среднего и нижнего карбона распространены менее широко. Питание гжельских и московского горизонтов в основном инфильтрационное, оно происходит в местах их неглубоко залегания или выхода на поверхность. Остальных горизонтов – смешанное. Содержащиеся воды характеризуются минерализацией 0,1–35 г/дм³ и разнообразным составом – от пресных HCO₃ Ca и SO₄ Ca до соленоватых Cl Na. В осевых частях Московской синеклизы соленость в среднем составляет 10-20 г/дм³, изредка достигает 190 г/дм³. По периферии распространения встречаются пресные HCO₃ Ca воды с минерализацией до 0,7 г/дм³, которые используются для питьевого водоснабжения населения.

Пермско-триасовый водоносный комплекс распространен только на северо-востоке МАБ. Глубина залегания изменяется от 1 до 320 м, отложения располагаются непосредственно под юрскими осадками и представлены следующими горизонтами: асельским водоупорным, казанским водоносным, казанским относительно водоупорным и северодвинско-оленекским водоносным [5]. Водоносные горизонты сложены терригенно-карбонатно-сульфатными породами. В местах отсутствия келловейско-киммериджского водоупора для водоносных горизонтов характерно инфильтрационное питание, на остальной территории режим – водонапорный. Преобладающий тип вод SO₄ Na и Cl-SO₄ Na, минерализация составляет до 25 г/дм³. На большей части региона распространения не пригодны для питья и водоснабжения, но могут быть применены для бальнеологических целей. Наибольшие дебиты фиксируются в пределах Окско-Цинского вала, где минерализация колеблется от 0,3 до 0,8 г/дм³, в составе преобладает HCO₃⁻ и Ca²⁺. В Ивановской и Костромской областях распространены воды с минерализацией 0,2 - 0,9 г/дм³ Cl Na состава, которые широко используются для питьевого водоснабжения, несмотря на превышение предельно-допустимых концентраций по общей жесткости и железу.

Юрско-меловой, палеогеновый и четвертичный комплексы относятся к зоне активного водообмена, используются в границах распространения для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения. Воды этих горизонтов преимущественно пресные с минерализацией от 0,1 до 1,9 г/дм³ HCO₃ Ca состава и жесткостью до 15 мг/экв и часто высоким содержанием Fe.

Система зональных критериев, разработанная в рамках настоящего исследования, позволила оценить регионы и горизонты наиболее перспективные для осуществления проектов CCS в пределах Московского артезианского бассейна. Был выполнен детальный анализ структурно-тектонических особенностей, литологического и минералогического состава пород, и их фильтрационно-емкостных свойств, геохимических особенностей подземных вод, гидродинамических и термобарических условий недр, кроме того изучены природоохранные ограничения и проведен предварительный расчет объемов возможной закачки углекислого газа в установленные структуры.

Установлено, что территория Воронежской антеклизы отличается полным отсутствием рифейского, вендского, каменноугольного, пермско-триасового комплексов и сокращёнными толщинами юрско-мелового и девонского водоносных комплексов, отсутствием в их пределах ряда горизонтов, высокой фациальной неоднородностью слагающих пород по латерали. Как следствие этих особенностей, проектирование и реализация проектов CCS в пределах Воронежской антеклизы невозможны, поскольку отсутствуют надежные водоупорные горизонты, способные удерживать закачиваемый углекислый газ и существующие ловушки не перспективны. Термобарические условия так же не позволяют размещать газ в сверхкритическом состоянии.

Для осевой части Московской синеклизы характерен самый полный гидрогеологический разрез и наибольшая фациальная выдержанность отложений. В ее пределах распространено наибольшее количество водоносных горизонтов, водоупорные горизонты хорошо прослеживаются по площади и имеют выдержанные толщины. Эта территория может быть рассмотрена в качестве потенциальной для геологического захоронения CO₂.

Среди рассмотренных водоносных комплексов для целей осуществления проектов геологического хранения CO₂ могут рассматриваться только девонский и вендский, поскольку они залегают на достаточных глубинах, характеризуются

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

давлением близким к условно-гидростатическому, температурные аномалии в их пределах отсутствуют. Среди гидрогеохимических особенностей стоит отметить наличие в разрезе соленых вод и рассолов с минерализацией от 20 до 200 г/дм³ и обширных территорий, где эти комплексы не эксплуатируются для питьевых, технических и бальнеологических целей. Девонский комплекс в Вологодской, Калужской, Липецкой, Орловской, Рязанской, Тамбовской, Тульской областях используется для питьевого водоснабжения населения и бальнеологических целей, кроме того, вблизи крупных городов Центрального федерального округа РФ отмечается развитие депрессионных воронок, где происходит существенное нарушение гидродинамического режима недр, в этих зонах использование девонского комплекса для целей CCS также фактически не представляется возможным. Необходимо так же отметить, что в окраинных частях Московского артезианского бассейна фиксируются зоны инфильтрационного питания подземных вод, в том числе девонского комплекса, поэтому захоронение CO₂ в непосредственной близости не может быть осуществлено.

В рифейских, вендских и девонских отложениях МАБ промышленных скоплений углеводородов не выявлено. Зафиксированы отдельные нефтепроявления в рифейских отложениях при бурении скважин [4]. Следовательно, залежей углеводородов в пределах исследуемого региона не установлено, что свидетельствует с одной стороны об отсутствии надежных ловушек и флюидоупоров в регионе, с другой – о возможности создания газовых хабов по захоронению углекислого газа в водоносных горизонтах.

Таким образом, детальный анализ всех имеющихся геологических материалов на основе предложенной методики с учетом всех возможных ограничений позволил закартировать 16 перспективных участков для осуществления проектов CCS в вендском комплексе. Все они представляют собой структурные ловушки (рис.). Наибольшую площадь имеют 5, 6, 8 и 9 структуры. Толщины вендских отложений варьируются от 65 до 580 м, а эффективные – от 15 до 180 метров. Незначительные пластовые температуры позволяют осуществлять захоронение углекислого газа только в водорастворенном состоянии, за исключением 10 структуры, где пластовая температура достигает 40 градусов и давление составляет 19 МПа и закачка CO₂ может быть осуществлена в сверхкритическом состоянии.

Расчет объемов закачки углекислого газа в пределах вендского водоносного комплекса Московского артезианского бассейна позволил установить, что максимальные объемы в размере 630 млрд т могут быть утилизированы в структуру № 9 (рис.). При этом около половины площади этой структуры ограничены для реализации проектов CCS из-за наличия здесь особо-охраняемых территорий и населенных пунктов. Учитывая, что растворимость CO₂ в пластовой воде на начальном этапе не превышает 10 %, то наиболее вероятным объемом можно считать 63 млрд т для 9 структуры и суммарно по всем прогнозируемым объектам – 164 млрд т. Но, учитывая наибольшую экономическую рентабельность закачки CO₂ в сверхкритическом состоянии, то наиболее перспективной является ловушка №10 с прогнозируемой емкостью 13,4 млрд т.

Заключение

В настоящем исследовании впервые было проведено ранжирование территории Московского артезианского бассейна по перспективности реализации проектов CCS на основе методики, разработанной авторами. В пределах бассейна были закартированы участки со средними, низкими перспективами и бесперспективные. Основным результатом является карта перспектив реализации проектов CCS, на которой в пределах среднеперспективных земель выделены геологические структуры, рекомендованные для дальнейшего изучения.

Кроме того, полученные результаты позволили выполнить оценку емкости шестнадцати перспективных структур, что крайне важно для дальнейшего лицензирования, проектирования геологоразведочных работ с целью реализации проектов CCS. Общая потенциальная емкость структур оценена в 164 млрд т. При этом только одна структура по своим характеристикам позволяет вести закачку углекислого газа в сверхкритическом состоянии, остальные 15 позволяют осуществлять его закачку и геологическое хранение только в водорастворенном состоянии. Наиболее перспективной является структура №10 с прогнозируемой емкостью 13,4 млрд т. из-за наибольшей экономической рентабельности закачки CO₂ в сверхкритическом состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014, Новосибирского государственного университета по программе Приоритет-2030.

Литература

1. A review of developments in carbon dioxide storage / M.D. Aminu, S.A. Nabavi, C.A. Rochelle, V.Manovic // Applied Energy. – 2017. – V. 208. – P. 1389-1419.
2. Institutional decarbonization scenarios evaluated against the Paris Agreement 1.5 °C goal / R.J. Brecha, G. Ganti, R.D. Lamboll, Z. Nicholls, B. Hare, J. Lewis, M. Meinshausen, M. Schaeffer, C.J. Smith, M.J. Gidden // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – Article. 4304.
3. Climate Change 2022 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / P. R. Shukla, J. Skea, A. Reisinger et al. – IPCC: Cambridge University Press, 2022. – 1991 p.
4. Геология и нефтегазоносность Московской и Мезенской синеклиз: монография / В. П. Гаврилов, П. И. Дворецкий, В. Ф. Дунаев и др. – М.: ОАО «Газпром», 2000. – 157 с.
5. Садыкова Я. В. Гидрогеологическая стратификация Московского артезианского бассейна для целей реализации проектов CCUS / Я.В. Садыкова // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-Интерэкспо. Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Материалы XVIII международной конференции. – 2022. – Т. 2. – №1. – С. 256-259.
6. Региональный прогноз перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации / Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, И. И. Юрчик, Я. В. Садыкова и др. // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 3. – С.36-42.
7. Оптимальный комплекс критериев зонального прогноза перспектив захоронения углекислого газа в геологических формациях / Д.А. Новиков, Я. В. Фомина, И. И. Юрчик и др. // Экология и промышленность России. – 2023. – Т.27. – № 4. – С.44-49.

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД В КАЧЕСТВЕ РЕЗЕРВУАРА ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ CO₂

Харитонов Н.А.^{1,2}, Асеева А.В.², Корзун А.В.¹

¹ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

Необходимость удовлетворения растущих потребностей человечества в энергии привела к увеличению выбросов углекислого газа, что, вероятно, явилось одной из основных причин глобального потепления. Для минимизации поступления CO₂ в атмосферу во всем мире разрабатываются различные способы его «захоронения» или удержания. В настоящее время исследования в области удержания CO₂ ведутся многими научными группами, было выполнено много экспериментальных работ [3, 9], реализованы пилотные проекты по закачке диоксида углерода в различные геологические формации в природных условиях [10, 11].

В основном, для захоронения CO₂ используют осадочные природные формации, которые широко распространены на Земле и имеют высокую проницаемость, а также емкость. Этими резервуарами являются истощенные нефтяные/газовые месторождения либо глубокие горизонты соленосных толщ. К сожалению, при сохранении углекислого газа в подобных геологических резервуарах действуют только физические механизмы удержания и, поэтому существует значительный риск утечки CO₂. Кроме того, в глубоких горизонтах земной коры сверхкритический CO₂ весьма мобилен в пластовых рассолах, поэтому он может легко мигрировать, в случае если структурная целостность породы или ствола скважины будет нарушена.

Вероятность потери углекислого газа при утилизации может быть устранена, если использовать естественные свойства природных коллекторов, сложенных ультраосновными и основными горными породами, навсегда связывать CO₂. В отличие от других методов захоронения, методика «минерального удержания» позволяет трансформировать CO₂ в твердые минеральные агрегаты и полностью избавляет атмосферу от газа [13, 16, 17, 18]. В нашей работе мы анализируем выполненные на сегодняшний день экспериментальные и полевые исследования по карбонизации минералов в мафических магматических породах с целью *интерполировать накопленный мировой опыт на реальные объекты в России*.

Идея связывания углекислого газа путем взаимодействия с горными породами в процессе реакции карбонизации силикатов впервые была высказана в 1990 г. [13], а позднее были начаты экспериментальные исследования этого механизма [11]. Было доказано, что некоторые силикатные минералы (особенно, оливин и пироксены) являются наиболее подходящим исходным материалом [1, 8, 9, 10, 12 и др.]. Таким образом, основные и ультраосновные породы, состоящие преимущественно из оливина, орто- и клинопироксенов, являются наилучшим объектом для захоронения CO₂ путем карбонизации.

По нашему мнению, особенно перспективны в этом отношении базальты, поскольку, кроме выраженной способности к формированию карбонатных фаз, они обладают рядом уникальных свойств. Во-первых, базальты – широко распространенная магматическая порода, покрывающая значительные площади, что позволяет минимизировать расходы по транспортировке CO₂ до места захоронения и в то же время закачивать большие объемы газа.

В геологической истории Земли выявлены краткосрочные магматические импульсы, в течение которых происходило излияние больших объемов мантийных базитовых магм. Области, в которых сосредоточено значительное количество изверженного материала, обозначаются термином «Крупные изверженные провинции» или «LIPs». Лучшей сохранностью характеризуются LIPs, сформировавшиеся в мезозое и кайнозое, и проявленные в виде континентальных плато-базальтов (траппов), вулканических рифтовых полей, океанических плато, плато-базальтов океанических бассейнов, подводных хребтов и подводных горных цепей. Более древние LIPs, сформированные в палеозое и протерозое, часто глубоко эродированы и представлены в виде гигантских даек, провинций силлов и расслоенных интрузий.

В Российской Федерации наиболее обширные поля базальтов связаны с Сибирскими траппами, магматической провинцией высокоширотной Арктики, вероятны проявления фрагментов LIPs на территории Воронежского кристаллического массива, широко проявлены базальты в Забайкалье, на территории Сихотэ-Алиня, на Камчатке и т.д.

Во-вторых, некоторые разновидности базальтов обладают высокой пористостью, что позволяет закачивать больше CO₂. В отличие от базальтовых потоков ультраосновные породы в земной коре встречаются значительно реже и обладают незначительной пористостью.

И в третьих, CO₂ в надкритическом состоянии в базальтах способен к самопроизвольной кристаллизации в необычайно короткие сроки.

Базальт состоит преимущественно из двух минералов – клинопироксена $CaMgSi_2O_6$ (Cpx) и кальциевого плагиоклаза $(Ca,Na)Al_2Si_2O_8$ (Pl), погруженных в аморфную массу вулканического стекла (Glass) (рис. 1 А). В качестве второстепенных минералов (и минералов-фенокristов) выступают оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (Ol) и ортопироксен $(Mg,Fe)(Si_2O_6)$ (рис. 1 А и Б). Эти минералы обладают переменным составом и представляют собой изоморфные ряды, где, например катионы Mg²⁺ могут замещать Fe²⁺ в структуре кристалла. Кроме того, базальты очень часто содержат мантийные ксенолиты (рис. 1 В), также сложенные оливином и пироксенами.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

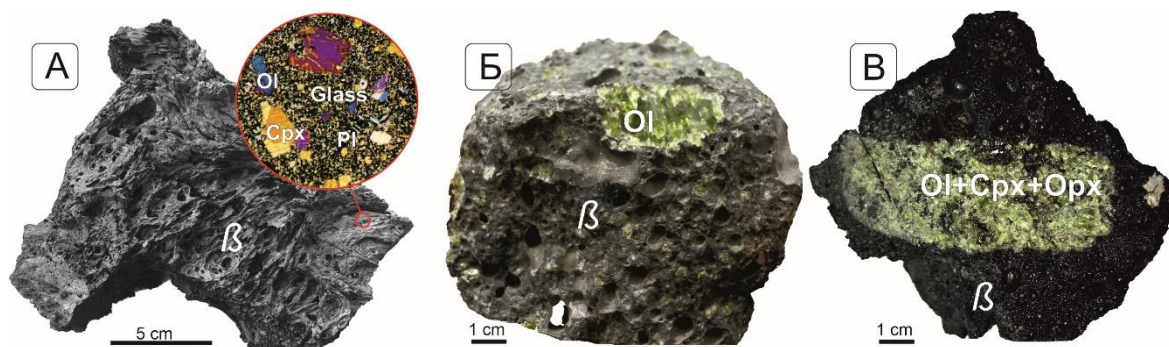


Рис. 1. Базальты: А – лавы, на врезке – их тонкий срез в поляризованном свете, Б – кристалл оливины в пористом оливиновом базальте, В – включение ультраосновных пород (ксенолит) в пористом базальте.

Силикатные минералы базальтов и мантийных ксенолитов, содержащие катионы двухвалентных металлов (например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) при реакции с агрессивным анионом CO_3^{2-} могут быть преобразованы и перекристаллизованы в базальтовых порах в виде агрегатов карбонатных минералов – кальцита, сидерита и магнезита. Реакция проходит по следующей схеме [1]: $(\text{Mg}, \text{Ca})_x\text{Si}_y\text{O}_{x+2y+z}\text{H}_2\text{z} + x\text{CO}_2 \rightarrow x(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3 + y\text{SiO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$

Эффективность карбонатизации зависит от исходного минерала и повышается в следующем порядке: пироксен, серпентин, оливин; т.е. наиболее эффективным минералом для процесса минерального связывания CO_2 является форстерит [13, 3]. Установлено, что для связывания 1 тонны CO_2 необходимо всего 1,6–1,8 тонны форстерита, тогда как других силикатных минералов значительно больше [6]. Кроме того, оливин не требует дополнительной термической или другой обработки.

К сожалению, в реальных условиях практически невозможно спрогнозировать вид карбонатной фазы кристаллизующейся при захоронении CO_2 . Также очень сложно оценить скорость реакций карбонатизации, поскольку существует множество параметров, которые влияют на механизмы протекания реакций в системе CO_2 -основные (ультраосновные) породы. Формирование вторичных минеральных фаз (глин, гидроксидов и цеолитов) в процессе взаимодействия будет также извлекать из системы выщелачиваемые катионы.

В мировой практике в настоящее время рассматриваются два принципиальных варианта связывания углекислого газа с минералами и породами: 1) *in situ*, на месте природного залегания пород, путем введения CO_2 в геологические объекты, содержащие силикатные минералы, необходимыми для образования карбонатов. Примером естественного захоронения CO_2 служат естественные выходы перидотитов в Омани, которые могут абсорбировать в год от 10 до 100 тысяч тонн углерода [6].

2) *ex situ*, образование карбонатных минералов происходит в изменённых (техногенных) геологических объектах (выветривание, хвосты) [11].

В первом случае, при захоронении CO_2 происходит «прямая карбонатизация» вмещающих пород, а во втором случае сначала происходит выщелачивание катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), и только затем осуществляется реакция карбонатизации [1].

Другим важным аспектом для успешной карбонатизации является агрегатное состояние CO_2 , взаимодействующего с породой. Взаимодействие CO_2 с породой возможно в газообразном виде, в жидком виде/флюида или в надкритическом состоянии. Обычно скорость реакций силикатных минералов с углекислым газом низка и возрастает с повышением парциального давления CO_2 . Ускорить растворение силикатных минералов и реакцию карбонатизации способно повышение давления, а также смешивание диоксида углерода с водой. В последнем случае происходит сдвиг pH пластовых вод в сторону более кислых растворов. Новейшими исследованиями была выявлена интенсивная карбонатная минерализация в образцах базальта, в который был закачан CO_2 в надкритическом состоянии. Рост карбонатных агрегатов при таком способе захоронения углекислого газа проходил очень быстро, в течение первых часов.

При захоронении газообразного углекислого газа, происходит прямая реакция газ – порода, в которой газообразный CO_2 реагирует с твердым силикатом, содержащим катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Это самый простой и дешевый подход, а основной минус подобного захоронения – низкая скорость реакций. Однако, присутствие воды в системе значительно увеличивает скорость реакции карбонатизации [16] и, поэтому был предложен метод водной карбонатизации. Примером осуществляемой подобной утилизации CO_2 служит проект CarbFix (Исландия), реализующийся с 2012 года по настоящее время [2, 5]. Плюсом подобного метода является невозможность утечки газа, так как растворенный CO_2 не обладает плавучестью и, соответственно, не способен мигрировать к поверхности земли. Следовательно, при утилизации нет необходимости в порода-покрышке. Улавливание газа начинается немедленно, и основная часть углерода карбонизируется в минералах в течение 1 года.

Состав исходного базальта значительно влияет на скорость и диапазон формирования карбонатных минералов [1]. В случае использования траппового базальта (рис. 2) формирование карбонатов регулируется парциальным давлением углекислого газа и сидерит образуется в диапазоне температур 80–250°C, а кальцит – до 430°C. При реакции CO_2 и исландских базальтов (базальтов срединно-океанических хребтов) температурный диапазон повышается и составляет для сидерита до 140–350°C, а кальцита – до 270–500°C.

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Емкость связывания CO₂ (г CO₂/кг породы) также зависит от температурных условий взаимодействия в системе газ-базальт, и она наибольшая при низких температурах (рис.3).

Опыт по закачке CO₂ в надкритическом состоянии проводился в рамках проекта Wallula Basalt в 2009 г. Скважина для закачки была пробурена в миоценовых базальтах плато Коламбия на глубину 1253 м, в интервале ~828-887 м ниже поверхности находились три брекчированные, пористые, проницаемые зоны, перекрытые непроницаемыми массивными лавами. В скважину для утилизации было закачено ~977 т сверхкритического CO₂ в течение 3 недель. Через 24 месяца скважина была повторно пройдена для отбора проб. При исследовании боковых кернов были обнаружены карбонатные конкреции янтарного цвета, которые были идентифицированы как анкерит Ca(Fe,Mn)(CO₃)₂. Дальнейший изотопный анализ углерода показал, что конкреции химически отличались от природных карбонатов, присутствующих в базальте, и четко коррелировали с изотопной характеристикой закачанного CO₂.

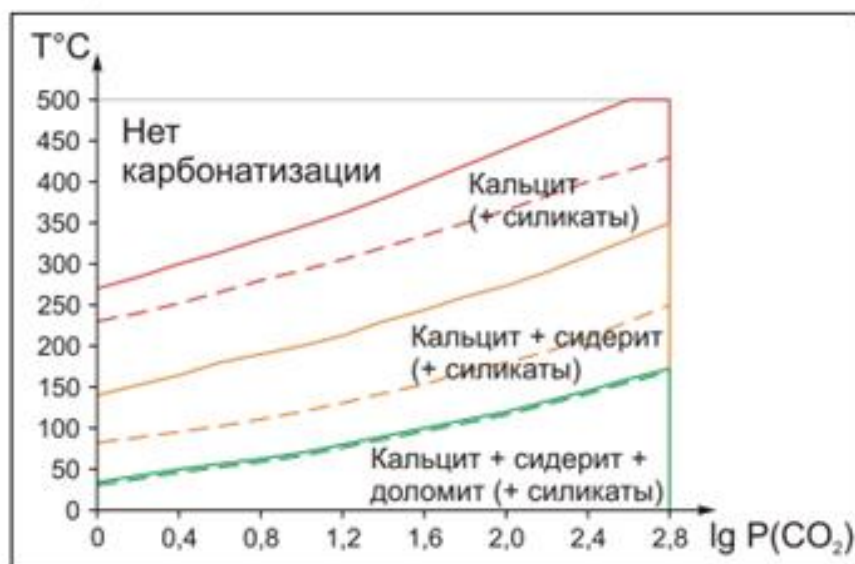


Рис. 2. Зависимость областей формирования карбонатных минералов от состава исходных базальтов (заимствовано из [1]). Сплошная линия – границы областей для исландских базальтов, штриховка – для траптовых базальтов

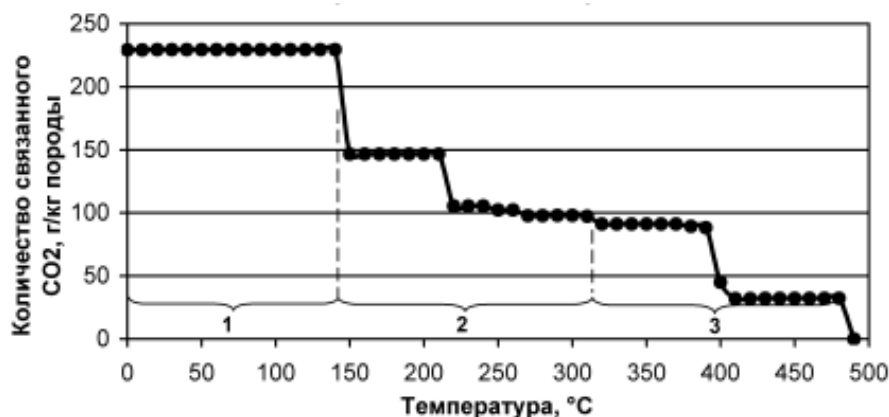


Рис. 3. Зависимость количества связанного CO₂ в карбонатах от температурных условия системы (при pCO₂ – 251 бар). Заимствовано из работы [1]. 1 – область формирования кальцита, доломита и сидерита; 2 – область образования кальцита и сидерита; 3 – образование кальцита

Важным преимуществом захоронения CO₂ в виде растворенного в воде газа является невысокая стоимость захоронения. Энергия, необходимая для нагнетания воды с CO₂раств. до 25 бар при 25 °С меньше энергии, необходимой для сжатия чистого CO₂ до жидкого состояния при этой же температуре. Однако, в случае увеличения давления более 25 бар захоронение CO₂жидкой является менее энергоемким, чем захоронение углекислого газа в виде смеси H₂O+CO₂. Растворение CO₂ в воде перед его захоронением ограничивает риск утечки газа, однако преимущества закачки CO₂жидкой/сверхкр. в базальтовые покровы заключается в необходимости меньшего количества скважин при захоронении эквивалентного объема газа.

Стоит отметить, что несмотря на кажущееся значительное количество экспериментальных и расчетных исследований по моделированию захоронения CO₂ в основных/ультраосновных породах полученные результаты неоднозначны. В мире выполняется на долгосрочной основе всего три пилотных проекта, и нет ни одного в Российской

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Федерации. Проведенный анализ существующих сведений об опыте захоронения углекислого газа в основные и ультраосновные породы показывает, что базальты, несмотря на высокую стоимость утилизации, должны рассматриваться в качестве основного хранилища CO₂ в ближайшей перспективе поскольку данный способ позволяет надолго избавить атмосферу от избыточных выбросов CO₂. Ультраосновные породы не могут рассматриваться в качестве значимого резервуара для захоронения CO₂, так как редки и обладают незначительной пористостью. Необходимыми условиями использования базальтов является наличие их мощных неизменных покровов с высокой пористостью и порфировой структурой. Применительно к Российской Федерации наиболее подходящими районами, по нашему мнению, являются базальтовые образования Сибири (Сибирские траппы) и магматическая провинция высокоширотной Арктики.

Литература

1. Сушенцова Б.Ю. Взаимодействие углекислого газа с ультраосновными и основными породами: экспериментальное и термодинамическое моделирование. Автореферат кандидат диссерт. Москва. 2013
2. Alfredsson H.A., Hardarson S.B., Franzson H., Gislason S.R. CO₂ sequestration in basaltic rock at the Hellisheidi site in SW Iceland: stratigraphy and chemical composition of the rocks at the injection site.//*Miner. Mag.*, 2008, v. 72 (1), pp. 1-5.
3. Daval D., Sissmann O., Menguy N., Saldi G.D., Guyot F., Martinez I., Corvisier J., Garcia B., Machouk I., Knauss K.G., Hellmann R. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂.//*Chem. Geol.*, 2011, v. 284, pp. 193-209.
4. Gerdemann S.J., O'Connor W.K., Dahlin D.C., Penner L.R., Rush H. Ex situ aqueous mineral carbonation.//*Environ. Sci. Technol.*, 2007, v. 41, pp. 2587-2593.
5. Gislason S.R., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., Oelkers E.H., Gunnlaugsson E. et al. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project.//*Int. J. Greenh. Gas Cont.*, 2010, v. 4, pp. 537-545.
6. Goff F., Lackner K.S. Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks.//*Environ. Geosci.*, 1998, v. 5 (3), pp. 89-101.
7. Goldberg D.S., Takahashi T., Slagle A.L. Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt.//*Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2008, v. 105 (29), pp. 9920-9925.
8. Gysi A.P., Stefansson A. CO₂-water-basalt interaction. Low temperature experiments and implications for CO₂ sequestration into basalts.//*Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012a, v. 81, pp. 129-152
9. Hänchen M., Prigiobbe V., Baciocchi R., Mazzotti M. Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure // *2008 Chemical Engineering Science* 63(4):1012-1028
10. Huijgen W.J.J., Ruijg G.J., Comans R.N.J., Witkamp G.J. Energy consumption and net CO₂ sequestration of aqueous mineral carbonation.//*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, v. 45, pp. 9184-9194
11. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage/Prepared by working Group HI of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz B., Davidson O., de Coninck H.C., Loos M., Meyer L.A. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005, 442 p. and CO₂ pressure.//*Chem. Eng. Sci.*, 2008, v. 63, pp. 1012-1028.
12. Lackner K.S., Wendt, Butt D.P., Sharp D.H., Joyce E.L. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals.//*Energy*, 1995, v. 20 (11), pp. 1153-1170.
13. Oelkers E.H., Gislason S.R., Matter J. Mineral carbonation of CO₂.//*Elements*, 2008, v. 4, pp. 333-337.
14. Seifritz W. CO₂ disposal by means of silicates.//*Nature*, 1990, v. 345, p. 486
15. Sipila J., Teir S., Zevenhoven R. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2005 – 2007. Finland, 2008, 53 p.
16. Snæbjörnsdóttir, S.Ó., Sigfússon, B., Marieni, C. et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation. *Nat Rev Earth Environ* 1, 90–102 (2020). <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0011-8>
17. Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E.H. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates.//*Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, pp. 858-870.

ПРОГНОЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗЫ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO₂ НА ДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОДЗЕМНОМ ХРАНИЛИЩЕ ГАЗА

Хархордин И.Л.¹, Тудвачёв А.В.²

¹ООО «Геостройпроект», г. Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Геологический центр СПбГУ», г. Санкт-Петербург, Россия

Россия присоединилась к Парижскому соглашению к Рамочной конвенции ООН по изменению климата, которая предусматривает стабилизацию уровня поступления антропогенных парниковых газов в атмосферу на уровне 1990-го года [8], также Правительством РФ разработана концепция [5], направленная на реализацию стратегии по снижению углеродоемкости российской экономики. Одним из наиболее перспективных способов утилизации избыточного CO₂ является его захоронение в геологических структурах [10], в т.ч. в пределах истощенных газовых месторождений [3]. Особенностью рассматриваемого газового месторождения является то, что в настоящее время оно продолжает использоваться в качестве подземного хранилища газа. Международный опыт моделирования физико-химических процессов, сопровождающих миграцию углекислого газа, показывает, что в процессе миграции значительная часть углекислого газа может перейти в связанное состояние в составе различных минеральных фаз [11, 12].

В качестве целевого горизонта для подземного захоронения углекислого газа предполагается использовать хадумский горизонт Северо-Ставропольского газового месторождения (в настоящее время – Северо-Ставропольское ПХГ). В структурном плане оно представляет собой два поднятия, разделенных небольшой седловиной. Более крупное Северо-Ставропольское поднятие используется в качестве ПХГ, а Пелагиадинская структура рассматривается как перспективный резервуар для подземного захоронения углекислого газа. Площадь Пелагиадинской структуры составляет 130 км². Она имеет широкий свод, а углы падения крыльев не превышают 1.5 градуса, дизъюнктивные нарушения отсутствуют.

При моделировании эволюции системы вода-порода-газы в настоящее время используется два подхода. В первом случае акцент делается на разрушающее действие воды, тогда эволюция системы рассматривается через увеличение соотношения прореагировавших объемов твердой и жидкой фаз. Примеры таких расчетов можно найти в работах С.Р. Крайнова и Б.Н. Рыженко [6], О.А. Лиманцевой [7]. Второй подход восходит к работам В.И. Вернадского [4], С.Л. Шварцева [2] и др. [1], когда вода рассматривается как созидающая и преобразующая сила, а эволюция анализируется

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

на основе концепции о равновесно-неравновесном состоянии системы вода-порода-газы. Основное внимание при этом с первичной минеральной ассоциации переносится на вторичную. Первый подход применим при теоретическом анализе, но часто даёт расчётные концентрации, сильно отличающиеся от аналитических, что затрудняет его использование в практических расчетах. Во-втором случае на этапе построения геохимической модели можно исследовать гипотезы о равновесии раствора с комплексом вторичных минералов и, исходя из этого анализа, сформировать модель, учитывающую равновесно-неравновесный характер системы. В работе использован второй подход.

Для расчетов использован разрабатываемый в Геологической службе США (USGS) программный комплекс PHREEQC. Программа находится в свободном доступе [9]. PHREEQC позволяет решать широкий спектр гидрогеохимических задач как в равновесной, так и в неравновесной постановке. Имеется большой набор опций для формирования начального состава раствора.

Минералогическая и петрографическая характеристика пород хадумского горизонта представлена в таблице 1. Состав глинистых минералов для всех типов пород – гидрослюдисто-монтмориллонитовый с примесью каолинита и хлорита. Воды хлоридные натриевые с минерализацией 22-28 г/л. Пластовые температуры в естественных условиях составляют 60-70 °С.

Таблица 1

Характеристика пород коллектора Северо-Ставропольского ПХГ (хадумского горизонта)

| Параметр | Типы пород | | | |
|------------------------------|--|--|--|--|
| | Алевриты | Алевриты глинистые | Алевролиты глинистые | Алевролиты сильно глинистые |
| Пористость, % | 37-41 | 35-37 | 33-35 | 26-33 |
| Плотность, кг/м ³ | 1600-1700 | 1700-1750 | 1750-1800 | 1800-1900 |
| Содержание обломков, % | 95-100 | 90-95 | 85-95 | 75-85 |
| Состав обломков, % | Кварц (80-90), полевые шпаты (5-10), глауконит (7), слюды (3), кремнистые породы (2) | Кварц (80-90), полевые шпаты (5-10), глауконит (7), слюды (3), кремнистые породы (2) | Кварц (85-95), полевые шпаты (до 10-12), слюды (до 8), кремнистые породы (2) | Кварц (85-95), полевые шпаты (до 10-12), слюды (до 8), кремнистые породы (2) |
| Глинистость, % | 0-5 | 5-10 | 10-15 | 15-25 |

Постановка задачи физико-химического моделирования состоит из двух частей. На первом этапе выполняется расчет начального раствора на основе гипотезы о равновесии со вторичной минеральной ассоциацией (таблица 2). Анализировались различные варианты постановки задачи. Для верификации расчетов использовалась расчетная величина общей щелочности, требование ненасыщенности растворов по кальциту (карбонатный цемент в пласте отсутствует) и наличие недостатка насыщения по другим потенциальным вторичным фазам. Расчетное значение общей щелочности составило 6.6 мг-экв/л при экспериментальном 8.7 мг-экв/л. Небольшой недостаток насыщения сохранился по кальциевому и калиевому монтмориллониту – индекс насыщения (SI) составил -0,09 и -0,12, соответственно. По каолиниту раствор сохранил небольшое пересыщение – SI=0,08. Незначительные пересыщения были также зафиксированы по некоторым цеолитам, но они не были обнаружены при минералогических исследованиях.

Таблица 2

Постановка задачи и результаты расчета начального состава раствора с использованием гипотезы о равновесии раствора со вторичной минеральной ассоциацией (скв. Р-17-П, гл. 924 м)

| Показатель, ед. изм. | Нач. значение | Способ расчета | Расчетное значение |
|--|---------------|--|--------------------|
| T, °С | 67 | Фиксирована | 67 |
| Плотность, кг/дм ³ | 1,0177 | Аналитическое значение | 1,0177 |
| pH | - | Гипотеза о равновесии с селадонитом (К-глауконитом) | 6,175 |
| Na, моль/кг H ₂ O | 0,4 | Аналитическая концентрация, корректировка по электронейтральности | 0,3549 |
| K, моль/кг H ₂ O | - | Гипотеза о равновесии с иллитом | 0,02824 |
| Ca, моль/кг H ₂ O | 0,0092 | Аналитическая концентрация | 0,0092 |
| Mg, моль/кг H ₂ O | - | Гипотеза о равновесии с магниевым монтмориллонитом | 0,002714 |
| Cl, моль/кг H ₂ O | 0,400 | Аналитическая концентрация | 0,400 |
| SO ₄ , моль/кг H ₂ O | 0,0012 | Аналитическая концентрация | 0,0012 |
| ΣCO ₂ | - | Гипотеза о равновесии с CO ₂ (г) при pCO ₂ =0.342 атм. | 1,137e-02 |
| SiO ₂ | - | Гипотеза о слабом пересыщении кварцем при SI=0.1 | 5,196e-04 |
| Al | - | Гипотеза о равновесии с натриевым монтмориллонитом | 2,909e-08 |

На втором этапе решалась прогнозная задача изменения состава раствора и вторичной минеральной ассоциации при закачке углекислого газа (Таблица 3). На втором этапе к модельному начальному раствору была добавлена вторичная минеральная ассоциация таким образом, чтобы целевые индексы насыщения по минералам, присутствующим в породе, соответствовали расчетным индексам с первого этапа. Кроме того, в ассоциацию добавлены вероятные вторичные минеральные фазы, которые могут потенциально сформироваться при увеличении количества углекислого газа. Газовая фаза, состоящая только из углекислого газа с давлением, соответствующим равновесному с расчетным начальным

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

раствором, была также добавлена к системе с учетом того, что газонасыщенность в хадумском горизонте в пределах Пелагинского поднятия составляет порядка 20 %. Далее в систему добавлялся дополнительный углекислый газ. Расчет выполнялся на 1 кг H₂O (на начало расчета), для газовой фазы задано условие постоянного объёма.

Таблица 3

Постановка задачи расчета эволюции раствора и породы с использованием гипотезы о равновесии раствора со вторичной минеральной ассоциацией

| Среда | Показатель, ед. изм. | Описание, условие | Значение |
|---------|--------------------------------|--|---------------|
| Раствор | Состав | Колонка 4 в таблице 2 – начальный расчетный состав | - |
| | Пористость, % | | 35 |
| Порода | Плотность мин. части, кг/л | | 2,7 |
| | Газонасыщенность, % | | 20 |
| | К-глауконит, моль | Равновесие, SI=0 | 44,243 |
| | Иллит, моль | Равновесие, SI=0 | 26,127 |
| | Mg-монтмориллонит, моль | Равновесие, SI=0 | 2,069 |
| | Na-монтмориллонит, моль | Равновесие, SI=0 | 13,664 |
| | Кварц, моль | Фиксированная насыщенность, SI=0,1 | 358,917 |
| | Са-монтмориллонит, моль | Фиксированная насыщенность, SI=-0,09 | 1,941 |
| | К-монтмориллонит, моль | Фиксированная насыщенность, SI=-0,12 | 1,936 |
| | Каолинит, моль | Фиксированная насыщенность, SI=0,08 | 0,971 |
| | Кальцит | Изначально отсутствует, целевой SI=0 | 0 |
| | Доломит-неупорядоченный | Изначально отсутствует, целевой SI=0 | 0 |
| | Давсонит | Изначально отсутствует, целевой SI=0 | 0 |
| | Магнезит | Изначально отсутствует, целевой SI=0 | 0 |
| Газ | CO ₂ (g), моль | Равновесный с раствором газ в объеме 4 литра | 4,901e-02 |
| | Доп. CO ₂ (g), моль | Порции при добавлении к начальной системе | 0,1 1 5 10 20 |

Таблица 4

Результаты расчета эволюции раствора и породы с использованием гипотезы о равновесии раствора со вторичной минеральной ассоциацией и газовой фазой при захоронении углекислого газа

| Показатель, ед. изм. | Добавлено CO ₂ , моль | | | | |
|--|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,1 | 1,0 | 5 | 10 | 20 |
| Раствор, моляльности | | | | | |
| pH | 6,181 | 6,155 | 6,257 | 6,267 | 6,124 |
| ΣCO ₂ | 1.583e-02 | 4.766e-02 | 6.138e-02 | 6.215e-02 | 3.635e-01 |
| Щелочность | 9.432e-03 | 2.755e-02 | 3.874e-02 | 3.946e-02 | 1.989e-01 |
| Na+ | 3.489e-01 | 3.727e-01 | 3.738e-01 | 3.643e-01 | 1.103e-01 |
| K+ | 2.774e-02 | 2.951e-02 | 2.678e-02 | 2.610e-02 | 4.276e-01 |
| Ca+ | 8.454e-03 | 2.398e-03 | 1.378e-03 | 1.311e-03 | 5.551e-04 |
| Mg+ | 2.644e-03 | 3.202e-03 | 1.847e-03 | 1.759e-03 | 7.646e-04 |
| Al+++ | 2.904e-08 | 2.782e-08 | 3.266e-08 | 3.318e-08 | 1.674e-08 |
| SiO ₂ | 5.196e-04 | 5.196e-04 | 5.202e-04 | 5.202e-04 | 5.183e-04 |
| Порода, моль | | | | | |
| К-глауконит | 4.388e+01 | 4.337e+01 | 4.065e+01 | 3.812e+01 | 3.390e+01 |
| Иллит | 2.779e+01 | 2.865e+01 | 3.318e+01 | 3.739e+01 | 4.365e+01 |
| Mg-монтмориллонит | 3.561e+00 | 4.260e+00 | 0 | 0 | 0 |
| Na-монтмориллонит | 1.365e+01 | 1.357e+01 | 1.314e+01 | 7.802e+00 | 0 |
| Кварц | 3.601e+02 | 3.627e+02 | 3.764e+02 | 3.932e+02 | 4.194e+02 |
| Са-монтмориллонит | 1.481e+00 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| К-монтмориллонит | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Каолинит | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Кальцит | 7,635e-02 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Доломит-неупорядоченный | 0 | 3.270e-01 | 3.280e-01 | 3.280e-01 | 3.288e-01 |
| Давсонит | 0 | 0 | 1.207e-01 | 1.881e+00 | 4.735e+00 |
| Магнезит | 0 | 1.438e-01 | 3.978e+00 | 7.214e+00 | 1.245e+01 |
| Газовая фаза | | | | | |
| CO ₂ , моль | 6,777e-02 | 2.132e-01 | 2.395e-01 | 2.395e-01 | 1.789e+00 |
| Давление, атм. | 0,4729 | 1,488 | 1,671 | 1,671 | 12,49 |
| Количество воды в системе, кг | | | | | |
| H ₂ O | 1.028 | 1.037 | 1.087 | 1.121 | 1.172 |
| Перераспределение добавленного CO ₂ между фазами, % | | | | | |
| Газовая фаза | 18.76 | 16.42 | 3.81 | 1.90 | 8.70 |
| Раствор | 4.90 | 3.81 | 1.11 | 0.58 | 2.07 |
| Порода | 76.35 | 79.78 | 95.09 | 97.51 | 89.21 |

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Основные результаты расчета представлены в таблице 4. При интерпретации данных, во-первых, нужно учитывать, что в растворе на 1 кг воды приходилось менее 1 моля растворенных солей, в то время как равновесная минеральная ассоциация содержала десятки молей глинистых минералов, во-вторых, исходный состав был завязан на минеральную ассоциацию, т.е. все последующие трансформации связаны исключительно с добавлением в систему углекислого газа. По мере увеличения количества добавленного в систему углекислого газа происходит ступенчатая трансформация равновесной минеральной ассоциации. При смене минеральной ассоциации происходят существенные изменения в составе раствора и парциальном давлении углекислого газа. Сразу отметим, что за счет трансформации монтмориллонита в другие минералы в системе происходит постоянное увеличение количества воды.

Уже после добавления в систему 0,1 моля CO₂ из системы исчезают каолинит и калиевый монтмориллонит и появляется кальцит, который связывает большую часть углекислого газа. В растворе в полтора раза увеличивается общая жесткость и примерно на 10 % снижается концентрация кальция.

Добавление 1 моля CO₂ приводит исчезновению из минеральной ассоциации кальцита и кальциевого монтмориллонита и добавлению к ней доломита и магнетита, которые связывают почти 80 % добавленного углекислого газа. Щелочность раствора увеличивается почти в три раза, происходит резкое снижение концентрации кальция.

После добавления 5 молей CO₂ исчерпывается магниевый монтмориллонит и начинается осаждение давсонита. Доля связанного в породе углекислого газа достигает 95 процентов, парциальное давление углекислого газа увеличивается незначительно. В растворе снижается концентрация магния.

Добавление ещё 5 молей углекислого газа не приводит к смене минеральной ассоциации. Доля связанного в породе углекислого газа превышает 97 %, давление в газовой фазе практически не меняется, стабильным остается и состав раствора.

При добавлении 20 молей CO₂ из минеральной ассоциации полностью исчезает монтмориллонит, происходит существенная трансформация состава раствора. Способность породы к дальнейшему связыванию углекислого газа снижается, происходит резкий рост его парциального давления в газовой фазе. Резко увеличивается щелочность и снижаются концентрации магния и кальция. Очень высокие концентрации калия, вероятно, являются артефактом, т.к. расчетах не учтено, что глауконит является минералом переменного состава, а использована его чисто калиевая разновидность (селадонит), для которой есть термодинамические данные.

По всем не включенным в модель, но имеющимся в использованной базе данных (Inl.dat) минеральным фазам раствор остается ненасыщенным.

Основные выводы по результатам работы.

1. Формальный подход с использованием аналитического состава воды и валового состава породы уже на первых шагах приводит к существенному перераспределению элементов как между жидкой и твердыми фазами, так и внутри минеральных фаз. На фоне формирования равновесия внутри рассматриваемой системы становится сложно вычлнить эффект от внешнего воздействия на неё. Предложенный подход, основанный на теории равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода-газы, развитой Степаном Львовичем Шварцевым, позволяет, отталкиваясь от принципа равновесия воды со вторичными минеральными фазами, сформировать расчетное равновесное состояние системы, а эффект от внешнего воздействия получить в чистом виде.

2. Количество растворенных в воде элементов обычно намного меньше, чем их количество в составе вторичных минеральных фаз, таким образом, перераспределение компонентов внутри вторичной минеральной ассоциации является важным фактом стабилизации состава природных вод при внешнем воздействии. В [4] Владимир Иванович Вернадский рассматривает природные воды как минералы, в этом контексте можно говорить о некотором парагенезисе воды со вторичной минеральной ассоциацией.

3. Хадумский горизонт в пределах Пелагиадинской структуры обладает большим потенциалом к связыванию в составе породы захораниваемого углекислого газа. Наиболее вероятными минеральными фазами являются доломит, давсонит и магнетит. Захоронение углекислого газа будет сопровождаться разрушением монтмориллонита и заменой глинистого цемента на карбонатный.

4. Перераспределение углекислого газа в системе вода-газ-алюмосиликатная порода – процесс длительный. При моделировании процесса закачки следует ориентироваться только на растворение CO₂ в воде. Взаимодействие с породой нужно учитывать в долгосрочных прогнозах воздействия захоронения углекислого газа в подземном пространстве на окружающую среду.

5. Трансформация монтмориллонита в другие алюмосиликатные минералы в процессе взаимодействия с углекислым газом приводит к высвобождению из породы дополнительного количества воды.

Литература

1. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 томах. Т. 1 [Текст]: Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / А.В. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев и др.; Отв. ред. тома С.Л. Шварцев. – Издательство СО РАН. – 2005. – 244 с.
2. Гидрогеохимия зоны гипергенеза [Текст] / С.Л. Шварцев. – М.: Недра. – 1978. – 288 с.
3. Захоронение промышленных выбросов углекислого газа в геологические структуры [Текст] / С.А. Переверзева, П.К. Коносовский, А.В. Тудвачёв и др. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Геология. – 2014. – Сер. 7. – Вып. 1. – С. 5–21.
4. История природных вод [Текст] / В.И. Вернадский; Отв. ред. С.Л. Шварцев, Ф.Т. Яншина. – М.: Наука. – 2003. – 750 с.
5. Концепция формирования системы мониторинга, отчетности и проверки объемов выброса парниковых газов в Российской Федерации [Электронный ресурс]: Распоряжение правительства Российской Федерации от 22 апреля 2015 года № 716-р. – Режим доступа: <http://government.ru/docs/17826/>.
6. Крайнов, С.Р. Анализ проблемы происхождения хлоридных подземных вод и рассолов в массивах кристаллических пород методами термодинамического моделирования геохимических процессов в системах гранит/вода. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко // Геохимия. – 1997. – № 10. – С. 1035–1057.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

7. Лиманцева, О.А. Модуль стока и массопотоки химических элементов [Текст] / Геохимия осадочных бассейнов: Труды российской научной конференции. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2007. – С. 276-280
8. О принятии Парижского соглашения [Электронный ресурс]: Постановление правительства Российской Федерации от 21-го сентября 2019 года № 128. – Доступ из Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: <https://docs.cntd.ru/document/561281256>.
9. Официальный сайт Геологической службы США (USGS). Раздел «программное обеспечение». PHREEQC V.3 Режим доступа: <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>.
10. A probabilistic assessment methodology for the evaluation of geological carbon dioxide storage. [Электронный ресурс] / S.T. Brennan, R.C. Burrus, M.D. Merrill et al. // USGS, Open-File Report 2010-1127. – 2010. – 39 p. – Режим доступа: <https://pubs.usgs.gov/of/2010/1127/>.
11. Aradottir, E., Multidimensional reactive transport modelling of CO₂ mineral sequestration in basalt at the Hellisheidi geothermal field, Island. / Aradottir, E., Sonnenthal, E., Brjonnsson, G., et al. // International Journal of Greenhouse Gas Control. – V. 9. – pp. 24-40.
12. Battistelli, A., Thermodynamics related processes during the migration of acid gases and methane in deep sedimentary formations [Text] / Battistelli, A., Berry, P., Bondua, S. et al. // Proceedings, TOUGH Symposium 2015, Berkeley, - 2015. – p. 14-21.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНДЕНСАТА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ЗАХОРОНЕНИЯ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ (НА ПРИМЕРЕ СВАЛКИ Г. УЛАН-УДЭ)

Чередова Т.В.^{1,2}, С.Г. Дорожкевич²

¹Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия

²Геологический институт им. Н.Л. Дobreцова СО РАН, Улан-Удэ, Россия

Объекты захоронения промышленных и бытовых отходов являются источниками химического и санитарного загрязнения всех компонентов окружающей среды. Загрязнению могут быть подвержены прилегающие к свалке почвы, подземные водоносные горизонты, поверхностные водные объекты, расположенные в зоне влияния свалок, атмосферный воздух. Особую опасность представляют собой объекты, организованные стихийно, без проведения соответствующих инженерно-экологических, геологических, гидрологических, гидрометеорологических изысканий и оценки воздействия на окружающую среду. К таким объектам относятся свалки отходов, характерные для многих населенных пунктов нашей страны. Кроме отсутствия проектной документации, на таких объектах при их создании зачастую не была организована система контроля за составом и массой захороненных отходов, что приводило к хаотичному заполнению свалок несортированными отходами.

Состав бытовых отходов достаточно разнообразен и может различаться в зависимости от экономического благосостояния региона, типа населенного места (город, деревня), климатических особенностей местности. В работах некоторых авторов [5] показано, что для стран со средне-высоким доходом, к которым отнесена Россия, процент образования органических отходов составляет 54%, бумаги и картона – 14%, пластика – 11%, металла – 3%, стекла – 5%. В работах других авторов [1], напротив, указано, что основным компонентом бытовых отходов являются бумага и картон – 36,6 % по массе, далее следуют пищевые отходы – 27,5%, древесина, стекло, металл, текстиль и пластик – в сумме около 20 %, остальная часть представлена прочими отходами и отсевом. Тем временем, практика эксплуатации полигонов показала, что в составе захороненных отходов зачастую встречаются и опасные компоненты: ртутные термометры, люминесцентные лампы, фотоэлементы, лакокрасочные материалы, просроченные пестициды и лекарственные средства. Результаты работ по установлению компонентного состава твердых коммунальных отходов в г. Улан-Удэ, проведенных при разработке территориальной схемы в области обращения с отходами в 2019 г [2] подтвердили, что в состав ТКО входят опасные отходы, содержание которых в сумме достигает 0,52% от массы ТКО (табл. 1).

Попадая в тело свалки компоненты отходов подвергаются активной биогеохимической деструкции, выражающейся в комплексной работе населяющих свалку микроорганизмов при определенных физико-химических условиях, создающихся в теле полигонов. В результате биогеохимических процессов часть потенциально опасных химических элементов может переходить в водорастворимую форму, мигрируя с потоками испаряющейся влаги к поверхности свалок. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение химического состава испаряющейся влаги (конденсата), с поверхности свалок бытовых отходов.

Таблица 1

Морфологический состав ТКО г. Улан-Удэ

| № п/п | Компонент | Процентное содержание, % по массе |
|-------|--|-----------------------------------|
| 1 | Пищевые отходы | 65,77 |
| 2 | Бумага, картон | 6,00 |
| 3 | Дерево | 4,12 |
| 4 | Черный, цветной металл | 1,26 |
| 5 | Текстиль | 2,21 |
| 6 | Пластмасса (ПЭТ, пленка и прочий пластик) | 11,69 |
| 7 | Стекло | 6,45 |
| 8 | Тетрапак | 0,61 |
| 9 | Опасные отходы: батарейки аккумуляторы, тара от растворителей, красок, лаков, ртутные лампы, лекарства | 0,52 |

В качестве объекта исследования была выбрана свалка коммунальных отходов г. Улан-Удэ, расположенная в п. Сотниково (Иволгинский район, Республика Бурятия). Свалка расположена в сухой пади левобережной части долины

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

реки Селенга. Район исследования характеризуется развитием широкого комплекса интрузивных, осадочных и метаморфических пород, различных по возрасту, генезису и литологическому составу, среди которых распространены породы докембрия, нижнего кембрия, нижнего и верхнего мела, неогена и четвертичные отложения. Четвертичные отложения представлены аллювиальными отложениями реки Селенги и делювиально-пролювиальными песчаными и крупнообломочными отложениями. Расстояние от границы свалки до ближайшего жилого массива составляет около 1 км, до ближайшего водного объекта (р. Селенга) – около 2 км. За период функционирования свалки с 2011 г. по 2015 г. была заполнена одна чаша площадью 2,77 га, объем накопленных отходов составил около 97,1 тыс.т. В настоящее время свалка закрыта, но не рекультивирована. Свободный доступ к открытой свалке приводит к захламлению прилегающей территории.

Пробы конденсата были отобраны в теплый период течение 2021-2022 г.г. Отбор проб был проведен по трансекте (рис. 1), начало которой было заложено на фоновом участке, расположенном за пределами территории свалки с наветренной стороны выше по течению грунтовых вод на расстоянии 300 м от границы захороненных отходов, окончание – за пределами чаши свалки ниже по течению подземных грунтовых вод с подветренной стороны на расстоянии 50 и 300 м.



Рис. 1. Схема точек отбора проб конденсата на свалке п. Сотниково

Для отбора проб была использована мобильная установка по сбору конденсата, разработанная сотрудниками лаборатории гидрогеологии и геоэкологии ГИН СО РАН (Плюснин А.М, Залуцкий А.В.) [7]. Принцип работы установки основан на солнечной дистилляции (рис. 2). Мобильная установка, состоящая из ПВХ-цилиндра (диаметром 1 м² и высотой 0,5 м), устанавливалась на поверхности почвы/грунта. В центре окружности ставилась емкость для сбора конденсата. Цилиндр закрывался полиэтиленовой пленкой, в центр которой помещался груз, создающий ребра жесткости. Края пленки выводились за края цилиндра и закреплялись для предотвращения выхода испаряющейся влаги. По мере нагревания поверхности от солнечной энергии, объем установки насыщался испарениями почвенной влаги, которые при наступлении точки росы конденсировались на внутренней стороне пленки (6) и стекали по ребрам жесткости в емкость (3). Объем конденсата варьировался от 10 до 60 см³.

Микроэлементный анализ конденсата был проведен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ISP-MS) на масс-спектрометре «Agilent 7500 се» (США) в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск). Ошибки измерения оценивали с помощью показателя зависимости коэффициента вариации (RCD, %) от величины аналитического сигнала (N, имп/с), установленного экспериментально: $RSD\% = 125,71 \times N^{-0,33103}$, где N = 20 – 20 000 имп/с. Анализ макрокомпонентного состава конденсата был проведен в лаборатории ЦКП «Прогресс» ФГБОУ ВО ВСГУТУ (г. Улан-Удэ) с помощью метода капиллярного электрофореза на системе Капель-105М.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

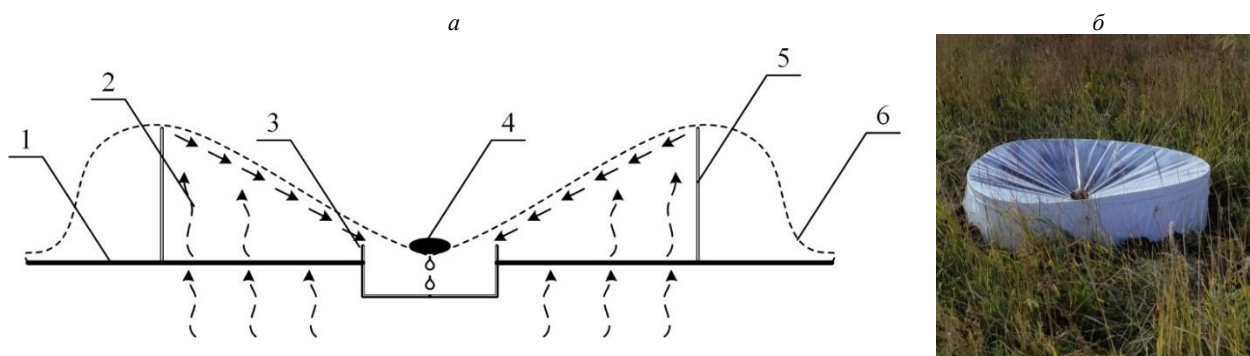


Рис. 2 Схема (а) и общий вид (б) мобильной установки для сбора конденсата
1 – поверхность почвы; 2 – испаряющаяся влага; 3 – емкость для сбора конденсата; 4 – груз;
5 – стенки цилиндра; 6 – полиэтиленовая пленка

Результаты и обсуждения

Методом капиллярного электрофореза было проанализировано 11 показателей катионно-анионного состава конденсата: Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . В целом пробы конденсированной влаги относятся к ультрапресным водам. Катионный состав конденсированной влаги магниевно-натриево-кальциевый независимо от места отбора проб. Отмечено изменение анионного состава конденсата в пробах, отобранных на теле свалки: если на фоновых участках конденсированные воды были отнесены к хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатным, то в пробах конденсата, отобранных на теле свалки – к сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатным.

Численные значения концентрации (С, мг/л) катионов и анионов в конденсате, отобранном на теле свалки, превышали фоновые значения в диапазоне 1,18-12,06 раз (рис. 3). Как следствие, общая минерализация конденсата со свалки превышала фоновые значения в 4,64 раза. Наиболее яркие превышения над фоном наблюдались по гидрокарбонатному иону (в 4,94 раза) и азоту аммонийному (в 12,06 раз). Изменение анионного состава испаряющихся вод с поверхности свалки, а также рост концентрации гидрокарбонатного иона и азота аммонийного свидетельствуют о протекании активных биохимических процессов в теле полигона, связанных с разложением органического вещества.

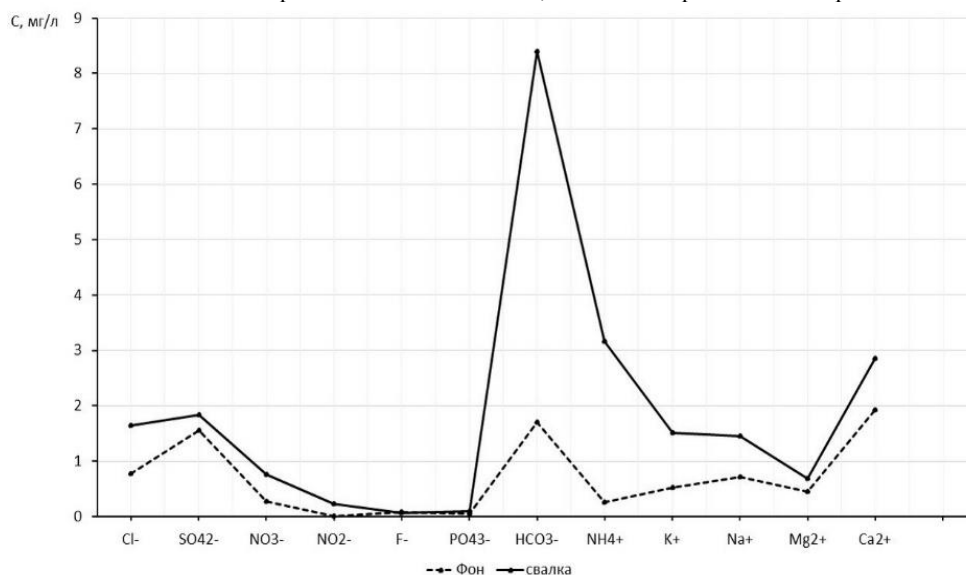


Рис. 3. Катионно-анионный состав конденсата

Методом ISP-MS было проанализировано 72 элемента, из них относящихся к металлам – 66, неметаллов – 6. Содержание химических элементов в пробах конденсата, отобранных на свалке бытовых отходов, варьирует в широком диапазоне. Общей тенденцией, характерной для всех проб, являлось превышение концентраций практически всех элементов над фоновыми показателями. Как правило, при проведении мониторинга загрязнения окружающей среды на объектах захоронения отходов в качестве элементов индикаторов выделяют группу тяжелых металлов и остротоксичных элементов [4,6] к которым можно отнести Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg, V, Cr. Диапазоны колебаний концентраций указанных токсичных элементов в конденсате, отобранном на свалке и в зоне ее влияния представлены в таблице 2. Рассчитанные коэффициенты концентрации, отражающие превышение концентрации элемента в исследуемой точке над фоновым значением, показывают значительное загрязнение конденсата тяжелыми металлами на теле свалки. За пределами свалки,

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

в зоне ее влияния, содержание тяжелых металлов в конденсате в большинстве случаев находится на уровне фоновых значений, либо превышает фон до 1,6-2 раз.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов и остротоксичных элементов в конденсате, мг/л

| Элемент | Концентрация в фоновой точке (C _{фон}) | Тело свалки | | | Зона влияния | |
|---------|--|--|---|--|--|--|
| | | Минимальная концентрация (C _{min}) | Максимальная концентрация (C _{max}) | Коэффициент концентрации (K _к ^{max})* | Средняя концентрация (C _{ср} ± погр%) | Коэффициент концентрации (K _к) |
| V | 0,16 | 0,19 | 1,02 | 6,42 | 0,26±5% | 1,60 |
| Cr | 0,31 | 0,35 | 5,30 | 17,10 | 0,31±8% | 0,98 |
| Co | 0,08 | 0,07 | 0,39 | 4,76 | 0,12±5% | 1,50 |
| Ni | 0,68 | 0,84 | 5,60 | 8,24 | 0,78±5% | 1,14 |
| Cu | 3,70 | 5,50 | 18,20 | 4,92 | 4,80±5% | 1,30 |
| Zn | 11,2 | 13,20 | 145 | 12,95 | 16,70±5% | 1,49 |
| Cd | 0,04 | 0,06 | 0,12 | 2,79 | 0,04±15% | 0,97 |
| Sn | 0,08 | 0,08 | 2,70 | 33,33 | 0,09±7% | 1,13 |
| Sb | 0,20 | 0,20 | 0,67 | 3,35 | 0,20±6% | 1,00 |
| Hg | 0,04 | 0,10 | 0,14 | 3,50 | 0,08±20 % | 2,00 |
| Pb | 0,72 | 0,70 | 1,15 | 1,60 | 0,74±5% | 1,02 |
| Bi | 0,007 | 0,005 | 0,019 | 2,60 | 0,007±12% | 0,93 |

Примечание. K_к^{max} рассчитан для максимальной концентрации (C_{max})

В конденсате на свалке было зафиксировано стабильно высокое превышение над фоном во всех отобранных точках таких элементов как Ga (2,1-23,6C_{фон}), As (2,06-8,5C_{фон}), Te (2,5-6,3C_{фон}), Hg (2,5-3,5C_{фон}), U (2,0-3,0C_{фон}). Указанные элементы вполне могут отражать состав накопленных на свалке отходов. Так, Hg входит в состав ртутных термометров, которые до сих пор еще используются в бытовых целях; As в составе различных арсенатов является главным компонентом ядов и пестицидов; Ga и Te широко используются в светодиодах и прочих электронных устройствах; U может входить в состав антикварных изделий.

Интерес изучения конденсата со свалок заключается не только в сравнительной оценке его химического состава относительно фоновых значений, но и в выявлении концентраций химических элементов в составе тела полигона, находящегося в водорастворимой, а, следовательно, легко усвояемой для растений форме. Поэтому дальнейшие исследования, посвященные оценке корреляционной зависимости между содержанием химических элементов в конденсате и в растениях, произрастающих на свалке, являются перспективными с научной точки зрения.

Благодаря национальному проекту «Экология» и реализуемому в его рамках направлению «Чистая страна» [3] с 2018 года на территории муниципальных образований Российской Федерации проводятся работы по ликвидации несанкционированных свалок. Срок окончания проекта – 31.12.2024 г., однако к этому времени на территории Республики Бурятия многие свалки остаются на своих местах, поэтому целесообразно готовить предложения об продолжении срока действия национального проекта, направленного на ликвидацию несанкционированных свалок.

Литература

1. Барышева, О. Б. Метод утилизации твердых бытовых и промышленных отходов [Текст] / О. Б. Барышева, Ю. Х. Хабибуллин, Б. Х. Мусин // Известия КГАСУ. Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. – 2017. – № 1 (39). – С. 294-301
2. Об утверждении территориальной схемы в области обращения с отходами, в том числе с твердыми коммунальными отходами, Республики Бурятия [Электронный ресурс]: приказ Министерства природных ресурсов республики Бурятия от 29.04.2020 № 159-ПР. – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
3. Официальный сайт национального проекта «Экология» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ecologyofrussia.ru/proekt/chistaya-strana/>.
4. Реймерс Н. Ф. Экология. Теории, законы, правила, принципы и гипотезы [Текст] / Н. Ф. Реймерс. – М.: Россия молодая, 1994. – 366 с.
5. Соломин, И.А. Состав и свойства твердых коммунальных отходов, учитываемые при выборе технических методов обращения с отходами / И. А. Соломин, В. И. Афанасьева // Природообустройство. – 2017. – № 3. – С. 82-90
6. Филиппова, В. А. Химия биогенных элементов (лекция) [Текст] / В. А. Филиппова, А. В. Лысенкова // Проблемы здоровья и экологии. – 2013. – №4 (38). – С. 72-78
7. Чередова, Т. В. Поведение тяжелых металлов в системе "почва–конденсат–растения" на объектах размещения отходов г. Улан-Удэ [Текст] / Т. В. Чередова, С. Г. Дорошкевич, С. В. Бартанова // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2023. – № 1. – С. 50-58.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР ЮГА ОСТРОВА САХАЛИН ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS

Юрчик И.И.^{1,2}, Новиков Д.А.^{1,2}, Жарков Р.В.³

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск

На протяжении ряда лет остров Сахалин широко обсуждается в средствах массовой информации, на корпоративном и правительственном уровне для широкого внедрения технологии по размещению углекислого газа в глубоких водоносных горизонтах CCS (carbon capture and storage). О своих намерениях широко заявили ПАО «Роснефть», АО «Русатом Оверсиз» (дочерняя структура Госкорпорации «Росатом») и ПАО «Газпром нефть». Причем сотрудничество «Русатом Оверсиз» и ПАО «Газпром нефть» связано с реализацией амбициозных планов, где CCS станет составной частью комплексной технологии производства водорода методом конверсии метана с улавливанием и захоронением CO₂ [9]. Отдельного внимания заслуживают заявления ООО «Газпромнефть НТЦ», о том, что ... «Геологическая перспективность Сахалина, Приморского и Хабаровского краев в совокупности с существующей портовой инфраструктурой и логистической близостью эмитентов из стран АТР создают предпосылки к проработке CCS проектов с морской составляющей транспорта CO₂» [5]. В этой связи, настоящей работой мы начинаем обнародование исследований, связанных с оценкой геолого-гидрогеологических критериев реализации проектов CCS на острове Сахалин.

Размещение углекислого газа в геологической среде происходит в водоносные горизонты. Поэтому прежде всего необходимо изучить их гидрогеологические условия, включая комплексы. Важнейшими факторами, определяющими гидрогеологические условия рассматриваемой территории, являются характер рельефа, климат и геологическое и тектоническое строение.

В тектоническом отношении рассматриваемая территория относится к Хоккайдо-Сахалинской складчатой области сложный структурный план которой определяется историей её развития в составе Азиатско-Тихоокеанской зоны перехода от континента к океану, являющейся крупнейшей межблоковой («шовной») структурой глобального уровня в районе интенсивной разрядки глубинной энергии, активной позднемезозойско-кайнозойской и современной геодинамики [10]. Фундамент и осадочный чехол, разделенные региональным несогласием, отражающим глобальную раннекайнозойскую структурную перестройку территории [4]. Фундамент большей части территории представлен юрско-меловыми и нижнепалеоценовыми комплексами, лишь в юго-восточной части территории, имеющей более сложное строение, встречаются верхнепермские комплексы. Отложения толщ и свит, слагающих фундамент, сложены метаморфическими и метаморфизованными кремнистыми вулканогенно-терригенными породами, не вскрыты глубоким бурением и изучены только по их выходам на дневную поверхность в горно-складчатых структурах [3, 4]. В разрезе осадочного чехла принимают участие средне-верхнеоценово-нижнемиоценовый и нижнемиоценово-четвертичный комплексы, в строении которых происходит постепенная смена вулканогенных отложений вулканогенно-осадочными и терригенными в нижнем комплексе до терригенных прибрежно-морских в верхнем. Основными структурами осадочного чехла являются прогибы и поднятия, важную роль в формировании которых играли шовные зоны дислокаций, выраженные долгоживущими глубинными разломами.

Сложное блоковое геолого-тектоническое строение нашло отражение в крупноблоковом распределении геоморфологических структур, каждая из которых испытала различные по интенсивности и длительности поднятия (рис. 1а). Западно-Сахалинские резко расчлененные горы включают в себя районы складчатых и моноклиальных хребтов и районы внутригорных впадин. Денудационно-эрозионный рельеф занимает основную площадь и характеризуется глубиной расчленения до 200 м. Внутригорные впадины расположены в центральной части Лютогской депрессии и Краснодарской, Шебунинской и Кузнецовской впадинах, характеризуются наличием эрозионно-аккумулятивных речных террас и озерно-аллювиально-пролювиальных долин. На востоке Западно-Сахалинские горы граничат с Сусунайской депрессией, границей между которыми служит Центрально-Сахалинский разлом. Сусунайская депрессия включает в себя холмисто-увалистую предгорную равнину протягивающейся полосой до 7 км вдоль Центрально-Саханского разлома с юга до междуречья рек Таранай и Лютога; низкую аллювиально- и делювиально-пролювиальную террасу, развитую у подножия Сусунайского и хребта и фрагментарно вдоль западного борта впадины; озерно-аллювиальную аккумулятивную равнину центральной части и морские аккумулятивные равнины юга и севера депрессии. Сусунайский складчато-горстовый хребет характеризуется интенсивной глубинной и боковой эрозией, широким развитием склонов делювиального, обвального и осыпного сноса (от 25° до 45° и более). Водораздельное пространство сложено реликтами поверхности денудационного выветривания, осложнённой разрывными нарушениями с большими амплитудами смещения. В узкой прибрежной полосе развит абразивно-аккумулятивный рельеф. Корсаковское абразивно-денудационное плато характеризуется пологими, слабовыпуклыми склонами, сформированными преимущественно комплексной денудацией, в меньшей мере эрозией. Муравьевская аккумулятивная низменность с крупными озерами, представлена холмисто-увалистой равниной, включающей в себя котловины крупных озер. Анивское складчато-глыбовое низкогорье характеризуется денудационно-эрозионным низкогорным сильно расчлененным рельефом.

Согласно карте гидрогеологического районирования Российской Федерации масштаба 1:2 500 000 (ред. Вартанян Г.С. и Кочеткова М.В., 2001 г), остров Сахалин относится к Сахалинской гидрогеологической складчатой области (ГСО) 1-го порядка, которая включает две структуры 2-го порядка: Тонино-Сахалинскую ГСО и Сахалинский артезианский бассейн (АБ) (рис. 1б). В составе Тонино-Сахалинской ГСО на рассматриваемом участке выделяются: Татарский предгорный артезианский бассейн (ПАБ) 3-го порядка, Лютогский межгорный артезианский бассейн (МАБ), Тунайчинский МАБ, Камышовская ГСО, Криольская ГСО и Тонино-Анивская ГСО 4-го порядка. В составе Сахалинского АБ выделяется Сусунайский МАБ 4-го порядка.

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

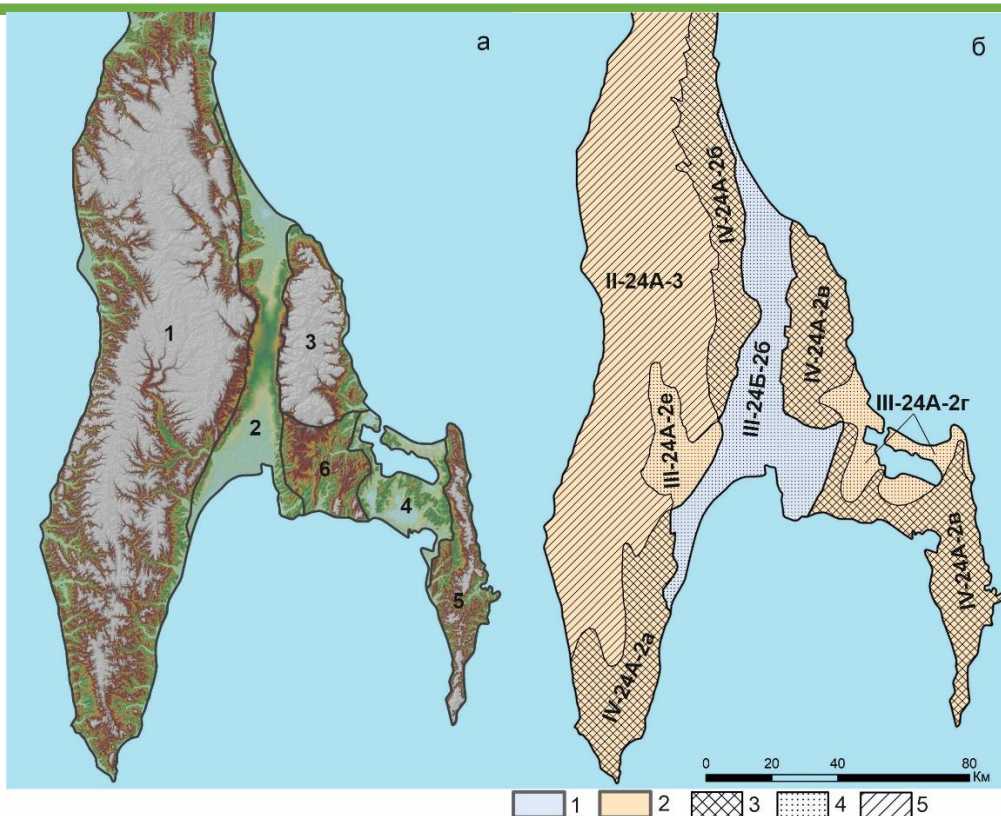


Рис. 1. Геоморфологическое (а) и гидрогеологическое (б) районирование

а) 1 – Западно-Сахалинские резко расчлененные горы, 2 – Сусунайская депрессия, 3 – Сусунайский складчато-горстовый хребет, 4 – Муравьевская аккумулятивная низменность с крупными озерами, 5 – Анивское складчато-глыбовое низкогорье, 6 – Корсаковское абразионно-денудационное плато.

б) 1 – Сахалинский артезианский бассейн 2-го порядка, 2 – Тонино-Сахалинская гидрогеологическая область 2-го порядка, 3 – гидрогеологические складчатые области 4-го порядка, 4 – межгорные артезианские бассейны 4-го порядка, 4 – предгорный артезианский бассейн 3-го порядка. III-24Б-2б – Сусунайский МАБ, IV-24А-2в – Тонино-Авинская ГСО, IV – 24А-2а – Криольская ГСО, III-24А-2е – Лютогский МАБ, III-24А-2г – Тунайчинский МАБ, IV-24А-2б – Камышовская ГСО, II-24А-3 – Татарский ПАБ

Камышовская, Криольская ГСО представлены жильно-трещинными и пластово-трещинными напорными и безнапорными водами. Водоносные горизонты приурочены к меловым отложениям. Выделяются два водоносных комплекса (ВК). Турон-маастахский ВК, объединяющий отложения краснойяровской и быковской свит, сложенных песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Апт-сеноманский ВК, включающий отложения найбинской и айской свит представленные песчаниками, алевролитами и туфопесчаниками. Относительный флюидоупором служат аргиллиты турон-маастахского водоносного комплекса. Безнапорные пресные воды обоих комплексов приурочены к трещиноватым породам приповерхностной зоны мощностью до 80 м. С глубиной (1500-2000 м) подземные воды становятся минерализованными (до 30 г/см³) и высоконапорными (избыточное давление до 22 атм) [4].

Тонино-Анивская ГСО представлена жильно-трещинными и пластово-трещинными напорными и безнапорными водами. Выделяются два водоносных комплекса. ВК нерасчлененных мезозойских метаморфических образований коры выветривания, приуроченный к отложениям Сусунайского хребта, сложенный метаморфическими сланцами. Воды ультрапресные, слабоизученные. ВК нерасчлененных мезозойских вулканогенно-осадочных образований, приуроченный к отложениям Тонино-Анивского хребта, сложенных алевролитами, песчаниками, туфоалевролитами, туфопесчаниками, туффитами, базальтами. Воды пресные, слабоизученные. Мощность отложений более 4000 м.

Татарский ПАБ представлен пластовыми, трещинно-пластовыми и пластово-трещинными водами преимущественно в неогеновых и палеогеновых литифицированных породах. Выделяются четыре водоносных комплекса: нижнемиоценовых угленосных отложений, верхнеэоценово-нижнемиоценовых вулканогенно-осадочных отложений, верхне-верхнеэоценовых отложений и дат-эоценовых угленосных отложений. В верхней части разреза воды безнапорные, пресные. С глубиной минерализация возрастает до 32 г/см³. Все ВК характеризуются низкими фильтрационными свойствами.

Тунайчинский МАБ приурочен к Муравьевской низменности, представлен пластовыми субнапорными водами. Основными водоносными горизонтами являются ВК четвертичных отложений и плиоценовых-эоценовых отложений грунтовых вод. Воды ультрапресные. Незначительно распространены ВК нижнемиоценовых угленосных отложений, верхнеэоценовых-нижнемиоценовых вулканогенно-осадочных и верхне-верхнеэоценовых отложений.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Сусунайский МАБ представлен пластовыми напорными водами. Подземные воды Сусунайского МАБ хорошо изучены, вследствие расположения в наиболее экономически освоенной территории южной части острова Сахалина. Это позволяет выделить в разрезе зоны свободного, затрудненного и весьма затрудненного водообмена [8], которым соответствуют зоны инфильтрационного, преимущественно инфильтрационного и элизионного типов водообмена [11]. С учетом геологического строения осадочный чехол подразделяется на два гидрогеологических этажа, разделенных региональным выдержанным флюидоупором нижнемиоценового возраста.

В верхнем этаже выделяются два водоносных комплекса (сверху вниз): плиоцен-четвертичный ВК, представленный вехнемаруямской подсвитой и образующими с ней непрерывный разрез четвертичными отложениями [12]. ВК включает два водоносных горизонта (ВГ): сложный ВГ четвертичных отложений, приуроченный к слабо уплотненным континентальным и морским отложениям со сложными фациальными взаимными переходами и водоносный комплекс плиоцен-эоплеистоценовых отложений, сложенный гравийно-галечниками и песками с прослоями глин и алевролитов. Данный ВК служит основным резервуаром пресных и слабосоленых вод, являющихся источником хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения населения, относится к зоне активного водообмена, не имеет выдержанных и надежных флюидоупоров, промыт инфильтрационными водами. От нижележащего ВК он отделен глинами верхнемаруямской подсвиты, служащими флюидоупором и покрывкой для газовых залежей, расположенных в верхних горизонтах нижнемаруямской подсвиты. Мощность комплекса может достигать 800-1000 м. Верхнемиоценовый ВК сложенной мелководно-морской неотчетливо грубослоистой толщей глинистых, неотсортированных, мелкозернистых слабо литифицированных песчаников, песков, алевролитов-алевритов, аргиллитов, глин нижнемаруямской подсвиты. В разрезе ВК выделяют до 13 продуктивных горизонтов, выделенных на основе разреза Восточно-Луговского месторождения. Мощности пластов-коллекторов составляют от 5-15 до 80-100 м. Как правило, пласты имеют сложное строение, подразделяясь на ряд пропластков и не всегда прослеживаются во всем разрезе Сусунайского бассейна [14]. Петрологические и петрофизические исследования нижнемаруямских газопродуктивных горизонтов, проведенные по материалам поисково-разведочного бурения [13], выявляют весьма низкую степень их литификации и присутствие в них значительного количества гидрослюдистых (иллит) и монтмориллонитовых (смектит) глин, сильно разбухающих в водной среде. В гидродинамическом отношении комплекс представляет водонапорную систему преимущественно инфильтрационного и переходного типа, затрудненного водообмена [11]. Областью питания является зона Тымь-Поронайского регионального взброса, областью разгрузки - шельф Анивского залива. ВК содержит гидрокарбонатные натриевые и хлоридные кальциевые умеренно соленые и слабосоленые подземные воды с минерализацией от 9 до 22 г/дм³. Увеличение минерализации происходит от области питания к более погруженным частям горизонта. Мощность ВК достигает 760 м.

В нижнем гидрогеологическом этаже также выделяется два ВК. Верхняя, большая часть эоцен-нижнемиоценовый ВК (невельская, холмская и частично аракайская свиты) сложена алевролитами и аргиллитами, туфоалевролитами с подчиненными прослоями туфопесчаников или псаммитовых туффитов (более 1000 м), являются региональным флюидоупором, отделяющим верхний и нижний гидрогеологические этажи. Базальный горизонт (тунанчинская свита), расположенный в основании ВК, служит основным водоносным горизонтом, характеризующимся высокими фильтрационными свойствами: пористостью насыщения от 19,3 до 24,3 % и весьма высокой газопроницаемостью – до 0,449 мкм², при относительно низкой остаточной водонасыщенности (30-50 %) [14]. По немногочисленным испытаниям скважин, ВК характеризуется наличием АВПД, содержит хлоридные кальциевые и гидрокарбонатные натриевые слабосоленые подземные воды с минерализацией 12-17 г/дм³. Областью разгрузки ВК служит зона Тымь-Поронайского регионального взброса [11]. Самый нижний верхнемеловой ВК практически не изучен. По немногочисленным данным в испытанных скважинах, обнаружены достаточно хорошие фильтрационно-емкостные свойства пород и зафиксированы АВПД, превышающие гидростатические. Возможно данный комплекс гидродинамически сообщается с вышележащим [11].

Лютосский МАБ так же, как и вышеописанный МАБ имеет двухэтажное строение, в нижней своей части схожее со строением нижнего этажа Сусунайского МАБ. Существенное различие имеется лишь в верхнем гидрогеологическом этаже. Здесь выделяется миоцен-четвертичный ВК, в составе которого установлены слабонапорные, промытые инфильтрационными водами горизонты пресных и соленых вод. Минерализация подземных вод с глубиной незначительно возрастает до 2-3 г/дм³. Водовмещающими отложениями является вулканогенно-осадочная толща невольской свиты и незначительные по площади и объему островки мелководно-морских отложений нижнемаруямской свиты.

Опираясь на разработанные критерии зонального прогноза [7] с учетом вышеописанных тектонических, геоморфологических, геологических, и гидрогеологических условий, выделяемых на рассматриваемой территории гидрогеологических структур позволяют сделать выводы о непригодности большей части территории для размещения CO₂ в водоносных горизонтах. Единственной структурой, которую в первом приближении можно рассматривать в качестве перспективной является Сусунайский МАБ. В качестве перспективного, мог бы выступить верхнемиоценовый ВК, однако, согласно [7], отсутствие буферного горизонта с двумя надежными регионально выдержанными флюидоупорами, отделяющими данный ВК от плиоцен-четвертичного ВК, используемого для хозяйственно-питьевого водоснабжения, делает его бесперспективным.

Расположение территории в зоне активизации современных неотектонических процессов, наличие большого количества разломов, делает её крайне неперспективной для долговременного размещения CO₂ в изученных водоносных горизонтах. По всем крупнейшим разломам фиксируются выходы на поверхность вод глубоких водоносных горизонтов в виде родников и грязевых вулканов. Все они, с учетом современной неотектоники, являются потенциальными зонами утечки CO₂ и требуют тщательного предварительного изучения тектонических напряжений, гидродинамического и геодинамического моделирования возможного развития процессов с учетом планируемых объемов закачки и роста пластовых давлений, а также обязательного дополнительного мониторинга зон разломов, что приведет к значительному удорожанию возможных проектов CCS. Согласно картам общего сейсмического районирования территории Российской Федерации (ОСР-97-А), район исследований относится к восьмибальной зоне. В зависимости от геологических,

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

гидрогеологических условий отдельных участков территорий восьмизональной зоны сейсмичность их может быть уточнена в сторону уменьшения или увеличения на 1 балл. Для большей части Сусунайской низменности и низких морских террас, долин рек, характеризующихся близким залеганием грунтовых вод и наличием слабых грунтов, сейсмичность может увеличиваться до 9 баллов, для горных районов она может уменьшаться до 7 баллов. Расположение, размер, форма, геолого-тектонические и гидрогеологические условия Сусунайского МАБ делают его крайне ненадежным для долговременного геологического размещения CO₂ и в случае возникновения сильных землетрясений могут спровоцировать лимфологическую катастрофу - стихийное бедствие, представляющее собой внезапный выброс большого объема растворённого углекислого газа на поверхность. Будучи тяжелее воздуха, углекислый газ собирается в низменных местах, вызывает удушье у оказавшихся там людей и животных, пока не будет развеян ветром.

Согласно ISO 27916 [1] наличие сейсмичности само по себе не должно препятствовать пригодности площадки для хранения CO₂, если проектирование объектов и планируемые операции соответствуют стандартам сейсмостойкости, следует учитывать, что это приведет к значительному удорожанию проекта. Экономическая целесообразность реализации возможных проектов CCS в изучаемом регионе определяется огромными геологическими рисками при их реализации, связанными с вышеуказанными доводами, а также отсутствием крупных ловушек для длительного производственного цикла CCS.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014 и Новосибирского государственного университета по программе Приоритет-2030.

Литература

1. ISO 27916, Carbon dioxide capture, transportation and geological storage – Carbon dioxide storage using enhanced oil recovery (CO₂-EOR). Switzerland. – 2019. - 64p.
2. Булгаков Р.Ф., Иващенко А.И., Ким Ч.У., Сергеев К.Ф., Стрельцов М.И., Кожурин А.И., Бесстрашнов В.М., Стром А.Л., Сузуки Я., Цуцуми Х., Ватанабе М., Уеки Т., Шимамото Т., Окумура К., Гото Х., Кария Я. Активные разломы северо-восточного Сахалина // Геотектоника, 2002, № 3. С. 66-68.
3. Гладенков Ю.Б., Баженова О.К., Гречин В.И., Маргулис Л.С., Сальников Б.А. Кайназой сахалина и его нефтегазоносность. – М.: ГЕОС, 2002. – 225 с.
4. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. (Изд. 2-е. серия Сахалинская. Листы L-54X, XI (Луговое), L54-XII (Охотское), L-54-XVI, XXII (Шебунино), L-54-XVII, XXIII (Корсаково), L-54-XVIII (Озерская). Объяснительная записка. СПб.: Изд-во СПб картографии ВСЕГЕИ, 2001. 276 с.
5. Купцов Н.В. Перспективы создания портовых терминалов CO₂ с целью сокращения промышленных выбросов // Морские порты, 2022, № 1. <http://morvesti.ru/analitika/1688/95059/>
6. Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Юрчик И.И., Садыкова Я.В., Деркачев А.С., Черных А.В., Максимова А.А., Головин С.В., Главнов Н.Г., Жуковская Е.А. Региональный прогноз перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации // Нефтяное хозяйство. -2022. -3. -С.36-42.
7. Новиков Д.А., Фомина Я.В., Юрчик И.И., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Головин С.В. Оптимальный комплекс критериев зонального прогноза перспектив захоронения углекислого газа в геологических формациях // Экология и промышленность России. -2023. -Т.27. -N4. - С.44-49.
8. Равдоникас О.В. Нефтепоисковая гидрогеология Сахалина. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1986. 168 с.
9. Технологии улавливания, полезного использования и хранения двуокиси углерода (CCUS). – М.: Scoltech, 2022. – 79 с.
10. Харахинов В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона. – М.: Научный мир, 2010. – 276 с.
11. Юрочко А.И., Свитенко В.С., Борисов Б.Д. Влияние гидродинамических условий на размещение скоплений газа в Анивском прогибе Южного Сахалина // Геология и геофизика. 1982, № 12. С.37-41.
12. Мотовилов Ю.В., Шепелев А.С., Шапошников А.В., Тютрин И.И. «Отчет по теме: Анализ геолого-геофизической приразломной зоны по площадям, выведенным из глубокого бурения с отрицательным результатом», Южно-Сахалинск, 1989 г.
13. Оксенгорн Ф.С., Губанов А.А. и др. «Отчёт о результатах поисково-разведочного бурения на Анивской группе перспективных структур в 1999-2001 гг. в Анивском районе Сахалинской области (с подсчётом запасов природного газа по Благовещенскому, Заречному и пересчётом запасов газа по Южно-Луговскому месторождениям на 01.01.2002г.)», 2003.
14. Оксенгорн Ф.С., Марышев Л.К. «Отчет о результатах сейсморазведочных работ на Южно-Анивской площади, проведённых в Анивском районе в 2002-2004 годах», Южно-Сахалинск, 2004 г

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ПОДЗЕМНОГО СКВАЖИННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА И ЗАКАЧКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ (НА ПРИМЕРЕ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГИДРОГЕННОГО ТИПА И ПУНКТА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ФИЛИАЛА «СЕВЕРСКИЙ» ФГУП «НО РАО»

Язиков Е.Г.¹, Кокорев О.Н.², Иванов М.А.², Дудин Е.П.²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия*

² *ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» филиал «Северский», г. Северск, Россия*

В настоящее время отработка урановых месторождений гидрогенного типа методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) имеет важное значение в мире. Этот метод за короткое время прошел все стадии исследований, разработки и промышленного внедрения на гидрогенных месторождениях, залегающих в проницаемых осадочных породах депрессионных зон земной коры, где вскрытие и подготовка рудных тел и добыча урана осуществляются через скважины [1]. Рассматриваемый метод подземного выщелачивания (ПВ) месторождений проницаемых руд оказывает весьма существенное положительное влияние на экономические, социальные и экологические условия разработки месторождений

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

урана. При использовании этого метода отпадает необходимость строительства дорогостоящих рудников или карьеров и гидрометаллургических заводов. Увеличиваются природные сырьевые ресурсы в результате разработки месторождений с бедным и убогим содержанием урана в руде, залегающих в сложных гидрогеологических условиях. Метод подземного выщелачивания занимает важное место в охране окружающей среды, так как при его использовании поверхность земли и воздушный бассейн почти не загрязняются. Несмотря на существенные различия в составе руд, их свойствах, в морфологии рудных тел и залежей при определенной гидрогеологической обстановке, у всех месторождений, обрабатываемых методом ПСВ, есть общие особенности. Разработка месторождения методом ПСВ возможна при следующих основных условиях: подлежащий извлечению металл присутствует в рудах в форме минералов, легко разрушающихся слабыми водными растворами выщелачивающего реагента; входящие в состав руд породообразующие минералы имеют низкую кислотоемкость в условиях взаимодействия с технологическими растворами; руды обладают естественной проницаемостью; условия залегания руд и проводимые добычные работы могут быть рационально использованы при введении выщелачивающих растворов в недра, к месту залегания руд, обеспечении их контакта с рудными минералами и при отводе, извлечении и транспортировке продуктивного раствора из недр к месту технологического передела. Для проведения ПСВ неблагоприятны пятнистые скопления урановых минералов в породообразующих компонентах, которые по своим свойствам малопроницаемы для используемых технологических растворов. К числу таких компонентов относятся минерализованные обломки пород среди пористого цемента, урансодержащие фосфоритовые конкреции, фосфоритизированные и углефицированные остатки ископаемых и растений в осадочных породах, минерализованные глинистые окатыши и линзы глин в песках. Если глины в рудах пространственно связаны с местами концентрации урановых минералов, то ПСВ оказывается малорезультативным. Если места концентрации урановых минералов и глин разобщены (урановые минералы находятся в породах с высокой проницаемостью, а глины в безрудных боковых породах или в прослоях и зонах, не содержащих урана), технологический процесс в недрах протекает успешнее, чем в отсутствие глины, так как рудное тело оказывается естественно подготовленным к направленному течению растворов по местам концентрации рудных минералов, а боковые породы служат хорошим водоупором. Такое распределение глины является наиболее благоприятным для проведения ПСВ. Оно обеспечивает минимальный расход кислоты на извлечение единицы урана. Знание закономерностей распределения карбонатов и глин в рудах и вмещающих породах помогает при выборе режима технологического процесса и прогнозировании эффективности работ на различных стадиях эксплуатации месторождений методом ПСВ. Основными геотехнологическими свойствами урановых руд применительно к ПСВ являются их естественная проницаемость, карбонатность, минералогический состав, содержание и форма нахождения урана и сопутствующих ему элементов и др. [2] Под геотехнологическими условиями месторождений урана гидрогенного типа следует понимать совокупность свойств горного массива и горной среды благоприятных или не благоприятных для применения геотехнологических методов добычи, а также комплекс природных факторов, которые существенным образом могут влиять на возможность применения, ход и результаты реализации способа ПСВ при отработке рассматриваемого типа месторождений. Понятие геотехнологические условия месторождений включает в себя, наряду с геотехнологическими свойствами руд, характеристики таких факторов, как глубина залегания руд и уровня подземных вод, наличие и состояние водоупоров, соотношение проницаемости и проводимости рудных и безрудных интервалов продуктивного пласта, линейный запас металла и продуктивность рудных тел и ряд других. Геотехнологические условия месторождений могут быть охарактеризованы качественно и количественно. Например, наличие и состояние верхних и нижних водоупоров, положение рудного тела в водоносном горизонте, расположение рудных тел в вертикальном разрезе и т.д. – качественные характеристики, в то же время: мощность продуктивного горизонта, продуктивность пласта, коэффициент фильтрации, водообильность и т. п. – количественные параметры. В современных условиях при наличии надежных конструкционных материалов, новейших технологий сооружения и оборудования эксплуатационных скважин, средств улавливания аэрозолей из откачных скважин, применения передвижных модульных установок для отработки участков рудных залежей и переработки продуктивных растворов, надежных систем контроля и управления процессом ПСВ и при использовании эффективных природоохранных технологий существует возможность практически безаварийной эксплуатации участков ПСВ при минимальном загрязнении окружающего воздушного бассейна и почвенного покрова. В результате целенаправленного техногенного воздействия при подземном выщелачивании основному изменению подвергается подземная часть локальной экосистемы, которую представляет собой рудник ПСВ [3]. Техногенное изменение геологической среды происходит в результате нагнетания в рудоносные водоносные горизонты технологических растворов кислот и солей (объем закаченных растворов в одну нагнетательную скважину за время эксплуатации колеблется в пределах 60 – 950 тыс. м³) и выщелачивания ими из вмещающих пород главных (породосоставляющих) и второстепенных элементов. В области прямого техногенного воздействия ПСВ в зависимости от мощности рудоносного горизонта происходит полное (при мощности менее 25 м) или частичное (при мощности более 25 м) замещение природных вод технологическими растворами. В результате в недрах формируются техногенные воды сложного химического состава со специфическими, резко отличающимися от природных вод физико-химическими свойствами. Воды содержат большое число компонентов, концентрации которых многократно превышают допустимый уровень для питьевых вод. Размеры линз остаточных загрязненных вод в плане незначительно превышают проекции площадей рудных залежей на дневную поверхность. Их площади составляют сотые и десятые доли квадратного километра, в редких случаях первые квадратные километры. Общий анализ масштабов техногенного воздействия ПСВ на воздушный бассейн, дневную поверхность и водоносные горизонты артезианских бассейнов, вскрываемых эксплуатационными скважинами, указывает, что наиболее значительному загрязнению подвергается подземная часть локальных экосистем, и, следовательно, решение всех природоохранных проблем лежит в сфере геоэкологии.

Геоэкологические исследования целесообразно проводить в комплексе с геотехнологическими на всех стадиях освоения гидрогенных месторождений. Основной целью геоэкологических исследований на стадии разведки месторождений является изучение природных геоэкологических условий месторождения, под которыми понимают группу факторов, способствующих надежной изоляции технологических растворов в водоносных горизонтах рудных залежей. Основные природные факторы: сейсмические, геоструктурные, литолого-фациальные, геохимические, гидродинамические и гидрогеохимические. Сейсмический фактор: проявление микросейсмичности наблюдали на объектах ПСВ Букинайского

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

рудного поля (Узбекистан). Она возникает на начальных стадиях отработки рудных залежей, когда в водоносный горизонт нагнетают технологические растворы с высокой концентрацией серной кислоты (25-50 г/л). В этот период вблизи закачных скважин резко возрастает давление за счет интенсивного газообразования. При исходной карбонатности 1-2% - избыточное давление 0,6-1,8 МПа. Случаи возникновения газлифта и самоизлива технологических растворов. Явление спонтанного возникновения локальных зон аномально высокого давления в процессе ПВ – эффект гидроразрыва пласта. По микротрещинам проникновение технологических растворов в смежные водоносные горизонты. Геоструктурный фактор может быть причиной возникновения вертикальных перетоков технологических растворов в гидрогеологической структуре. Необходимо выявлять разрывные тектонические нарушения и оценивать их роль в возникновении гидравлической связи со смежными водоносными горизонтами. Оценка проницаемости и интенсивности перетока по проницаемым зонам разломов – опытно-фильтрационные испытания (откачки, наливыв). Участки рудных площадей, примыкающие к гидродинамически активным тектоническим разрывным нарушениям, необходимо исключать из эксплуатационных блоков. Литолого-фациальный фактор проявляется в двух аспектах – 1) обязательное наличие перекрывающих и подстилающих, сплошных без фациальных и эрозионных «окоп» водоупорных отложений, обладающих достаточной мощностью, для того чтобы обеспечить надежную изоляцию технологических растворов в вертикальном разрезе гидрогеологической структуры. Надежность водоупорных отложений зависит от типа слагающих их осадков (глины и алевролиты) и степени их литификации (аргиллиты, алевролиты, песчаники). Наиболее надежными являются водоупорные толщи из пластичных каолинистых и гидрослюдистых глин, устойчивых в кислой среде, а также обладающих высокой нейтрализующей способностью. Из опыты – водоупорные слои мощностью более 2 м обеспечивают полную изоляцию растворов от смежных водоносных горизонтов на протяжении всего процесса ПВ (2-7 лет). Вторым аспектом литолого-фациального фактора выступают геохимические изолирующие свойства пород рудоносного горизонта полностью зависят от типа литологической среды. По условиям осадконакопления выделяют континентальный и морской типы разрезов рудоносных горизонтов. Морские песчаные отложения в пределах горизонтов характеризуются высокой однородностью физических и геохимических свойств. При этом их состав может меняться от мономиктовых (кварцевые) до полимиктовых (с глауконитом). Континентальные отложения, преимущественно аллювиальные, отличаются существенной неоднородностью фильтрационных и геохимических свойств, а также распределением породообразующих минералов. В этих рудоносных горизонтах выделяют стрежневые, русловые и пойменно-болотные фации. Геохимический фактор: геохимические изолирующие свойства геологической среды проявляются через нейтрализационную, восстановительную, ионно-обменную и сорбционную емкости терригенных отложений, а также существенно зависят от видового состава и биологической активности естественной подземной микрофлоры. Наличие этих свойств является главной предпосылкой к возникновению соответствующих геохимических барьеров, содержащих распространение вредных веществ как в рудоносном водоносном горизонте, так и за его пределами в вертикальном разрезе. Рудомещающие литологические среды обладают разной степенью задержки распространения вредных веществ. Например, мономиктовые кварцевые прибрежно-морские пески имеют низкие нейтрализационную, восстановительную и сорбционную емкости, тогда как аллювиальные олигомиктовые песчаные отложения обладают достаточными ресурсами этих свойств для того, чтобы полностью перевести вредные вещества в твердую или газообразную фазу. Гидродинамический фактор: большое значение имеет измерение скорости движения подземных вод и градиента напора между рудоносными и смежными водоносными горизонтами месторождений. В ходе разведки выявляют условия, при которых растекание технологических растворов за контуры эксплуатационных рудных залежей во время промышленного ПВ будет минимальным. Определяют возможный баланс между закачными скважинами (ЗС) и откачными скважинами (ОС), а также рекомендуют оптимальные гидродинамические схемы ведения процесса. Гидрогеохимический фактор: основными показателями г/геохимической среды являются pH, Eh, общая минерализация, ее характер и содержание микрокомпонентов в подземных водах. Согласно ГОСТу 2874-82 «Вода питьевая» – pH и Eh являются нормируемыми показателями. Минерализация и содержание микрокомпонентов – основные нормируемые показатели, на основании которых воды разделяют по назначению: питьевые, хозяйственно-бытовые, промышленные, лечебные и т.д. Участки водоносных горизонтов артезианских бассейнов в зонах размещения ураново-рудных тел и примыкающих к ним зонам пластового окисления должны исключаться из запасов питьевого водопользования. Нередко они не пригодны и для использования в технических целях.

Пункт глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» был введен в эксплуатацию 8 июня 1963 года. Первое нагнетание жидких радиоактивных отходов было выполнено в скважину С-23^а. Захоронение ЖРО на ПГЗ ЖРО филиала «Северский» выполняется в нижние горизонты чехла Западно-Сибирской плиты, сложенного песчано-глинистой толщей мезо-кайнозойского возраста общей мощностью до 470 м.

Верхняя часть разреза района пункта глубинного захоронения сложена песчано-глинистой толщей мезо-кайнозойских отложений общей толщиной – 470 м. По совокупности геологических признаков в песчано-глинистой толще выделено семь водоносных горизонтов, которым при проведении геологоразведочных работ была присвоена условная индексация (снизу вверх): I, II, III, IV, IVa, V и VI.

Были выделены также семь слабопроницаемых глинистых горизонтов: А, В, С, Д, Е, F, G. Горизонты I – IV и А, В, С, Д относятся к отложениям мелового возраста, горизонты IVa-VI и Е, F, G - к отложениям палеогенового и четвертичного возрастов. Граница между меловыми и палеогеновыми отложениями соответствует горизонту Е, разделяющему IV и IVa горизонты.

В технологической схеме стратификации эксплуатационные горизонты соответствуют II и III горизонтам, залегающим в интервале глубин 315-390 м. III горизонт соответствует нижнему маастрихту -нижнему кампану верхней и средней подсвиты сымской свиты; II горизонт соответствует нижнему сантону средней подсвиты сымской свиты. Отходы низкого уровня активности захораниваются с 1967 на площадке 18 в оба горизонта, отходы среднего уровня активности захораниваются на площадке 18а только в нижний (II) эксплуатационный горизонт.

Эксплуатационные горизонты сложены прибрежно-морскими отложениями вдоль береговых подводных аккумулятивных форм, областей воздействия волновой переработки и дельтовыми отложениями. Представлены преимущественно песками от крупно- до тонкозернистых, с незначительной (до 10 %) примесью глинистого материала.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Преобладают мелкозернистые малоглинистые пески. Присутствуют многочисленные пропластки и линзочки глинистых пород. Водоупорные горизонты сложены глинистыми породами с прослоями тонкозернистых песков.

Ниже эксплуатационных горизонтов залегает слабопроницаемый (водоупорный) горизонт «В», далее - нижний проницаемый (нижний «буферный») горизонт I и слабопроницаемый горизонт «А».

В нижней части разреза залегают слабопроницаемые отложения палеозойского фундамента.

Выше II эксплуатационного горизонта залегает слабопроницаемый (водоупорный) горизонт «С» и выше III эксплуатационного горизонта – слабопроницаемый горизонт «Д». Глинистые горизонты «С» и «Д», также как и «Е», «F», «G» обладают водоупорными свойствами и препятствуют вертикальному движению подземных вод и компонентов отходов.

Высокая пористость II и III горизонтов и их фильтрационные характеристики позволяют осуществлять нагнетание в них отходов.

Слабопроницаемые горизонты представлены различными глинистыми породами, в основном: пестроцветными, плотными, жирными глинами, местами песчано-алевритистыми, сидеритизированными.

Данный геологический разрез: горизонтально залегающие песчаные, относительно однородные проницаемые пласты и разделяющие их слабопроницаемые горизонты, обладающие водоупорными свойствами, в сочетании с замедленным движением подземных вод, позволили обосновать возможность и безопасность захоронения ЖРО.

В гидрогеологическом отношении в разрезе выделяются два водоносных комплекса: нижний, включающий I, II, III и IV меловые горизонты, и верхний в составе IVa, V и VI палеогеновых и четвертичных горизонтов. Комплексы разделены горизонтом глинистых слабопроницаемых отложений «Е», обладающим водоупорными свойствами. Разделение комплексов осуществлено по ряду признаков: различие напоров, гидрогеохимических показателей, геолого-геофизическая корреляция, поля концентраций геля и т.д. Большое значение имеют изолирующие свойства горизонта «Д», которые установлены как на основании анализа естественных полей напоров, так и результатов длительных опытных откачек и нагнетаний, контрольных наблюдений при многолетней эксплуатации полигонов.

Горизонты нижнего водоносного комплекса содержат напорные воды гидрокарбонатно-кальциевого состава с минерализацией 0,3 г/л. Пьезометрические напоры над кровлей пластов достигают 300-320 м для II горизонта и 250-280 м – для III горизонта. На участке площадок 18 и 18а абсолютные отметки подземных вод вышележащего IV буферного горизонта больше, чем отметки естественного уровня вод для II, III горизонта, что благоприятно для локализации отходов.

Захоронение ЖРО осуществляется в соответствии с Технологическим регламентом, которым определяется максимальные давления нагнетания отходов на устье скважин, расходы нагнетания, составы удаляемых отходов, характеристики оборудования, требования к его эксплуатации, объем контроля за со ставами отходов и режимами захоронения, техническим состоянием оборудования.

Для подтверждения выполнения основного требования захоронения радиоактивных отходов: локализации ЖРО в установленных прогнозных границах и подтверждения технически исправного состояния подземных сооружений проводятся работы по мониторингу состояния недр и подземных сооружений (геотехнологический мониторинг) [4, 5]. Получаемые результаты мониторинга состояния недр и подземных сооружений используются в качестве исходных данных для верификации разработанных и применяемых для обоснования долговременной безопасности ПГЗ ЖРО моделей и при необходимости оптимизации режимов захоронения ЖРО [6].

Система мониторинга состояния недр и подземных сооружений пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗ ЖРО) филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» действует с начала пуска полигона в эксплуатацию в 1963 г. Действующая система мониторинга состояния недр и подземных сооружений организована в соответствии с современными методиками, нормативными документами и другими межведомственными правилами и производственными регламентами необходимыми для безопасной эксплуатации пунктов глубинного захоронения ЖРО [7, 8, 9].

Система геотехнологического мониторинга включает в себя: контроль технического состояния подземной части нагнетательных и наблюдательных скважин и контроль геофизических полей по разрезу скважин для оценки миграции РАО; гидродинамический мониторинг подземных вод; гидрохимический мониторинг подземных вод; накопление и отображение получаемых данных в геоинформационной системе; выполнение прогнозного моделирования (локального и регионального) и анализ результатов для своевременного принятия решений [10, 11].

Периодичность и объемы проведения работ по мониторингу недр ПГЗ ЖРО представлены в «Программах и Регламентах мониторинга состояния недр и подземных сооружений», которые разрабатываются, пересматриваются специалистами службы главного геолога ФГУП «НО РАО» в зависимости от глубины наблюдаемого горизонта и его назначения, от местоположения наблюдательной скважины, присутствия компонентов ЖРО по данным предшествующих наблюдений, положения контура техногенно-измененных вод в контролируемом горизонте [12].

Добыча урана методом подземного скважинного выщелачивания на месторождениях гидрогенного типа имеют близкие технологические условия при глубинном захоронении жидких радиоактивных отходов путем их нагнетания в скважины. Сопоставление данных исследований позволит получить положительный эффект и осуществлять контроль за движением технологических растворов в водоносных песчаных горизонтах, а также их предполагаемое растекание и риски технологических потерь в случае наличия протечек и затрубных перетоков с учетом новых технологических решений.

Литература

1. Мамилов В.А., Петров Р.П., Шушания Г.Р. и др. Добыча урана методом подземного выщелачивания. / Под ред. В.А. Мамилова. – М.: Атомиздат, 1980. – 248 с.
2. Язиков В.Г., Рогов Е.И., Забазнов В.Л., Рогов А.Е. Геотехнология металлов. – Алматы. 2005. – 394 с.
3. Бейсекеев Е.Ш., Язиков Е.Г., Воронцов П.Ю., Дуйсебаева Т.С. Индукционный каротаж как метод мониторинга движения технологических растворов в процессе отработки гидрогенных урановых месторождений // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С.28-36.

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO₂ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

4. Данилов В.В., Истомин А.Д., Кокорев О.Н., Носков М.Д., Чеглоков А.А. Геолого-математическая модель пласта-коллектора полигона глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 12-2 (732) – С. 19–24.
5. Зубков А.А., Рыбальченко А.И., Токарев И.В., Данилов В.В. и др. Анализ системы геотехнологического мониторинга полигона подземного захоронения жидких радиоактивных отходов СХК // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 56–61.
6. Кокорев О.Н., Адонин Н.Р., Самарцев В.Н., Щипков А.А., Носков М.Д., Язиков Е.Г. Телеизмерительная информационная геоэкологического мониторинга состояния недр и подземных сооружений пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С. 16-21.
7. Кокорев О.Н., Мартыанов В.В., Козлов А.Е., Щипков А.А. Обоснование безопасной эксплуатации пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов с использованием системы геотехнологического мониторинга // XXVIII Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика»: материалы конференции, 8–14 апреля 2019 г. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2019. - С. 86-87.
8. Кокорев О.Н., Спешиллов С.Л. Анализ системы геотехнологического мониторинга пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» // Всероссийская конференция с международным участием «Геохимия окружающей среды» – ГеОС-2022: Сб. тезисов, 23–26 августа 2022 г., Москва. М.: ИМГРЭ, 2022. –С. 87–88.
9. Малышков С.Ю., Кокорев О.Н., Гордеев В.Ф., Заветий Т.Ю., Поливач В.И., Маневич А.И. Оценка влияния нагнетания жидких радиоактивных отходов на изменение напряженно-деформированного состояния массива горных пород // Разведка и охрана недр. – 2023. – № 4. – С.43-47.
10. Пронь И.А., Ткаченко А.В., Мартыанов В.В., Трофимова Ю.В., Яковлева И.В. Подход к мониторингу состояния недр и подземных сооружений и результаты мониторинга пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы – 2018 г. – №4(5). – С. 42–48.
11. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. - М.ИздАТ,1994.
12. Zubkov A.A., Sukhorukov V.A., Zykov A.I., Redkin E.A., Shestakov V.M., Pozdniakov S.P., Bakshevskaya V.A., Kurochkin V.M.// Under-ground injection science and technology, edited by Chin-Fu Tsang and John A. Apps. –2005. – Elseveir. – P. 151–155.

СЕКЦИЯ 5

РОЛЬ ГАЗА И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕЛИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

Бадминов П.С.¹, Дутова Е.М.², Смекалин О.П.¹, Оргильянов А.И.¹, Кузеванов К.И.², Крюкова И.Г.¹,
Ескин А.Ю.¹, Сурмаажав Д.³

¹Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия

²Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

³Корпорация «Монгол Ус», г. Улан-Батор, Монголия

Введение. В данной работе приведены результаты опробования подземных вод на обширной территории, охватывающей горные сооружения Алтая, Саян, Монгольского Алтая, Хангая и котловин Долины Озер Северо-Западной Монголии и Тувы, а также впадин Юго-Западного фланга Байкальской рифтовой зоны (рис. 1). В целом, эта часть Центральной Азии относится к области интенсивного проявления орогенных процессов на платформенных структурах докембрийской и палеозойской складчатостей. Современный горный рельеф сформировался в основном за неоген-четвертичное время как результат положительных сводово-глыбовых и глыбовых тектонических движений блоков земной коры, сопровождавшийся четвертичным магматизмом, развитием сети активных разломов, межгорных и внутрисгорных впадин. Наряду с тем, перечисленные выше страны обладают специфическими чертами развития и во многом отличаются друг от друга, что предопределяет площадную неоднородность геолого-геофизических и геохимических свойств геологического субстрата, которые могут находить отражение в таком показателе как содержание растворенного гелия в подземных водах. В исследованиях многих авторов гелий рассматривается как индикатор разрывных нарушений, существующих в земной коре, в периоды активизации тектонических процессов [2, 4, 8, 9]. Благодаря химической инертности и миграционной способности гелий может поступать в подземные воды как из мантии, так и из кристаллического фундамента, реагируя на любые изменения напряженности участков земной коры, даже еще не проявившие себя тектоническими активизациями [7].

Методика работ. Опробование водных объектов для определения в них гелия проводилось сотрудниками Института земной коры СО РАН, ТЦ «Алтайгеомониторинг», являющегося структурным подразделением ОАО «Алтай-Гео», и сотрудниками Томского политехнического университета. Пунктами наблюдений являлись скважины и родники. Всего на протяжении тридцатилетнего периода было отобрано 203 пробы воды, в том числе 174 из родников и 29 из скважин. При полевых исследованиях пробы подземных вод отбирались из водоносных комплексов и зон широкого возрастного диапазона, от неогенового до протерозойского. Некоторые водопункты были опробованы несколько раз. Аналитические работы по определению гелия выполнялись по стандартной методике на приборе ИНГЕМ-1 [1, 9] в лаборатории гидрогеологии Института земной коры СО РАН (г. Иркутск) и в лаборатории гидрогеологии нефтегазоносных провинций Сибирского научно-исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья (г. Новосибирск). Применение аппаратуры ИНГЕМ-1 позволило исключить необходимость предварительной дегазации воды, что повысило чувствительность и точность измерений. Прибор позволяет проводить измерения в любых (полевых, лабораторных) и других условиях за счет его компактности и удобной перебазирования, обладает хорошей чувствительностью, позволяющей определять содержание растворенного гелия с малой погрешностью и быстротой во времени. Его чувствительным элементом является датчик, представляющий, собой миниатюрный ионный насос, герметичная вакуумированная камера которого отделена от внешнего входного баллона трубкой-переходником с тонкой кварцевой мембраной. Исследуемые газы или жидкость вводятся способом свободного потока во внешний баллон. В результате избирательной диффузии через мембрану в магниторазрядный насос (датчик) селективно проникает практически только гелий. Высокоэффективная ионизация в приборе возникает благодаря работе газового разряда при 10^{-9} – 10^{-10} Па (мм.рт.ст.). Введение в напускной баллон газа с повышенной концентрацией гелия увеличивает его поток через кварцевую мембрану, что ведет к повышению давления в камеру и разрядного тока датчика. Этот ток после электрометрического усилителя фиксируется микроамперметром типа М-4205 (10 мкА). Диапазон измерения тока распределен по семи шкалам с кратностью 1, 2, 10, 20, 100, 1000, и 10000. Концентрация гелия в пробе оценивается путем сравнения с концентрацией смеси. Для уточнения и проверки стабильности производилась градуировка прибора эталонированием через редуктор, позволяющий получать на выходе слабую струю газа (3–5 мл/с) с перепадом давления на входе и выходе в режиме потока не более 10^3 Па.

Полученные результаты и обсуждения. Полученные значения концентрации гелия наносились на карту активных разломов Евразии с использованием соответствующей базы данных [10] при помощи программного комплекса «QGIS-2.18». Области новейших тектонических движений исследуемой территории выделены с использованием Тектонической карты России, сопредельных территорий и акваторий под редакцией Е.Е. Милановского [5]

Неравномерность покрытия территории данными по содержанию гелия связано с отсутствием естественных источников, в некоторых случаях с недоступностью отдельных районов. Наибольшая плотность опробования в Алтае, хребте Танну-Ола, вдоль юго-западных отрогов Восточного Саяна и на Хангае.

Содержание гелия в подземных водах исследуемой территории изменяется в широких пределах от значений меньше фона до превышения его в сотни раз. В поверхностных и подземных водах неглубокой циркуляции содержание гелия преимущественно равносильно и соизмеримо с концентрацией гелия в атмосферном воздухе – $5,2 \times 10^{-5}$ мл/л, поэтому эта величина принята за фоновое значение [9]. Эффект «отрицательного» фонового значения зафиксирован в отдельных

СЕКЦИЯ 5. РОЛЬ ГАЗА И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

выходах высокогорного термального источника Чойган (Тыва), что может быть связано как с изменением барометрического давления, так и сильным разбавлением метеорными водами. Максимальные значения концентрации гелия приурочены к источникам Хангайского сводового поднятия, Монгольского Алтая, межгорным впадинам западного фланга Байкальской рифтовой системы, Чуйской межгорной впадины, представляющей собой грабен с колоссальными вертикальными и горизонтальными амплитудами перемещения блоков (до 2–3 км), Центрально-Тувинского прогиба. Всего из 203 проб воды содержание гелия более десяти фоновых значений обнаружено в 61 источнике и двух фоновых значений в 24 источниках. Более 100 источников дренируют зону активного водообмена и содержат растворенного гелия не выше фоновых значений. Особняком выделяется большое содержание гелия до 900 фоновых значений в пробе воды из скважины 4э Белокурихинского месторождения радоновых вод. Возможно, это связано с тем, что термальные воды формируются в мощной зоне трещиноватости гранитов с повышенным содержанием урана. Содержания радионуклидов в воде составляют до $7,31 \times 10^{-3}$ мг/дм³ – ²³⁸U и до $9,79 \times 10^{-5}$ мг/дм³ – ²³²Th [6]. По данным ТЦ «Алтайгеомониторинг» средние (фоновые концентрации) урана в подземных водах Республики Алтай по материалам опробования за 1999–2002, 2013–2015 годы в зависимости от типа воды, водовмещающих пород и их геологического возраста за оба наблюдаемых периода существенно превышают таковые в подземных водах Саяно-Алтайской области [3].

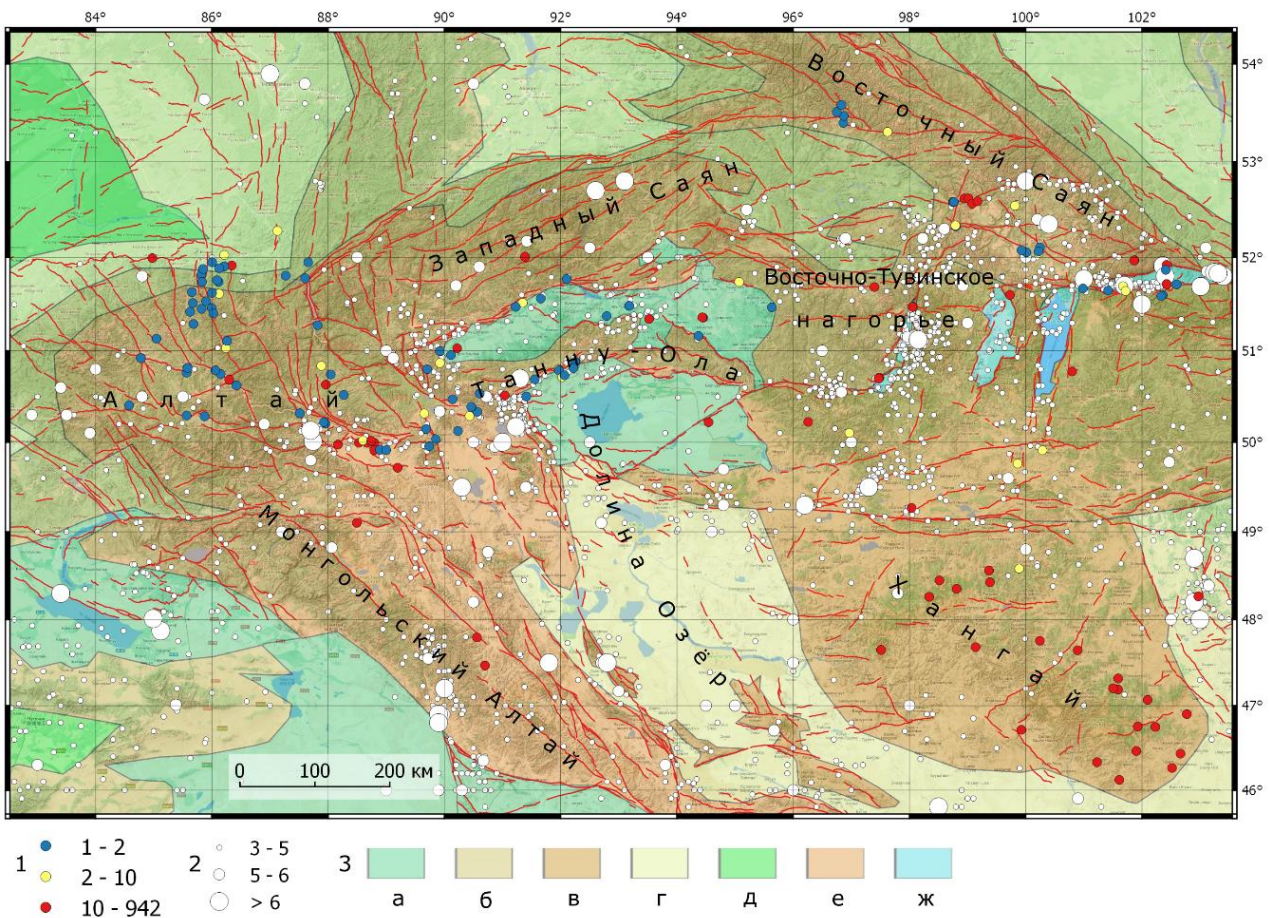


Рис. 1. Схема расположения мест отбора проб, сейсмичности (периода инструментальных наблюдений и палеоземлетрясений), и областей новейших тектонических движений.

1 – содержание растворённого в подземных водах гелия (относительно фоновое содержание); 2 – эпицентры землетрясений и их магнитуда; 3 – области новейших движений: а – зоны новейших относительных или абсолютных опусканий, выраженные в рельефе в виде предгорных, межгорных и внутригорных депрессий, выполненных мощными толщами моласс и частично занятые озёрными водоёмами; б – области недифференцированных или слабо дифференцированных умеренно интенсивных поднятий; в – области с преобладанием дифференцированных сводово-глыбовых поднятий умеренной интенсивности и слабого горизонтального сжатия, со среднегорным рельефом; г – области с преобладанием общих слабых абсолютных поднятий, выраженных в рельефе в виде денудационных равнин; д – области с преобладанием слабых абсолютных или относительных опусканий, либо поднятий, сменившихся опусканиями; е – области, испытывавшие наиболее значительные резко дифференцированные поднятия и горизонтальное сжатие с контрастным высокогорным рельефом; ж – рифтовые впадины.

В соответствии с характером распределения концентрации гелия выделяются два гелиевых поля (рис 2.): поле фоновых концентраций и поле аномально высоких концентраций. Фоновое поле гелия соответствует консолидированным жестким блокам, в области которых какой-либо массоперенос флюида вследствие тектонической активизации, по-видимому, отсутствует. Это Алтайский блок за исключением Чуйской межгорной впадины, Тувинская межгорная

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

впадина и Окинское плоскогорье (Восточный Саян) со слабой сейсмической активностью. Второй тип поля гелия распространен достаточно широко, но распространение аномалий локальное за исключением Хангайского сводового поднятия. В северо-восточной части исследуемой территории эти поля приурочены к системам грабенов Тункинскому, Окинскому, Хубсугульскому, Белино-Бусингольскому, а в западной к Чуйскому грабену рассматриваемые как достаточно активные в сейсмическом отношении структуры. Особенностью неотектоники Хангая является наличие глубоких радиальных разломов, возникших в результате действия сил растяжения под влиянием интенсивного общего сводового поднятия этой огромной территории, особенно в конце третичного – в начале четвертичного временного периода. К этим разломам приурочены многочисленные термальные источники, содержание гелия в которых значительно превышает фоновые значения. Возможно, это связано с обширным гранитоидным магматизмом широко проявленным на данной территории.

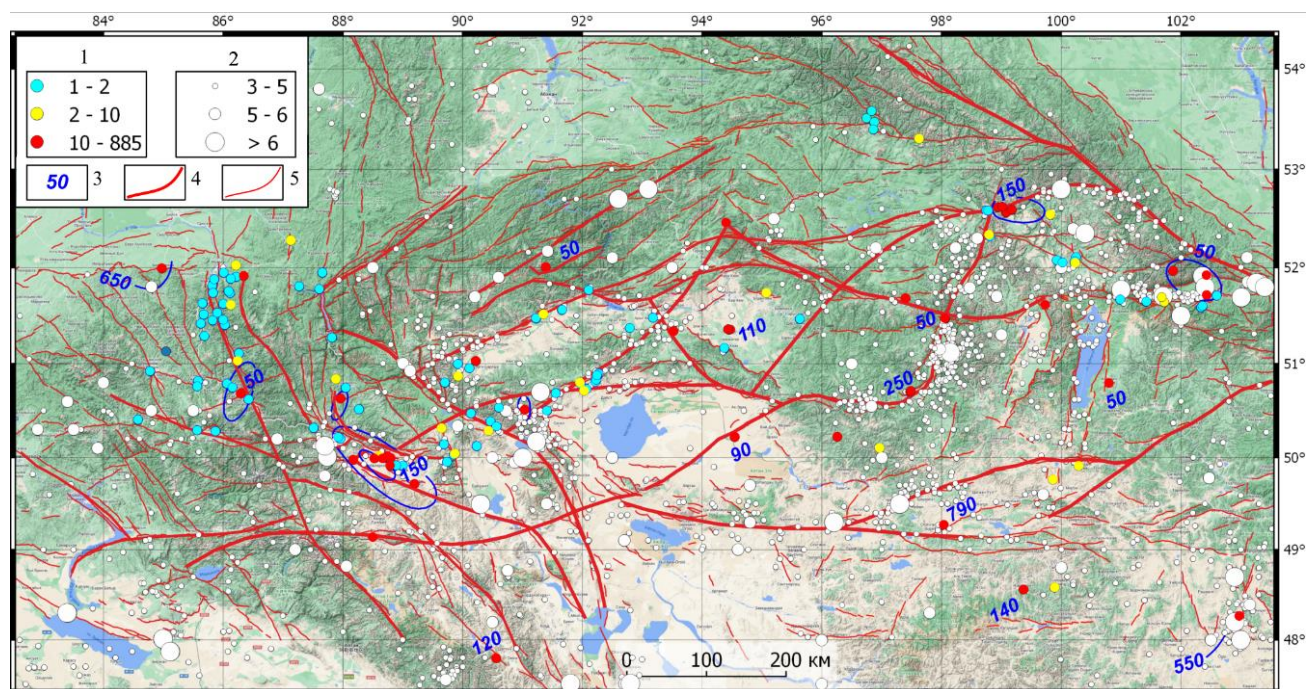


Рис. 2. Распределение гелия в подземных водах Центральной Азии. 1 – содержание гелия, 2 – эпицентры землетрясений и их магнитуда по [1], 3 – содержание гелия кратное фоновому значению, 4 – основные активные разломы, 5 – прочие активные разломы

Заключение. Основным механизмом миграции гелия, по-видимому, является конвективный массоперенос, который определяется термодинамической неравномерностью литосферы с характерными в ней температурными градиентами и тектонической неоднородностью. Все вместе взятое объясняет фоновые и аномальные распределения концентрации флюидов.

В целом, выявленные зоны концентраций гелия отражают сеть разрывных структур, в которых наиболее благоприятны условия субвертикального транзита флюидов. Зоны повышенной проницаемости земной коры связаны с активными глубинными разломами и характеризуются в поле гелия протяженными, линейно-вытянутыми ореолами повышенных значений его концентраций, возникших за счет восходящей фильтрации обогащенных гелием флюидов. В горно-складчатых районах, сложенных главным образом, жесткими скальными породами, где распространены трещинные низкотемпературные воды неглубокой циркуляции, формируются поля фоновых концентраций гелия.

Работа выполнена в рамках Базового проекта НИИР (Гос. задание) № 0280-2021-0008.

Литература

1. Еремеев А.Н. Методические рекомендации по режимным наблюдениям за содержанием гелия во флюидах при геодинамических исследованиях и выявлении предвестников землетрясений / Ред. А.Н. Еремеев. М.: ВИМС, 1991. 50 с.
2. Зиявуддинов Р.С. Особенности проявления гелия в подземных водах сейсмоактивных районов Центральной Азии: Автореф. канд. дис. Ташкент, 2011. 22 с.
3. Кац В.Е., Дутова Е.М., Ролдугин В.В., Вторушина О.О. Уран в подземных водах Республики Алтай // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции, г. Томск, 13–16 сентября 2016 г., с. 291–293.
4. Кусов Б.Р. Флюидодинамика как предвестник геодинамических процессов // Вестник Владикавказского Центра. 2009. Т. 9. №2. С. 42–44.
5. Тектоническая карта России, сопредельных территорий и акваторий. Масштаб: 1:4000000. 2007 г. Ответственный редактор: Е.Е. Милановский. Авторы: Мазарович О.А., Милановский Е.Е., Костюченко С.Л. / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Геологический факультет, кафедра геологии России / ФГУП "Производственное картосоставительское объединение "Картография", Москва.

*СЕКЦИЯ 5. РОЛЬ ГАЗА И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА*

6. Хвощевская А.А, Копылова Ю.Г., Новиков Д.А., Пыряев А.Н., Максимова А.А, Деркачев А.С., Редин А.А. Изотопно-гидрогеохимическая характеристика радоновых вод Белокурихинского месторождения // Науки о Земле и недропользование. 2021, т. 44(2), с. 174-183.
7. Юсупов Ш.С., Закиров М.М., Умурзаков Р.К., Шин Л.Ю. Результаты изучения измерений газового и изотопного составов подземных вод в период подготовки сейсмической активизации (на примере Ташкентского геодинамического полигона полигона) // Геозкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2020, № 6, с. 32-40.
8. Якуцени В.П. Геология гелия. Л.: Недра, 1968. 223 с.
9. Яницкий И.Н. Гелиевая съемка. М.: Недра, 1979. 96 с.
10. Zelenin E.A, Bachmanov D.M., Garipova S.T., Trifonov V.G., Kozhurin A.I. The Active Faults of Eurasia Database (AFEAD): the ontology and design behind the continental-scale dataset // Earth System Science Data. 2022. vol. 14. p. 4489-4503.
11. Уломов В.И., Медведева Н.С. Специализированный каталог землетрясений для задач общего сейсмического районирования территории Российской Федерации. Москва: Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, РАН, 2014. 512 с.

СЕКЦИЯ 6

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

АНАЛИЗ УРОВНЕЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕОГЕНОВЫХ, ПАЛЕОГЕНОВЫХ, МЕЛОВЫХ И ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИРТЫШ – ОБСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАСЕЙНА Васильев Д.И.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Актуальность: задачи исследования уровня режима подземных вод очень тесно связаны с необходимостью прогноза их ресурсов под влиянием как естественных, так и искусственных факторов для разработки научных основ рационального использования водных ресурсов и эффективного управления режимом подземных вод на исследуемой территории.

Объектом исследования являются подземные воды палеогеновых отложений юго-восточной части Иртыш-Обского артезианского бассейна (рис. 1). Гидрогеологические условия территории Иртыш-Обского артезианского бассейна, структуры II порядка Западно-Сибирского сложного артезианского бассейна, обусловлены сложным структурно-геологическим строением, которое определяется разнообразием генезиса, возраста, литологического состава пород, их интенсивной дислоцированностью и климатическими условиями.



Рис. 1. Схема района исследований

Изучение уровня режима подземных вод имеет важную роль и значение в комплексе гидрогеологических исследований, осуществляемых для решения различных теоретических и прикладных задач. Большое количество публикаций отводится данным исследованиям. Еще советские ученые, такие как Г.Н. Каменский [9], О.К. Ланге [12], М.Е. Альтовский [1], П.А. Киселев [10], А.В. Лебедев [13], В.С. Ковалевский [11], и другие, внесли огромный вклад в изучение режима, баланса, зональности, закономерности режима подземных вод.

Современные гидрогеологи в своих работах уделяют достаточно внимания методическим вопросам, обработке материалов с использованием цифровых технологий, в том числе, приемам прогнозирования на основе технологий численного моделирования. С.О. Гриневским, В.С. Спорышевым [5], С.П. Поздняковым [6], Е.М. Гусевым, О.Н. Насоновой [7], Ю.П. Переведенцевым [14] и другими проводились исследования режима для различных типов горно-складчатых, артезианских гидрогеологических структур.

Режим подземных вод в естественных, иногда нарушенных условиях для южных территорий Западно-Сибирского артезианского бассейна достаточно продолжительно и внимательно изучался Томскими учеными Ю.В. Макушиным,

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

В.А. Лыготиным, О.Г. Савичевым [15, 16], А.А. Балобаненко [2, 3, 4], Е.М. Дутовой, К.К. и К.И. Кузевановыми [8] и многими другими исследователями.

Наблюдения за состоянием подземных вод на пунктах, оборудованных на неогеновый водоносный комплекс, проводятся в юго-восточной (п. Белый Яр) и центральной частях (с. Подгорное) Томской области, в центральной части (с. Усть-Чарышская Пристань) Алтайского края, в юго-восточной (г. Татарск, пгт Чистоозерное) и центральной частях (сс. Убинское, Довольное) Новосибирской области, а также на территории Омской области.

Среднегодовой уровень подземных вод неогеновых отложений отмечается на глубинах от 0,28 м до 52,91 м, в среднем фиксируясь на 8,86-9,78 м. Предвесенние минимальные уровни наблюдаются в марте на отметках 0,95-52,88 м, в среднем фиксируясь на 8,79-9,43 м. Весенний максимальный уровень наблюдается в июне. Амплитуда колебания уровня в половодье составляла 0,64-0,93 м и была либо в пределах нормы, либо выше (2019 г) среднеегодовой величины. (рис. 2)

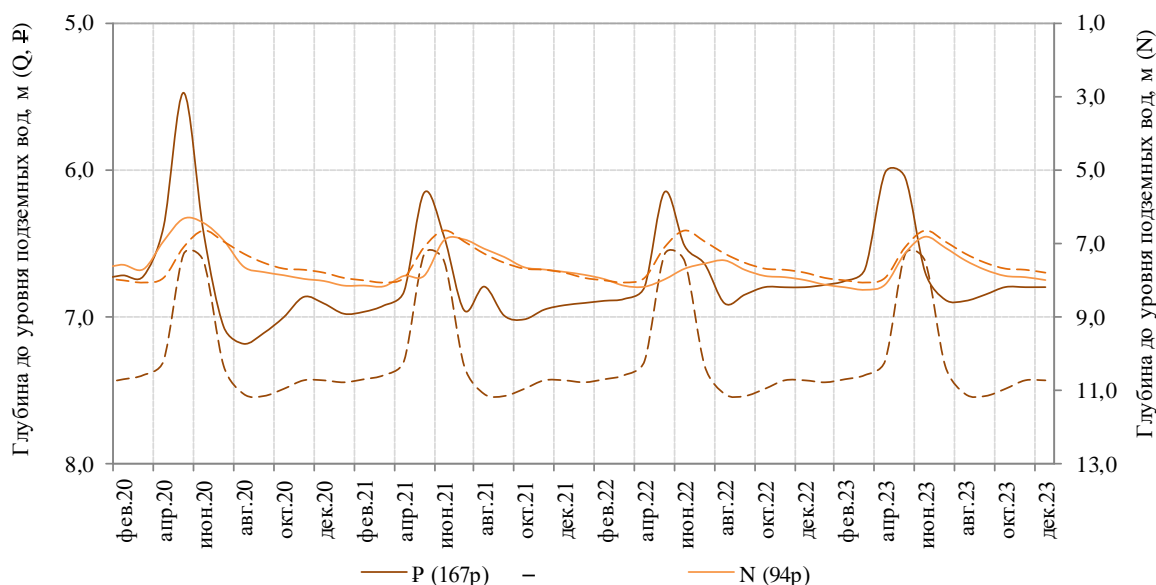


Рис. 2. Графики изменений глубины уровней подземных вод в пределах Иртыш-Обского артезианского бассейна (Западно-Сибирский сложенный артезианский бассейн) в 2019-2022 гг. и прогноз на 2023 г.

Для сезонных уровней характерны те же особенности, что и для годовых, а именно - резкий подъем и плавное снижение уровней. Весенние максимальные уровни наблюдаются от 0,12 м выше поверхности земли до глубины 35,23 м, фиксируясь, в среднем, на 10,92-11,20 м. Наибольший его подъем отмечался в весенний период, за счет накопления достаточного запаса воды в снеге и количества осадков.

Состояние подземных вод меловых и юрских отложений оценено в юго-восточной части Томской области (сс. Зырянское, Петропавловка, п. Белый Яр) и юго-западной части Красноярского края (дд. Куваршино, Паршино), соответственно. В целом, для гидродинамического режима характерны те же особенности, что и для вод четвертичных и палеогеновых отложений. Поскольку юрские отложения на этой территории Красноярского края залегают близко к поверхности, и подземные воды находятся на небольших глубинах, основным режимобразующим фактором для вод в таких условиях является климат.

Наибольший подъем уровней характерен для периодов, когда наблюдались положительные температурные аномалии атмосферного воздуха совместно с количеством осадков на уровне и выше нормы.

В 2019-2022 гг. предвесенние минимальные уровни подземных вод фиксировались на глубинах 7,51 м в меловых отложениях и 4,37 м – в юрских, и устанавливались ниже многолетней нормы на 0,38 м и 0,9 м, соответственно.

Начало весеннего подъема уровней отмечается в мае, максимальные его величины фиксируются на глубинах 0,76-11,39 м в меловых отложениях и 3,09-3,88 м – в юрских. (рис. 3). Подземные воды юрских отложений характеризуются постепенным ростом уровня в течение отчетного периода. Одновременно с его восстановлением происходит и его увеличение относительно нормы, что, вероятно, обусловлено обильными осадками в весенний период. В меловых отложениях уровень в отчетный период был близок к среднееголетней величине. Величина амплитуды колебания уровня вод юрского водоносного комплекса в половодье соответствовала норме, а в меловом была ниже на 0,02-1,34 м.

Прогноз уровней подземных вод подготавливается на основе данных срочных наблюдений за гидродинамическим режимом по наблюдательным пунктам. Прогноз рассчитывается с применением программного комплекса Statistica 10. При прогнозировании первоначально проводится экспоненциальное сглаживание рядов по методу Холта-Винтерса. При этом учитывается внутригодовая сезонность и многолетняя цикличность.

Соответствующие коэффициенты подбираются автоматически таким образом, чтобы относительная ошибка находилась в пределах 10 %. Если ошибка не попадает в заданный интервал, то подбор коэффициентов проводится вручную с заданным шагом от минимального до максимального с подбором оптимальных величин. Единичные пропуски в рядах данных восстанавливались с применением метода линейной регрессии. Физико-географические факторы при составлении прогноза не учитываются. Но учитывается цикличность уровенного режима, к примеру: три года повышения, следующих три года понижение уровней. В прогноз уровней в программном комплексе Statistica данная цикличность не учитывается

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

и подбирается вручную, методом анализа нескольких идеальных скважин, а далее исходя из данных института климатологии интерпретируется на всю территорию

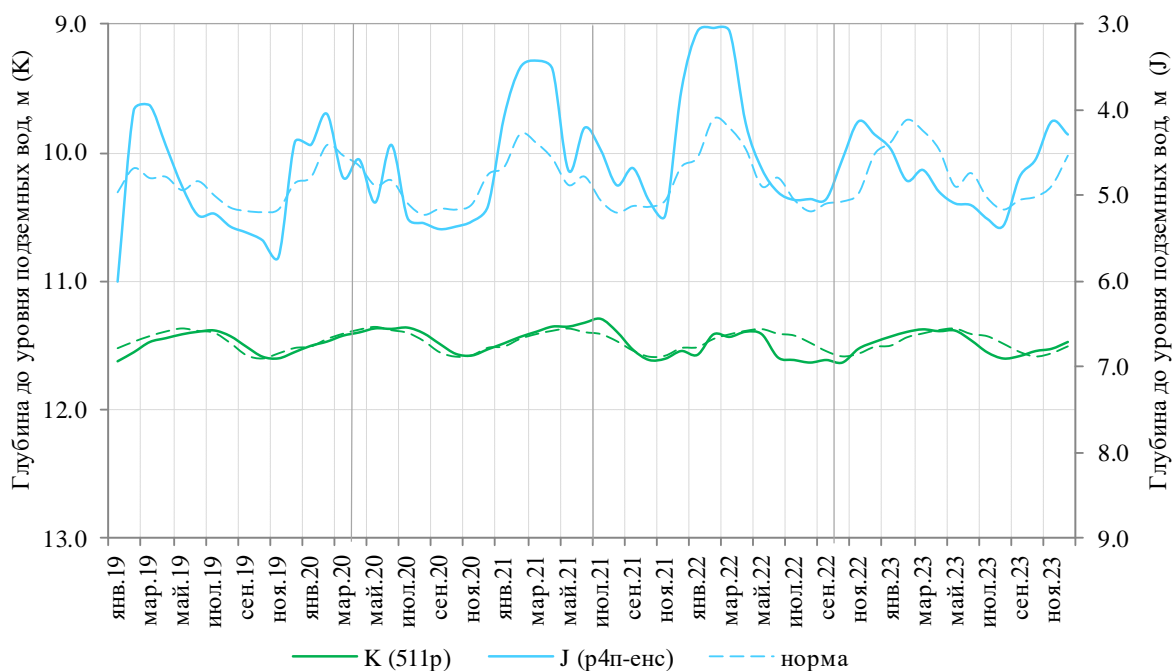


Рис. 3. Графики изменений глубины уровней подземных вод в пределах Иртыш-Обского артезианского бассейна (Западно-Сибирский сложный артезианский бассейн) в 2019-2022 гг. и прогноз на 2023 г.

В пределах юго-восточной части Иртыш - Обского артезианского бассейна, в целом, значительных изменений во внутригодовом режиме подземных вод не выявлено. Минимальные предвесенние уровни зафиксированы в марте, максимальные – в апреле-мае, в северных районах – в июне. При наличии осадков в октябре часто отмечается незначительный подъем уровней. В многолетнем цикле уровни близки к среднемноголетним значениям. Значительных изменений на 2023 г. не прогнозируется. Из-за малого количества осадков в зимне-весенний период уровенный режим вышеописанных подземных вод будет незначительно ниже нормы.

Литература

1. Альтовского М.Е., Коноплянцева А.А. Методическое руководство по изучению режима подземных вод Всесоюзный научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО). – М.: Издательство литературы по геологии и охране недр, 1954. – 196 с.: ил. – Библиогр. С. 182–194.
2. Балобаненко А.А. Колебания уровней подземных вод четвертичных отложений в южной и юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2012. – Т. 1. – С. 427–428.
3. Балобаненко А.А. Закономерности уровенного режима подземных вод верхней гидродинамической зоны юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 2013. – Т. 1. – С. 415–416.
4. Балобаненко А.А., Васильев Д.И., Манухина А.С. Гидродинамический режим подземных вод Иртыш-Обского артезианского бассейна в районе Сибирского федерального округа // Природопользование и охрана природы: охрана памятников природы, биологического и ландшафтного разнообразия Томского Приобья и других регионов России: Материалы IX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. – Томск, 2020. – С. 257–263.
5. Гриневский С.О., Спорышев В.С. Особенности формирования балансовой структуры эксплуатационного отбора подземных вод и его влияния на речной сток при снижении уровней грунтовых вод. // Водные ресурсы. Издательство Наука (М.). – 2019. – Т. 46. – № 3. – С. 247–258.
6. Гриневский С.О., Поздняков С.П. Принципы региональной оценки инфильтрационного питания подземных вод на основе геогидрологических моделей // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. – № 5. – С. 543–557.
7. Гусев Е.М., Насонова О.Н. Моделирование тепло- и влагообмена поверхности суши с атмосферой. – М.: Наука, 2010. – 327 с.
8. Дутова Е.М., Кузеванов К.И., Кузеванов К.К. Гидродинамическое обоснование изменений гидрогеохимических условий Стрежевского месторождения подземных вод (Томская область) // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2019. – Т. 330. – № 9. – С. 204–220.
9. Каменский Г.Н. Гидродинамические принципы изучения режима грунтовых вод // Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. – 1953. – С. 4–13.
10. Киселев П.А. Исследование баланса грунтовых вод по колебаниям их уровня. – Минск.: Издательство АН БССР, 1961. – 202 с.
11. Ковалевский В.С. Условия формирования и прогноза естественного режима подземных вод. – М.: Недр, 1973. – 152 с.
12. Ланге О.К. О зональном распределении грунтовых вод на территории СССР // Материалы к познанию геологического строения СССР. – 1947. – № 8. – С. 28–42.

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

13. Лебедев А.В. Опыт статистической обработки результатов многолетнего наблюдения за режимом грунтовых вод // Вопросы изучения и прогноза режима подземных вод. Новая серия. – 1964. – №10. – С. 64–73.
14. Переведенцев Ю.П., Васильев А.А., Шерстюков Б.Г., Шанталинский К.М. Климатические изменения на территории России в конце XX начале XXI века // Метеорология и гидрология. – 2021. – №10. – С. 14–26.
15. Савичев О.Г., Макушин Ю.В. Многолетние изменения уровней подземных вод верхней гидродинамической зоны на территории Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 60–63.
16. Савичев О.Г., Лыготин В.А., Моисеева Ю.А. Условия изменения уровней подземных вод верхней гидродинамической зоны на территории Томской области // Геоэкология. – 2018. – № 6. – С. 31–40.

ОЦЕНКА ДЕПОНИРОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЁР УЛАГАНСКОЙ ДОЛИНЫ И УКОКСКОГО ПЛОСКОГОРЬЯ (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

Малов Г.И., Страховенко В.Д., Овдина Е.А., Малов В.И.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Антропогенная нагрузка на Горный Алтай в последние годы значительно возросла. За последние несколько десятилетий регион столкнулся с резким ростом промышленности, строительства дорог и развития туризма. Использование техники, промышленных производств и генерация отходов приводят к значительному ухудшению экологической обстановки в регионе. Одним из главнейших последствий такого воздействия на природную среду является изменение характеристик атмосферы в инфракрасном спектре в результате эмиссии антропогенных парниковых газов, приводящей к их накоплению в атмосфере.

На сегодняшний день, в качестве главного источника выбросов антропогенных соединений в атмосферу расценивается сжигание ископаемого топлива, при котором в состав выбросов входят газы, такие как углекислый газ, метан, а также водяные пары. Все эти соединения являются биогенными химическими агентами в круговороте углерода (С) на нашей планете, а также включены в число основных парниковых газов.

Важнейшим компонентом климатической системы Земли, оказывающим стабилизирующее действие, является растительный покров, который больше всего выражен в лесных экосистемах, покрывающих огромные территории планеты. Однако объектами, депонирующими углерод при отсутствии лесной растительности, являются также почвы, торфяники и донные отложения озёр. При этом, как показали исследования [7], озёрные отложения являются наименее учтёнными системами при расчёте общего углеродного бюджета.

Углеродный пул основных экосистем Горного Алтая составляет ориентировочно 1121 Мт CO₂ без учёта углерода, захоронённого в озёрных отложениях [5].

Целью работы является оценка процессов депонирования углерода в донных отложениях малых озёр Горного Алтая.

Объектами исследования являются 6 озёр, расположенных в долине реки Чибитка и 8 озёр, расположенных на плоскогорье Укок (рис.1).

Озёрные котловины располагаются в пределах четвертичных ледниковых отложений и связаны с термокарстовыми и неотектоническими процессами.



Рис. 1. Схема расположения объектов исследования

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Методы исследования. Во время экспедиционных работ были изучены морфометрические, гидрологические показатели озёр и отобраны все компоненты озёрных систем (вода, донные отложения, почвы водосборных площадей, преобладающая водная растительность).

Детальное изучение строения донных отложений и рельефа два озёра проводилось при помощи эхолота (ECHOMAP plus 62CV +transducer) продольным и поперечным пересечением озёр, с дополнительным зондированием. Отбор донных отложений производился при помощи цилиндрического пробоотборника конструкции НПО "Тайфун" диаметром 82 мм и длиной 50 см с вакуумным затвором. Опробование производилось на месте с шагом 3-5 см. Переменные физико-химические показатели (рН, Eh, взвешенное вещество (ВВ), удельная электропроводность (УЭП), O₂) измерялись при помощи прибора АНИОН-7000 (Биомер, Россия). Отбор почвенных проб производился на склонах водосборных площадей металлическим кольцом (диаметр 82 мм и высота 50 мм), по генетическим горизонтам. Отбор и анализ растительных проб проводился коллегами из ИВЭП СО РАН Ермолаевой Н.И., Зарубиной Е.Ю., Феттером Г.В.

Аналитические исследования проводились в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Макро- и микроэлементный состав проб определялся атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Solaar M6» (Thermo Electron, США) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT). Изучение морфологии, минерального, фазового и химического состава донных отложений проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «MIRA 3 TESCAN» и методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр «ARLX'TRA»). Элементный состав органической части донных отложений производился на анализаторе PE 2400 Series II CHNS/O (PerkinElmer). Скорости осадконакопления рассчитывались по данным гамма-спектрометрии методом датирования по короткоживущим радиоактивным изотомам Pb²¹⁰ и Cs¹³⁷. Анализ проводился на колодезном коаксиальном детекторе из сверхчистого германия (HPGe) с предусилителем и низкотемпературным криостатом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA (производство фирмы «EURYSIS MESURES», Франция).

Результаты. Согласно полученным аналитическим данным по содержанию главных ионов, воды исследуемых озёр в основном относятся к гидрокарбонатно-Са водам, исключением являются 4 озера (Красное, Тёплый ключ, Аргамджи и Безмянное) которые относятся к гидрокарбонатно-Na водам (по Курлову [3]). По значению общей минерализации согласно классификации Овчинникова [4] воды относятся к ультра пресным и пресным (9 -337 мг/л) Растворённый неорганический углерод в воде представлен в виде гидрокарбонат иона значения которого варьируют от 5 до 166 мг/л. Растворённый органический углерод в водах озёр не исследовался.

По трофическим условиям все исследуемые озёра относятся к олиготрофным. Величина валовой первичной продукции фитопланктона в исследованных озерах находится в диапазоне от 0,09 до 0,6 мгО₂/л*ч, для макрофитов от 0,74 до 26,7 мгО₂/м³*ч [1]. При этом процессы продукции органического вещества в озёрах преобладают над процессами деструкции, что позволяет депонировать углерод в виде органического вещества в донных отложениях. Элементный анализ органической части донных отложений представлен в таблице.

Таблица

Элементный состав органической части донных отложений

| Озеро | C | H | N | C/N | Зольность |
|-------------------|------|-----|-----|--------|-----------|
| | % | | | | |
| оз. Аргамджи | 24,6 | 3,7 | 2 | 14,063 | 57 |
| оз. Красное | 6 | 1,5 | 0,6 | 11,365 | 83 |
| оз. Зерлюколь-Нур | 9,4 | 1,7 | 1 | 10,554 | 73 |
| оз. Подкова | 27,5 | 3,8 | 2,6 | 12,394 | 42 |
| оз. Бирюзовое | 15,9 | 1,8 | 1 | 18,707 | 81 |

Донные отложения изученных озёр представлены сапропелями различных типов, от органоминеральных сапропелей до минеральных илов (зольность от 41% до 99%). По соотношению Si/Ca все озёра относятся к Si классу сапропелей за исключением оз. Бирюзового, где содержания Ca в донных отложениях доходит до 21%. Минеральная часть донных отложений состоит из автохтонных и аллохтонных минералов в разном соотношении между собой. Автохтонный материал представлен створками диатомовых раковин из биогенного аморфного кремнезёма, пиритом, говорящим о восстановительных условиях на границе вода-донные отложения и в самих донных отложениях озёр, аутигенных карбонатах и гипсе (рис 2).

Аллохтонный материал по своему составу соответствует материалу почв водосборных площадей и представлен неокатанными или слабоокатанными зёрнами кварца, полевых шпатов (альбит, олигоклаз, микроклин), слюды (мусковит, биотит, иллиты) и хлорита. Привносимых в водоём карбонатов не выявлено. Для озёр, расположенных в пределах гранитного Калгутинского массива (Каровое, Калгутинское, Тёплый ключ, Красное) также характерно присутствие роговой обманки, эпидота. Были найдены следующие акцессорные минералы: магнетит, рутил, апатит, титанит, ильменит, циркон и др.

Как показал минеральный состав исследуемых озёр, захоронение углерода в виде нерастворённого неорганического материала возможно в виде аутигенных карбонатов. Для исследуемых озёр по соотношению органического и неорганического углерода в донных отложениях все озёра относятся к озёрам с преобладанием органического захоронного углерода над карбонатным. Даже в оз. Бирюзовом, где содержание аутигенных карбонатов значительно превышает аллохтонный обломочный материал и автохтонное органическое вещество по массе, соотношение $C_{орг}/C_{карб.} = 4$.

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

Благодаря данным концентраций короткоживущих радиоизотопов Pb^{210} и Cs^{137} в стратифицированных донных отложениях, удалось рассчитать скорости осадконакопления и оценить объемы захоронённого донного осадка в год и массы захороненного углерода на 1 га площади озера. Расчёт углерода проводился по формуле (1):

$$C = 0,4P \times N / 100 \quad (1)$$

где: $P_{60} \%$ – запасы сапропеля за 1 год при 60 % влажности, N – процент углерода в донных отложениях.

Запасы сапропеля производились по формуле (2) [2]:

$$P_{60} \% = V \times (100 - \text{Веств.}) : (100 - \text{Вусл.}) \times K \quad (2)$$

где: V – объем сапропеля в м^3 на 1 га в год, K – объемная масса сапропеля, Веств. , Вусл. – естественная влажность сапропеля, условная влажность сапропеля равная 60 %.

При средней скорости осадконакопления в 1,2 мм год для озёр Укокского плоскогорья и 1,5 мм в год для озёр Улаганской долины, средняя масса захоронённого углерода в озёрах равна 0,32 т. в год и 0,63 т в год соответственно, что соответствует уровню депонирования углерода горно-лесных экосистем Алтая [6].

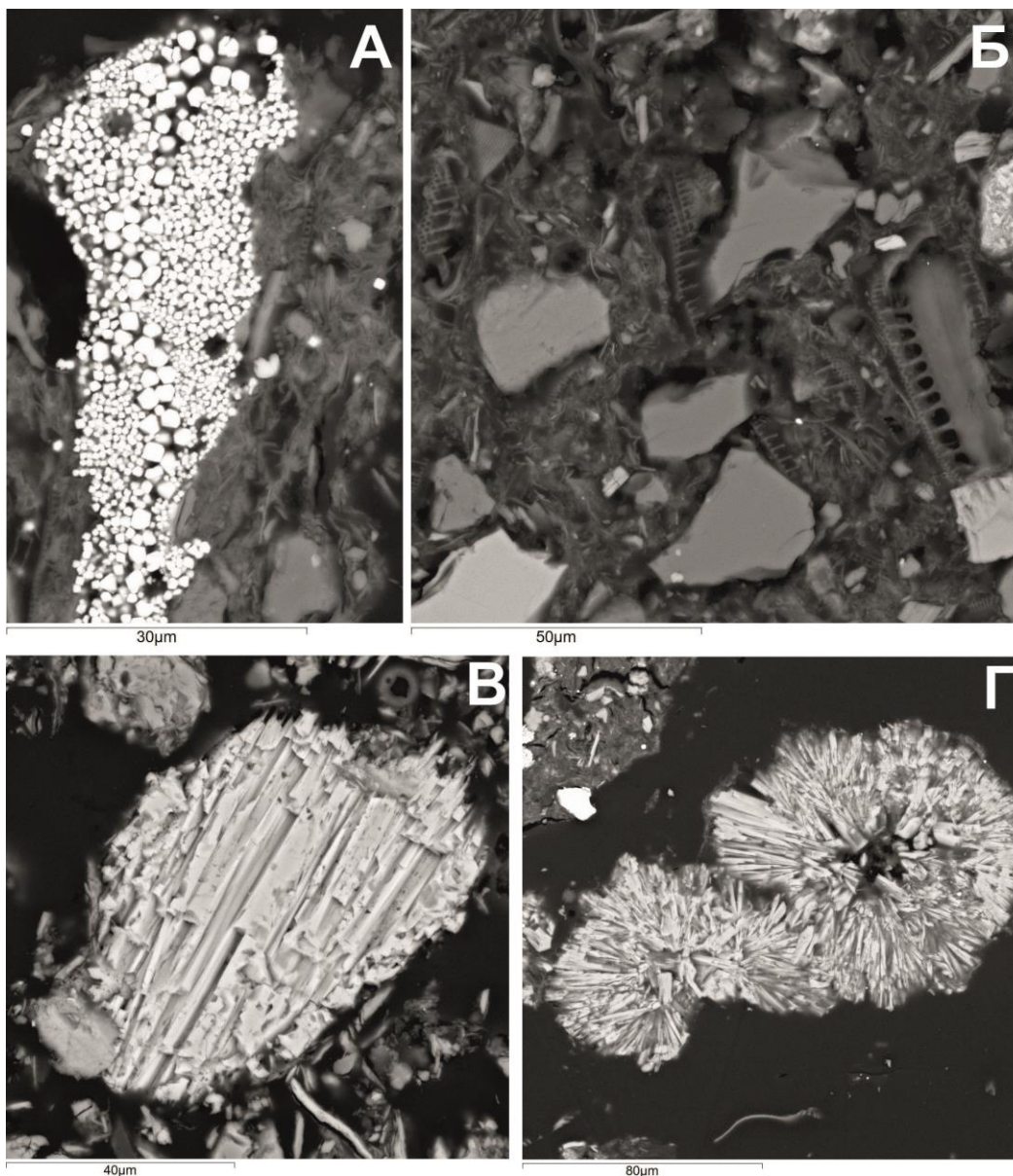


Рис. 2. Фотографии донных отложений, выполненные на СЭМ «MIRA 3 TESCAN»:

А – Скопление фрамбидов пирита, Б – Створки диатомовых водорослей, В – Зерно кальцита из оз. Бирюзового, Г - Конкреции радиально-лучистого гипса оз. Аргамджи

Выводы. Поступление углерода в озёрах идёт за счёт процессов продуцирования органического вещества, которые преобладают над процессами деструкции, что позволяет накапливать углерод в виде неразложившейся органики, и за счёт растворённого в воде углерода в виде HCO_3^- . Поступление углерода с аллохтонным веществом не обнаружено. Захоронение углерода в исследуемых озерах определяется двумя процессами: осаждение автохтонного органического вещества и образования аутигенных карбонатов. Для всех озёр в захоронении углерода решающую роль играет поступление

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

органического вещества. Только в оз. Бирюзовом аутигенные карбонаты вносят значимый вклад в общий запас углерода в озере (25 %). Годовые уровни захоронения углерода на 1 га в озёрных системах соответствуют уровню депонирования углерода в горно-лесных экосистемах Алтая.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№122041400193-7)

Литература

1. Зарубина, Е. Ю. Особенности образования первичной продукции и деструкции органического вещества в горных озерах Русского Алтая / Е. Ю. Зарубина, Г. В. Феттер // Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии : Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием, Барнаул, 29 августа – 03 2022 года. Т. 2. – Барнаул: ООО "Пять плюс", 2022. – С. 236-241.
2. Инструкция по разведке озёрных месторождений сапропеля – М.: Трест Геолоторфразведка, 1988. – 95 с.
3. Курлов М.Г. Классификация сибирских целебных минеральных вод [Текст] / М.Г. Курлов. – Томск: Издание Физиотерапевт. ин-та, 1928. – 74 с.
4. Овчинников А.М. Гидрогеохимия [Текст] / А.М. Овчинников. – М.: Недра, 1970. – 386 с.
5. Робертус, Ю. В. Масштабы депонирования и эмиссии углерода на территории Республики Алтай [текст] / Ю. В. Робертус, Р. В. Любимов, А. В. Кивацкая // Мир науки, культуры, образования. – 2014. – № 5(48). – С. 332-335.
6. Робертус, Ю. В. Новые данные о балансе углерода территории Республики Алтай / Ю. В. Робертус, А. В. Кивацкая, Р. В. Любимов // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2014. – № 6. – С. 110-113.
7. Travník L. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate / L. J. Travník, E. Von Wachenfeldt, G. A. Weyhenmeyer [et al.] // Limnology and Oceanography. – 2009. – Vol. 54. – No 6 Part 2. – P. 2298-2314. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОХИМИИ СИСТЕМЫ СУБСТРАТ-ПОЧВА-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ МАЛЫХ ОЗЕР УЛАГАНСКОЙ ДОЛИНЫ (РУССКИЙ АЛТАЙ)

Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Малов Г.И., Малов В.И.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Малые озера являются конечными водоемами стока, «природными архивами» для палеоисследований и современными «природными лабораториями». Они становятся всё более актуальными объектами исследования в современном мире. Основной причиной изучения озер является установление закономерностей формирования и диагенеза донных отложений для дальнейших палеорекоkonструкций озера и его водосборного бассейна, мониторинга, прогнозирования и решения геоэкологических задач [8; 10; 5; 4; 1; 9].

Исследование малых озер Русского Алтая представляет большой научный интерес в связи с их недостаточной изученностью. Озера расположены вдали от крупных промышленных центров, не подвержены напрямую загрязняющему воздействию хозяйственной деятельности человека и являются чуткими индикаторами атмосферного загрязнения.

Исследуемые озера относятся к Чибитской системе озер (долина р. Чибитка, Улаганская долина) и располагаются в среднегорном ландшафте с горными серыми и бурыми лесными почвами, и горно-таёжными и подтаёжными лесами в зоне прерывистого распространения многолетнемерзлых пород (мощность до 100 м, температура средняя от 0,5 до -2 °С) [7]. Климат территории района резко континентальный, с коротким жарким летом и длинной холодной зимой. Устойчивая антициклональная погода продолжается 5-6 месяцев. Как следствие сурового климата, процессы гипергенеза, седиментогенеза и диагенеза, для рассматриваемой территории контролируются процессом криолитогенеза (нивальный литогенез). Криолитогенез – тип литогенеза, проявляющийся при отрицательных и низких положительных температурах.

Озера являются олиготрофными, с низкой концентрацией биогенов (БПК₅ 0.15–1.25 мгО/дм³). Скорость деструкции органического вещества во всех озерах значительно ниже продукции [2]. Несмотря на процессы нивального литогенеза и низкой величины валовой первичной продукции озер, донные отложения в исследуемых озерах являются сапропелем. Сапропель – органоминеральные донные отложения водоемов, формирующиеся в анаэробных условиях в результате биохимических, микробиологических и механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоемы органических и минеральных примесей [5; 9]. Зольность сапропелей (соотношение органической и минеральной составляющей) варьирует до 85%. При большей зольности донные отложения относятся к минеральным илам [3]. Сапропели являются возобновляемым неметаллическим полезным ископаемым и в современном мире являются актуальным источником различных химических соединений для комплексных удобрений, компонентов кормов, при производстве косметических средств, в фармакологии, ветеринарии и т.д.

Цель работы – на основе геохимического состава компонентов системы субстрат-почва-донные отложения малых озёр Чибитской системы (Улаганская долина) выявить особенности сапропелевых донных отложений, формирующихся при нивальном типе литогенеза.

Объектами исследования являются малые озера Бирюзовое, Подкова, Безымянное, Малый Узункель и Игисту Кель (рис. 1).

Мы проклассифицировали сапропели по типам по [3] и по классам и видам (табл. 1) в соответствии с [5] на основе наших данных по геохимии и данных [2] по виду продукции. Донные отложения озер Подкова и Мал. Узункель являются органоминеральным кремниевым сапропелем. Осадки озера Безымянное – минерально-органогенный кремниевый сапропель. Сапропель озера Бирюзовое относится к минерализованному типу и смешанному классу. Донные отложения озера Игисту Кель являются минеральным илом кремниевого класса (табл. 1).

Отбор проб донных отложений проводился в центре озера с резиновой лодки с помощью цилиндрического пробоотборника (диаметр 82 мм, длина 120 см) с вакуумным затвором (НПО "Тайфун", Россия). Использование цилиндрического пробоотборника позволило нам отобрать стратиграфические керны отложений и сохранить границу вода

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

-донные отложения нетронутой. Анализ керн донных отложений проводился непосредственно на месте отбора проб. Керн донных отложений был разобран на пробы по 5 см на глубину всего разреза донных отложений до дна озера.

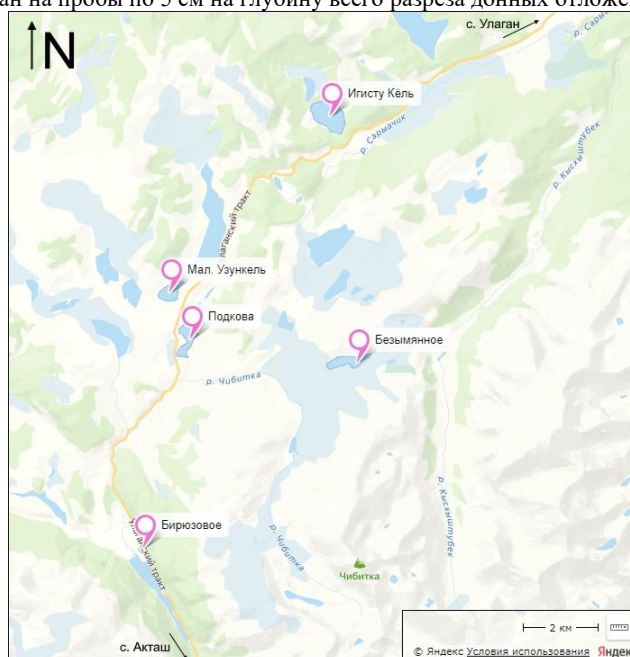


Рис. 1. Схема расположения исследованных малых озер Чибитской системы (Улаганская долина)

Таблица 1

Классификация сапрелевых отложений исследованных малых озер Чибитской системы по типам и классам

| Озеро | Тип | Зольность, % | Класс | Вид |
|---------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------|
| Подкова | органо-минеральный | 42 | кремниевый | макрофитный |
| Мал. Узункель | | 46 | | |
| Безымянное | минерально-органогенный | 66 | промежуточный | |
| Бирюзовое | минерализованный | 81 | | |
| Игисту Кель | минеральный ил | 86 | кремниевый | |

Пробы воды были взяты в центре озера. Мы использовали пластиковые бутылки объемом 1 и 0,5 л для определения основного и микроэлементного состава, а также стеклянные бутылки объемом 0,33 л для определения содержания ртути. Физические и химические показатели воды регистрировали *in situ* (рН, TDS) с помощью портативного анализатора жидкостей ANION-7000 (Biomer, Новосибирск, Россия).

Отбор почвенных проб осуществлялся металлическим кольцом (диаметр 82 мм и высота 50 мм), для каждого конкретного почвенного разреза использовалась схема непрерывного опробования кольцом в верхних 30 см, далее по генетическим горизонтам. Пробоподготовка заключалась в сушке проб до воздушно-сухого состояния, с последующим измельчением.

Аналитические исследования проб выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, г. Новосибирск. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии (Solar M6, Thermo Electron, Waltham, MA, USA) в пробах определялись валовые концентрации макро- (Ca, Na, K, Al, Fe, Mg, Mn) и микроэлементов (Sb, Sr, Ba, Be, Cd, Co, Ni, Cr, Zn, Pb и тд.). Также макроэлементный состав определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (ARL-9900-XP, Applied Research Laboratories, Austin, TX, USA). Гамма-спектрометрическим методом на колодезном коаксиальном детекторе из сверхчистого германия (HPGe) с преусилителем и низкопоточным криостатом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA (Eurysis Mesures, Франция) определялись содержания естественных (^{232}Th , ^{238}U , ^{40}K) и искусственных (^{137}Cs) радионуклидов. Определение зольности производилось по стандартной методике ГОСТ (ГОСТ 27784-88). Расчет химического состава воды проводился по формуле Курлова, которая используется для выражения химического состава воды.

По физико-химическим параметрам воды рассматриваемых озер относятся к ультрапресным (Безымянное, Мал. Узункель, Игисту Кель) и пресным (Подкова, Бирюзовое), от нейтральных (7,4, Безымянное) до щелочных (8,9, Подкова), с относительно высокой прозрачностью воды (м) от 1,2 (Подкова) до 4 (Игисту Кель) и высокой концентрацией кислорода (мг/дм^3) от 6,20 (Мал. Узункель) до 7,90 (Бирюзовое).

Главным анионом является HCO_3^- . Вторым по значимости анионом является SO_4^{2-} . В катионном составе преобладает Na^+ и Ca^{2+} (табл. 2). С ростом общей минерализации (г/л), наблюдается повышение рН и содержания Ca^{2+} в составе озерных вод. Три озера имеют гидрокарбонатный кальциево-натриевый состав воды (Мал. Узункель, Игисту Кель, Подкова), озеро Безымянное - гидрокарбонатный натриевый (содовый) состав, и озеро Бирюзовое - гидрокарбонатный кальциевый состав озерной воды.

Почвообразующий субстрат представлен верхнечетвертичными ледниковыми отложениями (gIII), залегающими на кембрийских основных и средних эффузивах и их туфах, известняках. Распределение средних содержаний изученных

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

элементов в горных породах водосборов озер сопоставлены с концентрациями элементов в постархейском австралийском сланце (PAAS) [6].

Таблица 2

Физико-химические параметры и состав вод исследованных малых озер Улаганского плато (Русский Алтай)

| № | Озеро | М*, (г/л) | рН* | Формула | Состав |
|---|---------------|--------------|-----|--|--------------------------------------|
| 1 | Безымянное | 0,04 | 7,4 | HCO ₃ 92 Na 77 [Ca 16] | гидрокарбонатная натриевая |
| 3 | Мал. Узункель | 0,07 | 7,9 | HCO ₃ 96 Na 60 Ca 31 | |
| 4 | Игисту Кёль | 0,08 | 7,8 | HCO ₃ 93 Na 60 Ca 29 [Mg 11] | гидрокарбонатная кальциево-натриевая |
| 2 | Подкова | 0,1 | 8,9 | HCO ₃ 95 Na 53 Ca 34 [Mg 12] | |
| 5 | Бирюзовое | 0,2 | 8,4 | HCO ₃ 94 Ca 52 [Mg 25 Na 24] | гидрокарбонатная кальциевая |

Примечание. * Измерения рН производились в полевых условиях. TDS, g/L и состав воды рассчитан по формуле Курлова

Конфигурации графиков показывают схожесть распределения элементов (рис. 2). Для почвообразующего субстрата всех водосборных площадей изученных озер характерно слегка повышенное содержание Na, Ca и Mo. Отмечаются пиковые содержания Mn для водосбора озер Игисту Кёль, Мал. Узункель и Бирюзовое. Повышенное содержание Cd и, особенно, Hg отмечается на водосборе оз. Бирюзовое и, наоборот, пониженное содержание Hg по сравнению с другими озерами - на водосборе оз. Подкова.

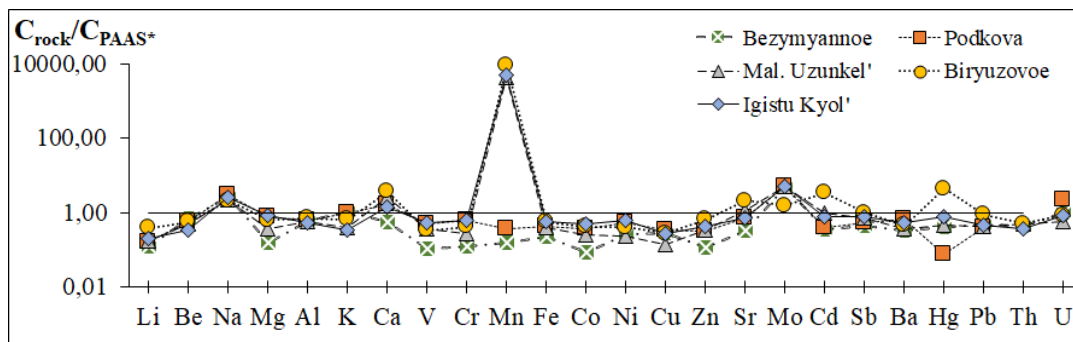


Рис. 2. Мультиэлементный график распределения средних содержаний изученных элементов, нормированных на значения PAAS [6], в горных породах водосбора Улаганских малых озер

Распределение элементов в почвообразующем субстрате водосбора малых озер Чибитской системы согласуется с расположением озер на границе двух минерогенических областей – Алтае-Кузнецкой-Северосаянской ртутно-железо-золоторудной и Западно-Саянской редкометалльно-золото-железорудной. Минерогеническая специализация региона – Fe, Mn, Au, Ag, W, Mo, Hg, Co, Cu, Bi, Sc, Li, Be, Ta, флюорит, поделочные камни [7]. Особенно для водосбора озера Бирюзовое характерно повышенное содержание ртути, связанное с Курайской ртутнорудной зоной, в которую оно попадает, и близким расположением месторождения Акташское.

Конфигурация графиков распределения средних содержаний изученных элементов в почвах водосборных площадей изученных озер также схожа (рис. 3) и отражает состав почвообразующего субстрата (рис. 2). Локальные пиковые содержания Mn для почв озера Бирюзовое и Игисту Кёль наследуются от почвообразующего субстрата. Отметим, что фоновое содержание в почвенном горизонте (A+B) для среднегорья, где располагаются озера, составляет 1127 г/т [7]. Для всех почв водосборов характерно слегка повышенное содержание Mo (фоновое содержание – 1,2 г/т) и отмечается слегка повышенное содержание Cd и Hg (фоновое содержание Hg– 0,04 г/т) [7].

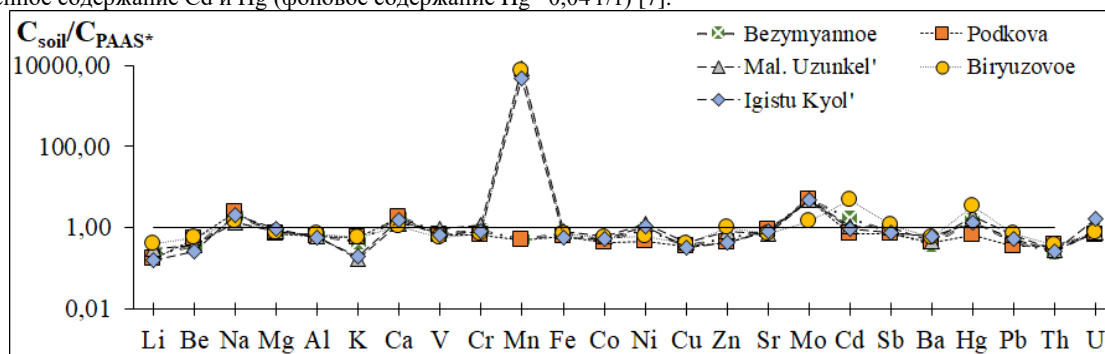


Рис. 3. Мультиэлементный график распределения средних содержаний изученных элементов, нормированных на значения PAAS [6], в почвах водосбора Улаганских малых озер

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

Средние концентрации элементов в озерных отложениях были сопоставлены с концентрациями элементов в постархейском австралийском сланце (PAAS) [6]. Малые озера, являясь конечными водоемами стока, отражают состав почвообразующего субстрата и почв водосборных площадей, несмотря на это, локальные факторы также могут иметь значение. Графики распределения химических элементов в донных отложениях (рис. 4), рассмотренных Улаганских малых озер, имеют схожую конфигурацию. Для всех озер характерно повышенное содержание Mo, Cd, Hg и пиковые значения содержания Mn – в осадках озера Малый Узункель, что полностью отражает состав горных пород и почв водосбора.

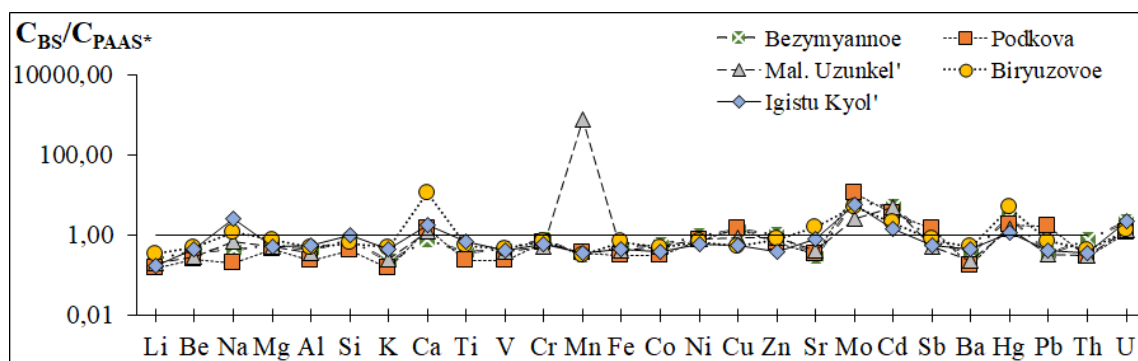


Рис. 4. Мультиэлементный график распределения средних содержаний изученных элементов, нормированных на значения PAAS [6], в донных отложениях Улаганских малых озер

В донных отложениях озера Бирюзовое наблюдается локальное «аномальное» содержание Ca, которое в несколько раз превышает его содержание в соседних озерах. Пик кальция связан с широко развитой карбонатной минерализацией в верхних горизонтах донных отложений озера. Высокие содержания кальция (36%) и стронция (0,24 мг/кг) на фоне других исследуемых озер, также прослеживаются и в составе озерной воды.

В исследуемых озерах, несмотря на нивальный тип литогенеза и олиготрофность озер, формируются сапропелевые донные отложения. В геохимическом плане донные отложения и вода исследуемых озер наследуют состав горных пород и почв водосборных площадей. Локальная аномальная аккумуляция кальция в донных отложениях оз. Бирюзовое связана с карбонатной минерализацией.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00111, <https://rscf.ru/project/23-27-00111/>

Литература

1. Гаськова, О.Л. Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) [Текст] / О.Л. Гаськова, В.Д. Страховенко, Е.А. Овдина // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 10. – С. 1514-1527. DOI:10.15372/GiG20171005
2. Зарубина, Е. Ю. Особенности образования первичной продукции и деструкции органического вещества в горных озерах Русского Алтая [Текст] / Е. Ю. Зарубина, Г. В. Феттер // Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии. Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием. – 2022. – Т. 3. – С. 236-241.
3. Кордэ, Н.В. Биостратиграфия и типология русских сапропелей [Текст] / Н. В. Кордэ. – М.: Изд-во АН СССР, 1969. – 219 с.
4. Минералогия и кристаллохимия карбонатов современных осадков малых озер Приольхонья (Байкальский регион) [Текст] / Э. П. Солотчина, Е. В. Складов, В. Д. Страховенко, П. А. Солотчин, О. А. Складова // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 461. – № 5. – С. 579–585. DOI:10.7868/S0869565215110213
5. Страховенко, В.Д. Геохимическая оценка сапропелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья [Текст] / В. Д. Страховенко, О. П. Таран, Н. И. Ермолаева // Геология и Геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 10. – С. 1466-1477.
6. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция: Пер. с англ. [Текст] / С. Р. Тейлор, С. М. Мак-Леннан. – М.: Мир, 1988. – 384 с.
7. Федак С. И., Туркин Ю. А., Гусев А. И., Шокальский С. П. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист М-45 – Горно-Алтайск. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011. 567 с.+ 8 вкл.
8. Last, W.M. Saline systems of the Great Plains of western Canada: an overview of the limnogeology and paleolimnology [Text] / W. M. Last, F. M. Ginn // Aquat. Biosyst. – 2005. – V. 1. – № 10. DOI: 10.1186/1746-1448-1-10
9. Stankevica, K. Accumulation of metals and changes in composition of freshwater lake organic sediments during the Holocene [Text] / K. Stankevica, Z. Vincevica-Gaile, M. Klavins, L. Kalnina, N. Stivrins, I. Grudzinska, E. Kaup // Chemical Geology. – 2020. – V. 539. – 119502. DOI:10.1016/j.chemgeo.2020.119502
10. Zheng, M. Saline lakes and salt basin deposits in China [Text] / M. Zheng. – Beijing: Science Press, 2014. – 321 p.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПОРОВЫХ ВОДАХ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИДЕЛЬТОВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ЛЕНА

Пургина Д.В., Моисеева Ю.А., Гусева Н.В., Семилетов И.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время глобальное потепление в регионах Арктики характеризуется самыми сильными и быстрыми климатическими изменениями [10], приводящее к масштабному росту речного стока, береговой эрозии и деградации многолетнемерзлых пород (ММП). Одним из катастрофических последствий деградации ММП является высвобождение

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

крупных залежей захороненного органического вещества (ОВ) и продуктов его разложения, в ходе эрозионных процессов и последующее обогащение ими речных и морских водных масс.

Дополнительную озабоченность, вызывает прогрессирующая деградация подводной вечной мерзлоты так как это может быстро и значительно увеличить выброс метана из осадка в атмосферу [1]. Масштабы выброса метана из Восточно-Сибирского Арктического шельфа остаются неопределенными, но недавние исследования показывают, что поток уже может увеличиваться из-за повышения температуры в Арктике и увеличения количества открытых акваторий [12].

С 2007 года, различными группами ученых [6, 9, 12-15], фиксируются места естественного выброса метана в морях Восточной Арктики, представляющие собой участки флюидного просачивания, встречающиеся повсеместно как на мелководье, так и в глубоководных районах на конвергентных и пассивных континентальных окраинах [6].

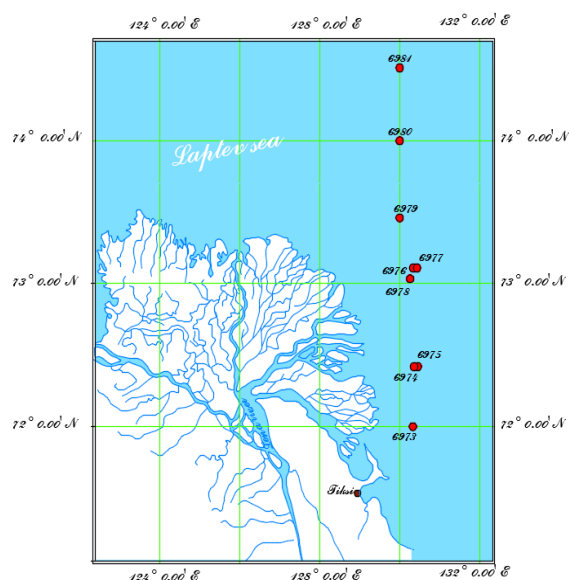


Рис. 1. Схема расположения точек опробования

анализы выполнены по стандартным методикам, принятым в океанологии [4]. Общую щелочность (ТА) определяли титрованием 0,02 N HCl, используя в качестве индикатора смесь метилового красного и метилового синего. Значения pH поровых вод определяли портативным pH-метром HI 991300, а значения Eh – прибором HM Digital ORP 200, Redox. Концентрации метана измеряли с помощью газового хроматографа SRI-8610C. Часть проб подкислялась и транспортировалась в проблемную научно-исследовательскую лабораторию Томского политехнического университета, где определялось содержание Cl^- и SO_4^{2-} методом ионной хроматографии (Dionex ICS-2000). Эти же анионы анализировали с помощью ИСП-МС (NexIon 300D, Perkin Elmer, США).

Химический состав поровых и придонных вод, представленный в таблице свидетельствует об активных процессах разложения органики в осадочной толще, о чем свидетельствует высокое содержание биогенных компонентов в поровых водах, так в их составе отмечаются высокие концентрации иона аммония (9,57 – 518,89 μM) и кремния (70,77-443,91 μM), что соответственно на три и один порядка больше в сравнении с придонными. Одновременно с ростом содержания биогенных компонентов фиксируется увеличение общей щелочности при средних значениях от 1965 μM в придонных водах до 9520 в поровых, достигая с глубиной 17400 μM .

Важно обратить внимание, что геохимическая среда поровых вод характеризуется восстановительными (Eh – -98 mV) и от слабокислых до нейтральных кислотно-щелочных условий, в то время как в придонных водах сформировалась окислительная, от слабощелочной до нейтральной обстановка. Метан в придонной воде достигает значений 16,71 nM на фоновых станциях 742,15 nM на участках с эмиссией метана.

Анализ поведения химических компонентов вод показал латеральную изменчивость большинства показателей. В устье дельты Лены наблюдаются максимальные концентрации NH_4^+ в поровых водах 392,9 μM , что более чем в 600 раз выше концентраций в придонной воде. По направлению к среднему шельфу концентрация иона аммония снижается до уровня 84,4-128,1 μM . Рост концентраций иона аммония в придонной воде отмечается в том же направлении, достигая на отдельных станциях 1,06 μM , схожее поведение характерно и для нитрат-иона (рис. 2). Его концентрация в поровых водах растет от устья дельты р. Лены и достигает максимальной концентрации 11,2 μM на станции 6975, далее по направлению к среднему шельфу концентрация снижается. В придонных водах концентрация нитрат-иона снижается от устья дельты по направлению к континентальному склону. Однако на последней станции концентрация нитрат-иона возрастает, достигая тех же значений, что и в устьевой области. Концентрации нитрит-иона снижаются по направлению от дельты к среднему шельфу моря Лаптевых как в придонных, так и поровых водах (рис. 2).

Разнонаправленные тренды в поровых (на повышение) и придонных (на понижение) водах характерны для общей щелочности, фосфат-иона и кремния. В придонных водах в непосредственной близости от дельты реки Лена наблюдается рост концентраций фосфат-иона и кремния затем резкое снижение концентраций в 1,5 – 2 раза до 0,75 μM и 22,5 μM соответственно. В поровых водах распределение указанных компонентов обратное: падение содержаний до минимума на станции 6974 (PO_4 – 3,06 μM , Si – 168,03 μM) с ростом до максимума (ст. 6977 – PO_4 – 19,7 μM , Si – 288,5 μM).

Химический состав поровых и придонных вод

| | | Поровая вода | | | Придонная вода | | |
|-------------------------------|-------------------|--------------|--------|---------|----------------|-------|---------|
| | | мин | макс | среднее | мин | макс | среднее |
| TA | μM | 5700 | 17400 | 9520 | 1596 | 2316 | 1965 |
| PO ₄ ³⁻ | μM | 0.2 | 68.6 | 10.2 | 0.4 | 0.9 | 0.6 |
| P _{tot} | μM | 1.8 | 240.6 | 64.8 | - | - | - |
| Si | μM | 70.8 | 443.9 | 242.9 | 22.3 | 40.8 | 28.9 |
| SO ₄ ²⁻ | mM | 22.5 | 49.4 | 32.8 | - | - | - |
| NO ₃ ⁻ | μM | 1.4 | 65.4 | 8.3 | 0.71 | 5.6 | 2.49 |
| NO ₂ ⁻ | μM | 0.4 | 2.3 | 0.8 | 0.05 | 0.1 | 0.09 |
| NH ₄ ⁺ | μM | 9.6 | 518.9 | 141.6 | 0.26 | 0.99 | 0.70 |
| Norg | mM | 0.4 | 1.5 | 0.8 | - | - | - |
| pH | | 6.5 | 7.7 | 7.1 | 7.5 | 7.6 | 7.55 |
| H ₂ S | μM | 0.2 | 1.3 | 0.4 | 0.22 | 0.26 | - |
| CH ₄ | nM | 5.5 | 3118.0 | 31.8 | 16.7 | 742.2 | 180.3 |
| Corg | mM | 3.3 | 17.6 | 7.9 | - | - | - |
| Fe ²⁺ | μM | 2.7 | 386.2 | 62.9 | - | - | - |
| Mn ²⁺ | μM | 5.8 | 289.5 | 80.9 | - | - | - |
| Eh | mV | -231 | 36 | -98 | 16 | 74 | 46 |
| ρ | g/cm ³ | 1.02 | 1.04 | 1.03 | - | - | - |
| Salt | ‰ | - | - | - | 21.7 | 32.5 | 25.1 |
| Temp | °C | - | - | - | -0.6 | 3.6 | 1.4 |
| O ₂ | μM | - | - | - | 289.7 | 362.8 | 340.8 |

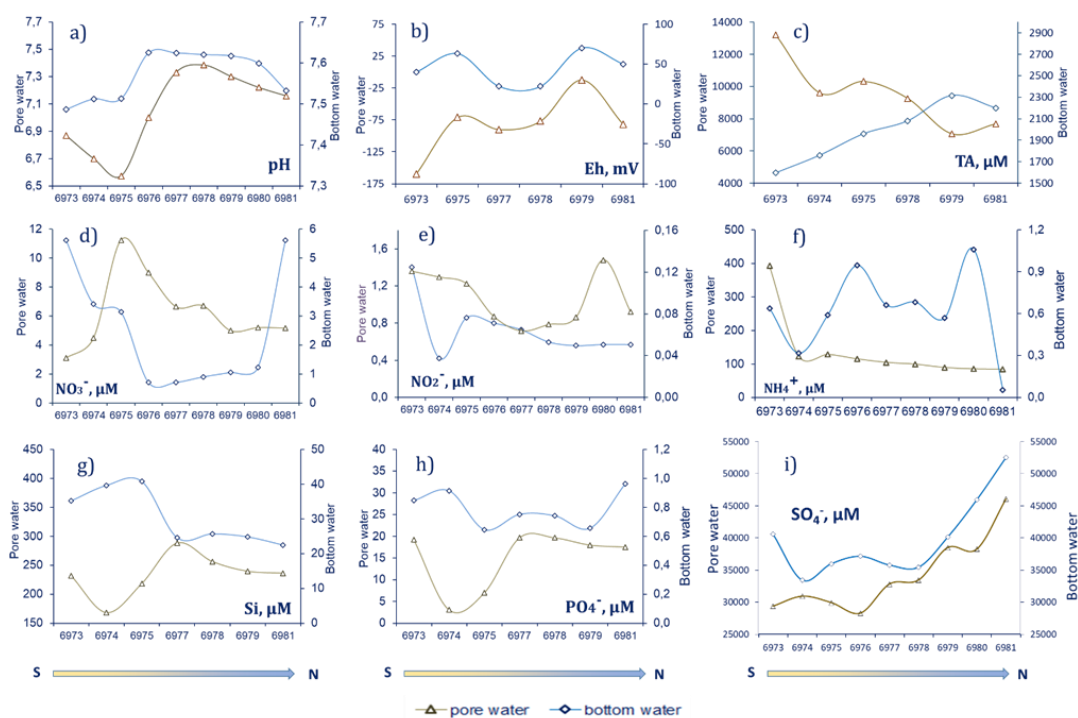


Рис. 2. Латеральная изменчивость гидрогеохимических параметров в придонных и поровых водах

Далее концентрации не меняются значительно и составляют для PO₄ от 17,5 до 19,7 μM, Si – от 236,3 до 256,4 μM. Обратные зависимости в поведении кремния и фосфора в поровых и придонных водах может свидетельствовать о различных источниках их поступления (рис. 2), так для придонных вод источником P и Si является речной сток, для поровых – осадок. Щелочность в поровых водах снижается от 17400 до 5700 μM по направлению от дельты к срединному шельфу. В то же время в придонных водах величина щелочности в том же направлении увеличивается от 1596 до 2200 μM (рис. 2).

Сильная положительная корреляция наблюдается между TA и Cl⁻ (значения R² – 0,97; p-значение < 0,0001) в придонных водах, в то время как для поровых вод эта корреляция значительно слабее (значения R²: 0,31; p-значение < 0,003, рис. 6). Эти противоположные тенденции указывают на то, что значения TA в поровых водах сильно зависят от продуктов разложения ОВ, а значения TA в придонных водах в основном контролируются содержанием ионов бикарбоната (рис. 3).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

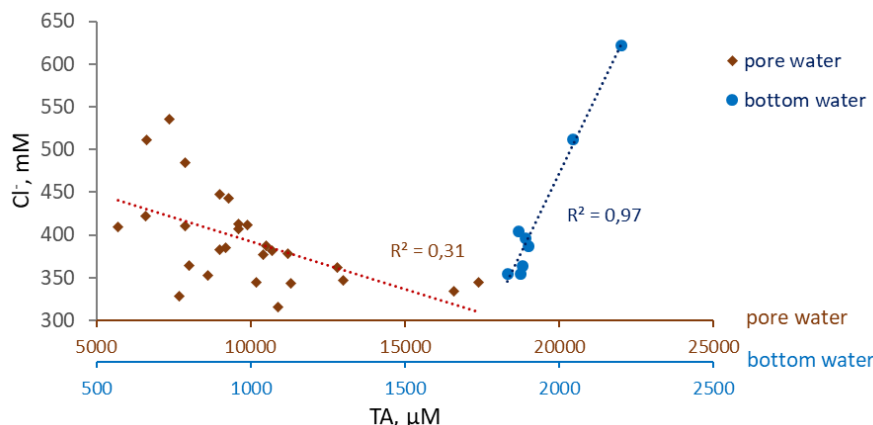


Рис. 3. Зависимость общей щелочности (ТА) от содержания хлора в поровых и придонных водах

В зависимости от доступности питательных веществ (биогенных элементов) и условий окружающей среды возникают различные процессы метанового цикла [17, 18]. Обычно, ключевым биохимическим процессом сопровождающим окисление CH_4 , считается бактериальная сульфатредукция (SRB) [19], при этом выделяется сравнительно небольшое количество свободной энергии Гиббса.

Предыдущие исследования подтвердили, что АОМ может быть связан с восстановлением множества широко распространенных акцепторов электронов, таких как NO_3^- , NO_2^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и гуминовых веществ и АОМ, сопряженный с NO_3^- и NO_2^- является более термодинамически выгодным, чем связанное с восстановлением SO_4^{2-} .

Предположительно, выделение метана происходит в растворенном состоянии. Поровые воды в местах просачивания характеризуются пониженными концентрациями Cl^- , что свидетельствует об их сниженной минерализации. Это указывает на вертикальную миграцию газонасыщенного флюида, на который воздействуют талые воды вечной мерзлоты. Таким образом, в нашем случае пониженные концентрации SO_4^{2-} могут быть результатом не столько сульфатредукции, сколько разубоживанием талыми водами.

Таким образом в придельтовой области складываются благоприятные условия для протекания процессов преобразования метана с участием азотистых соединений. Здесь в следствии разгрузки реки Лена в море Лаптевых снижена соленость морских вод до 21,7 ‰, происходит обогащение морских вод органическим веществом и биогенными элементами, которые являются основными питательными веществами для морской биоты. Кроме этого увеличение длительности теплого периода в арктическом регионе также способствует росту объема биомассы в морском бассейне [8].

В придонных водах при свободном доступе кислорода фоновым микробным процессом является нитрификация, при которой аммоний окисляется через цепь NO_x , к конечному продукту – N_2 . Эмиссия метана, приводит к снижению концентраций кислорода в придонной воде, тем самым меняется ОВП, среда становится субаэробной. Ввиду нехватки кислорода метан окисляется оксидами азота. В сиповых областях концентрация NO_3^- снижается более чем в 5,5 раз, а NO_2^- в 2 раза. В свою очередь, содержание ионов аммония возрастает до 3-х раз в области эмиссии, это свидетельствует о влиянии окисления метана на скорости нитрификации.

В поровых водах донных отложений мелководного шельфа в районе дельты реки Лена, в бескислородных условиях при участии азотистых соединений, протекают процессы денитрификации и анамнокса. Первый восстанавливает последовательно нитрат до нитрит-иона и молекулы азота, во втором аммоний NH_4^+ служит донором электронов, реагируя с NO_2^- в качестве акцептора с образованием N_2 и NO_3^- . Источником NO_2^- служит денитрификация, что связывает два процесса в единый фоновый, характерный для донных отложений мелководного шельфа приустьевой зоны реки Лена – анаэробное окисление аммония с денитрификацией. Для этого процесса характерны высокие концентрации аммиака (400,0 μM) и низкие нитратов (4,5 μM) и нитритов (1,8 μM). Метан в поровых водах в процессе окисления приводит к трансформации фоновых процессов, путем замещения собой процесса анамнокса, при этом источником окислителей также служит денитрификация. Таким образом, в областях эмиссии метана, в поровых водах наблюдается снижение концентраций нитрата с 12,0 μM до 7,5 μM , нитрита с 1,0 μM до 0,7 μM .

Ввиду высокого содержания в придельтовой зоне реки Лена азотистых соединений, в зависимости от формы их нахождения предложено оценить процессы протекающие на исследуемой территории. В аэробных и субаэробных условиях ведущим процессом является нитрификация, которая формирует цепь продуктов окисления от иона-аммония до азота, с промежуточными продуктами в форме нитрита и нитрата. Ключевой процесс в анаэробных условиях – денитрификация. Он становится поставщиком акцепторов для окисления как метана, так и аммиака. Ввиду того, что АОМ термодинамически более выгодный процесс нежели Anammox , на участках эмиссии метана он ингибируется. Исследование поведения азотистых соединений и в поровых, и в придонных водах, позволяет реконструировать протекающие процессы, предложить предварительную локализацию выходов метана, а также оценить масштабы этой эмиссии.

АОМ требует акцепторов электронов, таких как сульфат или нитрат, для окисления метана, в то время как восстановление азота требует доноров электронов, таких как метан или ОМ. В зоне смешения река-море приток ОВ из реки обеспечивает источник доноров электронов как для АОМ, так и для восстановления азота, в то время как смешение морской и пресной воды создает градиент акцепторов электронов, который поддерживает оба процесса.

Неорганические геохимические доказательства этой связи включают наблюдение низких концентраций нитратов и высоких концентраций аммония в отложениях, где одновременно происходят АОМ и восстановление азота. Это говорит о том, что нитрат расходуется на АОМ, а нитрит расходуется на восстановление азота.

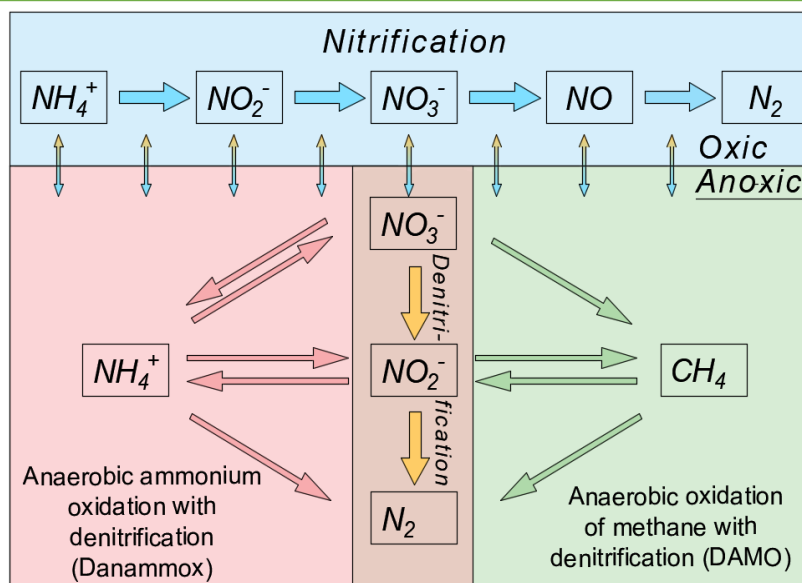


Рис. 4. Концептуальная модель анаэробного окисления метана ассоциированного с циклом азота

Производство аммония путем восстановления азота также является источником азота для микробных сообществ в отложениях. В целом, уникальные геохимические условия, создаваемые смешением рек и морей, поддерживают совместное появление АОМ и редуции азота в морских отложениях. Эта связь имеет важные последствия для биогеохимии этих сред, включая круговорот углерода и азота, а также производство парниковых газов, таких как метан.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-77-30001 и Государственного Задания РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008

Литература

- Abbott, B. W., Rocha, A. V., Shogren, A., Zarnetske, J. P., Iannucci, F., Bowden, W. B., et al. (2021b). Tundra Wildfire Triggers Sustained Lateral Nutrient Loss in Alaskan Arctic. *Glob. Change Biol.* 27, 1408–1430. doi:10.1111/gcb.15507
- Drachev Sergei S, Savostin Leonid A, Groshev Victor G, Bruni Inna E, Structure and geology of the continental shelf of the Laptev Sea, Eastern Russian Arctic. *Tectonophysics.* 1998, 357-393. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00159-0).
- Egger M, Rasigraf O, Sapart CJ, Jilbert T, Jetten MS, Röckmann T, van der Veen C, Bändä N, Kartal B, Ettwig KF, Slomp CP. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments. *Environ Sci Technol.* 2015 Jan 6;49(1):277-83. doi: 10.1021/es503663z. Epub 2014 Dec 9. PMID: 25412274.
- Grasshoff et al., *Methods of Seawater Analysis*, 1999, 600 p, <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch10>
- Iversen, N., and Jorgensen, B. B. (1985). Anaerobic Methane Oxidation Rates at the Sulfate-Methane Transition in Marine Sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 30, 944–955. doi:10.4319/lo.1985.30.5.0944
- Judd, A., & Hovland, M. (2007). *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511535918
- Kononets M. Yu., Pakhomova S.V., Rozanov A. G., Proskurnin M. A. Determination of soluble iron species in seawater using ferrozine. *Journal of Analytical Chemistry.* 2002. Vol. 57. №. 7. P. 704–708.
- Makkaveev, P.N., Polukhin, A.A., Seliverstova, A.M. et al. Dissolved Inorganic Carbon in the Estuarine Area of the Lena River: Results of Expeditions in 2015 and 2017. *Oceanology* 58, 525–536 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0001437018040057>
- N. Shakhova, I. Semiletov, E. Chuvilin, Understanding the permafrost–hydrate system and associated methane releases in the East Siberian Arctic shelf. *Geosciences (Basel)* 9, 251 (2019).
- Peer H. A. Timmers, Cornelia U. Welte, Jasper J. Koehorst, Caroline M. Plugge, Mike S. M. Jetten, Alfons J. M. Stams, "Reverse Methanogenesis and Respiration in Methanotrophic Archaea", *Archaea*, vol. 2017, Article ID 1654237, 22 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/1654237>
- Rantanen, M., Karpechko, A.Y., Lipponen, A. et al. The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979. *Commun Earth Environ* 3, 168 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00498-3>
- Rivera Janiel, Karabanov Eugene B., Williams Douglas B., Williams Douglas B., Buchinsky Valeryi, Kuzmin Michael, Lena River discharge events in sediments of Laptev Sea, Russian Arctic, *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 2006, V. 66, 185-196. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.08.009>.
- Shakhova N., Semiletov I., Methane release and coastal environment in the East Siberian Arctic shelf. *J. Mar. Syst.* 66, 227 (2007).
- Shakhova N., Semiletov I., Panteleev G., *Geophys. Res. Lett.* 32, L09601 (2005).
- Shakhova, N., Semiletov, I., Gustafsson, O. et al. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nat Commun* 8, 15872 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms15872>
- Shu-Min Zhang, Cui-Cui Mu, Zhi-Long Li, Wen-Wen Dong, Xing-Yu Wang, Irina Streletskaia, Valery Grebenets, Sergey Sokratov, Alexander Kizyakov, Xiao-Dong Wu, Export of nutrients and suspended solids from major Arctic rivers and their response to permafrost degradation, *Advances in Climate Change Research*, 2021, ISSN 1674-9278, <https://doi.org/10.1016/j.accre.2021.06.002>.
- Vizza, C., West, W.E., Jones, S.E., Hart, J.A., Lamberti, G.A., 2017. Regulators of coastal wetland methane production and responses to simulated global change. *Biogeosciences* 14 (2), 431–446.
- Wilson, B.J., Mortazavi, B., Kiene, R.P., 2015. Spatial and temporal variability in carbon dioxide and methane exchange at three coastal marshes along a salinity gradient in a northern Gulf of Mexico estuary. *Biogeochemistry* 123 (3), 329–347.

19. Wu Ming L., Katharina F. Ettwig, Mike S.M. Jetten, Marc Strous, Jan T. Keltjens, Laura van Niftrik; A new intra-aerobic metabolism in the nitrite-dependent anaerobic methane-oxidizing bacterium *Candidatus 'Methylomirabilis oxyfera'*. *Biochem Soc Trans* 1 February 2011; 39 (1): 243–248. doi: <https://doi.org/10.1042/BST0390243>

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ГОРОДА ВОРКУТА

Тананаев Н.И.^{1,2}, Исаев В.С.³

¹*Северо-Восточный федеральный университет, Якутск, Россия*

²*Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия*

³*Научный центр изучения Арктики, Салехард, Россия*

Повышение температуры воздуха, ассоциированное с антропогенными глобальными климатическими изменениями, оказывает влияние на тепловое состояние мерзлой толщи в регионах криолитозоны. В областях прерывистого распространения многолетнемерзлых пород (ММП), к которым относится Воркутинский промышленный район (ВПП), прогнозируется дальнейшее уменьшение площади, занятой ММП, снижение сплошности криолитозоны и увеличение площади таликовых зон, в том числе сквозных таликов [18]. При наличии на таких территориях напорных подземных (подмерзлотных) вод, как следствие, увеличивается вероятность их восходящего движения по сквозным таликам и разгрузки в гидрографическую сеть, что приведет к значительной трансформации химического состава поверхностных вод и возможным последствиям для водных экосистем. На территориях интенсивного промышленного освоения подземные воды испытывают индустриальное влияние, способное значительно преобразовать их химический состав [1]; с другой стороны, подземные воды на таких территориях могут использоваться для хозяйственного и питьевого водоснабжения, что ставит вопрос об их охране и сохранении приемлемого качества.

Район исследований расположен в Европейской Субарктике, на территории города Воркута Республики Коми, на левом берегу р. Воркута. В геологическом отношении район относится к восточной периферии Воркутской мульды (брахисинклинали), в которой последовательно вскрываются отложения печорской (P₂) и воркутской (P₁₋₂) серий нижне-верхнего отделов перми [8]. Мощность пермских отложений превышает 1000 м. С поверхности донегеновое основание перекрыто четвертичным чехлом переменной мощности, облеченным слоем покровных суглинков мощностью в пределах первых метров. В рельефе доминируют сглаженные покатые склоны, спускающиеся от водоразделов к долинам главных рек и изрезанные сетью склоновых ложбин стока и небольших ручьев.

В гидрогеологическом отношении регион относится к внутреннему борту Печоро-Предуральского предгорного артезианского бассейна II порядка, в котором преобладают пластово-трещинные воды. К основным гидрогеологическим подразделениям относятся: неоген-четвертичный таликово-криогенный водоносный комплекс (ВК) в аллювиальных и флювиогляциальных песках и галечниках; пермский подмерзлотный ВК в песчаниках лекворкутской (P_{1lv}) и талатинской свиты (P_{1tl}); верхнеордовикско-нижнекаменноугольный субкриогенный ВК в известняках и доломитах. Химический состав вод неоген-четвертичного ВК в естественных условиях – гидрокарбонатный магниево-кальциевый, натриево-кальциевый, минерализация от 0.3 до 0.8 г/дм³; нижнепермского ВК – гидрокарбонатный натриевый, минерализация от 0.2 до 0.8 г/дм³, на участках сквозных таликов – гидрокарбонатный магниево-кальциевый, с минерализацией от 0.2 до 0.3 г/дм³; верхнеордовикско-нижнекаменноугольного ВК – гидрокарбонатный кальциевый и магниево-кальциевый. В областях разгрузки жильных вод (зоны разломов) их химический состав – хлоридный, гидрокарбонатно-хлоридный натриевый, с минерализацией до 2-4 г/дм³. Подземные воды ВПП подвержены техногенному загрязнению, связанному с устойчивым повышением содержания сульфатов, ионов аммония, фтора [8]. В связи с этим нами были исследованы доступные источники подземных вод на территории ВПП для оценки их современного качества и степени техногенного преобразования. Кроме того, гидрохимический профиль подземных вод позволяет точнее установить их происхождение и приуроченность к гидрогеологическим подразделениям, то есть повышает общую геологическую изученность территории.

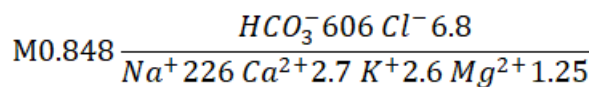
В ходе полевых исследований в сентябре 2021 г. опробованы две скважины на территории Воркутинского промышленного района, геологические разрезы которых нам неизвестны. Скважина №39-э расположена на территории пос. Хановей, в 40 км к югу от г. Воркута, на второй надпойменной террасе р. Воркута. Четвертичные отложения переменной мощности относятся к роговской свите эоплейстоцен-неоплейстоцена, нижележащая толща сложена песчаниками, алевролитами и аргиллитами аяч-ягинской подсвиты лекворкутской свиты нижней перми (P_{1-2aj}). По данным мелкомасштабного гидрогеологического картирования, водовмещающие породы в близлежащих скважинах вскрываются на глубинах от 29 до 47 м, воды гидрокарбонатные натриевые с минерализацией от 0.8 до 1.0 г/дм³ [3]. Скважина без номера расположена в центральной части г. Воркута, в тальвеге руч. Тиман, выше Тиманского моста, соединяющего центр города с микрорайоном Горняк. Валунно-галечные отложения вокруг устья скважины покрыты белым соевым налетом. У местного населения скважина популярна как источник питьевой воды, что быстро выяснилось в ходе опробования. Обе скважины самоизливающиеся, вода обеих скважин прозрачная, не имеет выраженного вкуса, имеет легкий запах сероводорода. В ходе опробования отобраны образцы воды для определения содержания главных ионов и элементного состава подземных вод.

Образцы воды отбирали на устье скважины, шприцем объемом 50 мл, фильтровали через полиэфирсульфонные шприцевые фильтры-насадки с диаметром пор 0.22 мкм в стерильные конические пластиковые флаконы объемом 15 мл. Флаконы хранились в холодильнике перед транспортировкой в лабораторию, и в холодной комнате с постоянной температурой +6°C от прибытия в лабораторию до момента анализа. Лабораторные определения выполнены в Лаборатории функциональной экологии и окружающей среды (LEFE), Тулуза, Франция, и в Лаборатории естественных наук и окружающей среды Обсерватории Юг-Пиренеи (GET OMP), Тулуза, Франция. Определение содержания главных ионов – методом ионной хроматографии (Dionex ICS-1100, Thermo Fischer Sci., США), содержание гидрокарбонатов рассчитано

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

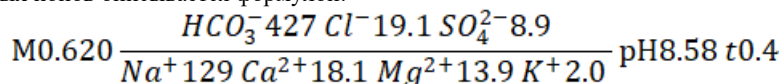
приближенно по анион-катионному балансу. Определение элементного состава – методом трехкврупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (iCAP TQ, Thermo Fischer Sci., США).

Химический состав подземных вод скв. 39-э (Хановей) – гидрокарбонатный натриевый, минерализация 0.85 г/дм³, содержание главных ионов описывается следующей формулой:



Обращает на себя внимание отсутствие в составе вод сульфат-иона и крайне низкое содержание иных ионов, кроме гидрокарбонатов и натрия. Отметим также высокое содержание фтора (F⁻ 0.65 мг/дм³), иона аммония (N-NH₄⁺ 0.96 мг/дм³), присутствие брома (Br 0.067 мг/дм³), присутствие фосфатов (P-PO₄³⁺ 0.69 мг/дм³).

Химический состав подземных вод скв. б/н (Воркута-центр) – гидрокарбонатный натриевый, минерализация 0.62 г/дм³, содержание главных ионов описывается формулой:



В воде присутствуют также в значимых количествах фтор (F⁻ 0.24 мг/дм³), бром (Br 0.034 мг/дм³), ион аммония (N-NH₄⁺ 0.50 мг/дм³). Общие черты химического состава опробованных подземных вод: значительная минерализация, превышающая 0.5 г/дм³, присутствие фтора и брома, содержание хлоридов, нетипичное для природных вод региона (кроме р. Воркута, где содержание хлорид-иона превышает 3 мг/дм³). Содержание ионов аммония, считающихся маркерами антропогенного загрязнения, высоко по сравнению с фоновыми значениями (от 0.01 до 0.3 мг/дм³), однако сопоставимо с таковыми в крупных реках территории (рр. Воркута, Аячъяга, Изьюрвож) – от 0.1 до 0.5 мг/дм³. Неясны причины появления в подземных водах сероводорода, запах которого присутствует у обеих скважин. Литературные источники не указывают на его типичность для вод нижнепермского ВК, однако есть сведения о его присутствии у вод нижележащего верхнеордовикско-нижнекаменноугольного ВК [8], вскрытых скважинами Елецкого месторождения подземных вод.

Элементный состав подземных вод обеих скважин также оказывается схожим (табл.); среди общих черт отметим высокое содержание бора, бария, вольфрама, лития, стронция и цезия, в десятки или сотни раз превышающее фоновые значения, но незначительное содержание железа и алюминия, на уровне первых микрограммов, а также практически полное «выпадение» из геохимического профиля меди, никеля, кадмия и кобальта, содержание которых на порядок отличается от геохимического фона, в том числе – от их содержания в водах крупных рек, перечисленных выше. Содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в подземных водах крайне низкое, менее 0.05 мкг/дм³ (табл.), что в сочетании с низким содержанием кальция и высоким рН может указывать на их соосаждение в щелочных водах [11].

Таблица

Содержание отдельных микроэлементов в подземных водах опробованных скважин

| Элемент | Скв. 39-э | Скв. б/н | р. Воркута | Элемент | Скв. 39-э | Скв. б/н | р. Воркута |
|--------------------------|-----------|----------|------------|-------------------------|-----------|----------|------------|
| B, мг/дм ³ | 0.642 | 0.241 | 0.03 | Al, мкг/дм ³ | 2.2 | 1.4 | 10.2 |
| Ba, мг/дм ³ | 0.107 | 0.225 | 0.013 | Cs, мкг/дм ³ | 0.027 | 0.017 | 0.002 |
| Si, мг/дм ³ | 3.9 | 4.5 | 1.8 | Fe, мкг/дм ³ | 8.5 | 1.0 | 22.8 |
| Sr, мг/дм ³ | 0.14 | 0.67 | 0.76 | Li, мкг/дм ³ | 83 | 47 | 4.3 |
| РЗЭ, мкг/дм ³ | 0.033 | 0.034 | 0.074 | Mo, мкг/дм ³ | 0.38 | 0.05 | 0.63 |
| Cu, мкг/дм ³ | 0.015 | 0.014 | 0.86 | Ni, мкг/дм ³ | 0.07 | 0.08 | 1.06 |
| Rb, мкг/дм ³ | 0.79 | 0.60 | 0.76 | Zr, мкг/дм ³ | 0.196 | 0.032 | 0.078 |
| Th, мкг/дм ³ | 0.005 | 0.004 | 0.01 | Hf, мкг/дм ³ | 0.018 | 0.005 | 0.046 |
| W, мкг/дм ³ | 0.36 | 0.17 | 0.02 | U, мкг/дм ³ | 0.003 | 0.001 | 0.25 |

Незначительное содержание металлов в обоих образцах теоретически объясняется выпадением в осадок их слаборастворимых соединений при повышении рН, что может указывать на резкую смену геохимической обстановки, прохождение подземными водами геохимического барьера. Данное обстоятельство – первое из приведенных в данной работе указаний на вероятное питание нижнепермского ВК водами нижезалегающих водоносных горизонтов, приуроченных к более кислым породам. Материалы микроэлементного анализа, приводимые ниже, дают этому предположению многочисленные подтверждения.

Содержание лития в опробованных подземных водах превышает некоторые рекомендованные уровни для питьевого водоснабжения (10-60 мкг/л, согласно [12]), и типично для более «старых» и глубинных подземных вод. Повышенное содержание лития типично для гранитных пегматитов, гидротермальных тел; литий нередко ассоциируется со фтором, другими редкими и рассеянными элементами, в числе которых цезий и рубидий, содержание которых в опробованных водах также значительно выше фонового (табл. 1).

Поступление бора в подземные воды может быть связано с антропогенными источниками, однако в большей степени оно определяется геологическими условиями: присутствием комплексных силикатов, морских осолоненных глин и эвапоритов, вод нефтяных месторождений и гидротермальных источников [2,9]. На исследованной территории проявления боросиликатов приурочены к тектоническим нарушениям и опережающим разломам на северо-востоке ВПР, в районе пос. Хальмерью и к востоку от него [8]. Однако содержание кремния, растворимость соединений которого слабо реагирует на изменения рН, находится на уровне фона (табл. 1), что указывает на источник бора иной, чем силикаты.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Барий и стронций, геохимические элементы-аналоги, в природных подземных водах имеют концентрации на порядок ниже, чем отмечены в опробованных скважинах [1]. Белый солевой налет, покрывающий гальку ниже устья скважины, по всей вероятности, имеет значимое содержание сульфата бария. Минеральные ассоциации баритовых руд, помимо железа и кальцита, могут включать сульфиты и флюориты, что релевантно для описанного геохимического профиля подземных вод. Присутствие сульфитов предполагается по наличию растворенного сероводорода в опробованных водах. Флюоритоносная минерализация отмечена в осадочных карбонатных отложениях среднего и нижнего девона, верхнего карбона за пределами района исследований [8]. В щелочных водах, при pH больше 8, описана положительная связь содержания фтора с pH, наличие которой определяется процессом замещения гидроксид-иона на ионы фтора в амфиболитах и листовых силикатах; в этой же работе указано на ассоциацию фтора и бора в подземных водах ВК, сложенных гнейссами, амфиболитами и мета-габбро [13].

Некоторые соотношения микроэлементов в опробованных подземных водах – маркирующие, резко отличающие их от других водных объектов. К ним относятся: (1) Отношение K/Ti больше 8, от 8.5 (Хановей) до 19.5 (Воркута-центр), вероятно унаследованное от взаимодействия подземных вод с породами известково-щелочной серии и близких к ним; (2) Отношение K/Rb больше 3, от 3.34 (Воркута-центр) до 3.59 (Хановей) при фоновом значении 1, связанное с выветриванием богатых калием и рубидием жильных гранитоидов, по [6]; в наших образцах отмечена также положительная корреляция содержания K и Rb; (3) Отношение Zr/Hf, равное 6.5 (Воркута-центр) и 11.1 (Хановей), при фоновом значении от 1.5 до 1.6, указывающее на значительную дифференциацию этих элементов во вмещающих породах, типичную для магматических пород [7]; (3) Отношение Ti/Al больше 5, от 7.1 (Воркута-центр) до 14.9 (Хановей), и отношение Si/Al больше 1500, от 1735 (Хановей) до 3088 (Воркута-центр) при фоновом 103. Оба соотношения могут быть использованы как потенциальный маркер прохождения подземных вод через геохимический барьер и осаждения на нем соединений алюминия (и других металлов).

Высказанные соображения предполагают, что геохимический профиль исследованных подземных вод частично формируется за пределами нижнепермского ВК, имеет признаки прохождения через щелочной геохимический барьер и показывает высокое содержание сочетающихся элементов, характерных для минеральных ассоциаций магматических и метаморфических пород (граниты и гранитоиды, пегматиты, амфиболиты с высоким содержанием плагиоклаза). Анализ спектра редкоземельных элементов (РЗЭ) подкрепляет эти предположения.

Содержания РЗЭ для детального анализа и построения спектра Масуды-Корьелла нормированы на их содержание в верхней континентальной коре, по [16]; такие нормированные концентрации отмечены символом (*). Спектр РЗЭ опробованных подземных вод характеризуется преобладанием тяжелых РЗЭ над легкими (рис.): соотношения La*/Lu* и Nd*/Yb* не превышают 0.2. Отчетливо выражена положительная европиевая аномалия, значения которой Eu/Eu* составляют от 10 (Хановей) до 23 (Воркута-центр). Причины появления положительной Eu аномалии в подземных водах разнообразны: Eu²⁺ способен замещать Ca²⁺ в восстановительных условиях в процессе диагенеза [10], либо аномалия может быть унаследована от вмещающих пород, в которых ее наличие связывают с фракционированием в гидротермальных системах, кислых жильных гранитах [6], плагиоклазах, или при избирательном выветривании полевых шпатов [14]. Отрицательная цериевая аномалия, Ce/Ce*, нехарактерная для подземных вод, в данном случае может определяться термодинамическими условиями в восстановительной среде [17], а также участием церия в комплексообразовании Fe, Mn(окси) гидроксидов при их соосаждении [15]. Отметим также отрицательную иттербиевую аномалию, Yb/Yb* = 0.7...0.8, в равной степени выраженную во всех типах природных вод территории.

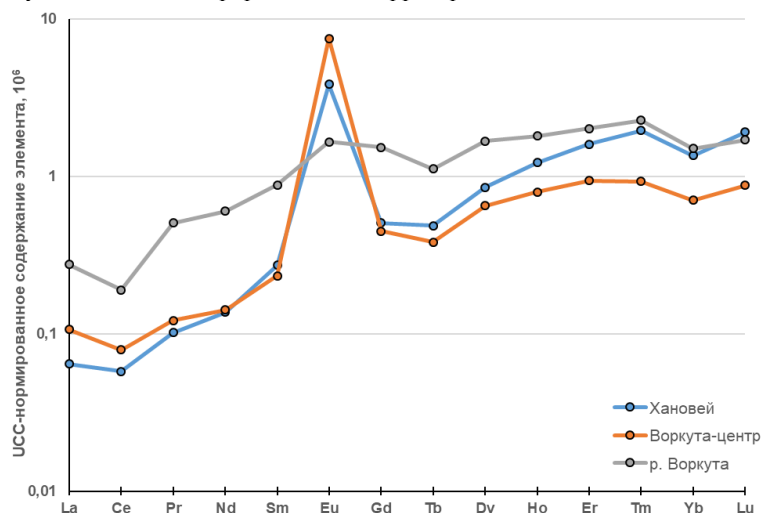


Рис. Спектр редкоземельных элементов в образцах подземных и поверхностных вод ВПР

Приведенные гидрохимические данные и их интерпретации приводят к одному основному выводу относительно генезиса исследованных подземных вод. По нашему мнению, обе опробованные скважины вскрывают основной нижнепермский ВК, однако химический состав вод этого водоносного комплекса в разной степени трансформирован притоком вод из других водоносных комплексов, в водовмещающих отложениях которых присутствуют, и интенсивно взаимодействуют с подземным потоком, отложения более древние. Основные признаки такого взаимодействия – положительная европиевая аномалия, высокие значения отношений Zr/Hf, K/Ti и K/Rb, высокие концентрации Li, Ba, Sr, F, «выпадение» из геохимического спектра практически всех основных металлов, отношение Si/Al больше 1500,

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

нетипичные для рек территории, также получающих в период исследований (сентябрь, глубокая осенняя межень) преимущественно подземное питание. Положительная европиевая аномалия могла сформироваться в пределах нижнепермского ВК, поскольку наиболее трещиноваты и обводнены породы с наибольшей долей песчаников [8], однако другие признаки не могут быть присущи этому ВК.

Существует вероятность, что некоторые из этих признаков унаследованы от взаимодействия подземных вод нижнепермского ВК с водами четвертичного ВК, связанными с флювиогляциальными или ледниково-морскими отложениями, например, роговской серии эоплейстоцена (gmE-Irg), имеющими ледниковый генезис и представленными перемещенными породами Полярного Урала, в том числе гранитами, гранитоидами, другими магматическими и метаморфическими породами. Однако мы сомневаемся, что такое взаимодействие может объяснить признаки, указывающие на прохождение водами щелочного геохимического барьера, в результате чего некоторые элементы (Fe, Al, Cu, Ni, Cd, Co), как и большая часть катионов, практически отсутствуют в отобранных образцах. В питании нижнепермского ВК могут принимать участие как воды нижележащего верхнеордовикско-нижнекаменноугольного ВК, так и жильные воды зон разломов. Способствовать этому может сформировавшаяся за время промышленной эксплуатации нижнепермского ВК депрессия уровня с его снижением по флангам от 24 до 49 м, и до 150-200 м в центральных частях депрессионной области [4], что приводит к компенсационному подтоку подземных вод нижележащих горизонтов. Что касается различий в гидрохимическом профиле двух изученных скважин, то они могут объясняться близостью к литологическим «окнам», уровнем техногенного влияния.

Литература

1. Бабкина, О.А. Гидрохимия стронция и бария в хлоридно-натриевых минеральных водах и рассолах бассейна среднего течения р. Хопер [Текст] / О.А. Бабкина // Вестник Воронежского государственного университета. – 2011. – №1. – С. 236–240.
2. Барышников, Г.Я., Слажнева С.С., Сотников П.В. Распространение подземных вод с повышенным содержанием бора на территории Алтайского края [Текст] / Г.Я. Барышников, С.С. Слажнева, П.В. Сотников // Вестник Московского государственного университета. – Серия 5. География. – 2019. – №1. – С. 97–99.
3. Гидрогеология СССР. Том XLII. Коми АССР и Ненецкий национальный округ Архангельской области РСФСР. – М.: Недра, 1970. – 288 с.
4. Информационный бюллетень о состоянии недр территории Северо-Западного федерального округа Российской Федерации в 2017 г. – СПб., 2018. – 309 с.
5. Маркова, О.И. Отражение темы техногенного воздействия на природную среду Воркутинского района Республики Коми в Экологическом атласе России [Текст] / О.И. Маркова // Материалы Международной конференции «ИнтерКарто». – 2015. – Т. 21(1). – С. 222–235.
6. Терехов, Е.Н. К вопросу о происхождении положительной Eu аномалии в кислых породах восточной части Балтийского щита [Текст] / Е.Н. Терехов, Т.Ф. Щербакова // Геохимия. – 2006. – №5. – С. 483–500.
7. Ферштатер, Г.Б. Отношение Zr/Hf в уральских магматитах и минералах из них / Г.Б. Ферштатер, А.А. Краснобаев, Н.С. Бородина // Ежегодник-2001. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. – С. 262–266.
8. Шишкин М.А., Малых О.Н. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Лист Q-41-V,VI (Воркута). Объяснительная записка. –М.: МФ ВСЕГЕИ, 2013. – 262 с.
9. Boron in drinking water. Guideline technical document for public consultation. – Environment Canada. – 2013. – 44 p.
10. Jiang, S.Y. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China [Text] / S. Jiang, H. Zhao, Y. Chen, T. Yang, J. Yang, H. Ling // Chemical Geology. – 2007. – V. 244(3-4), – P. 584–604.
11. Laveuf, C. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes [Text] / C. Laveuf, S. Cornu // Geoderma. – 2009. – V. 154(1-2). – P. 1–12.
12. Lindsey, B. Lithium in groundwater used for drinking-water supply in the United States [Text] / B. Lindsey, K. Belitz, C. Cravotta III, P. Toccalino, N. Dubrovsky // Science of the Total Environment. – 2021. – V. 767. – 144691.
13. Morland, G. The hydrogeochemistry of Norwegian bedrock groundwater - selected parameters (pH, F-, Rn, U, Th, B, Na, Ca) in samples from Vestfold and Hordaland, Norway [Text] / G. Morland, C. Reimann, T. Strand, H. Skarphagen, D. Banks, K. Bjorvatn, G. Hall, U. Siewers // NGU Bulletin. – 1997. – V. 432. – P. 103–117.
14. Möller, P. REY patterns and their natural anomalies in waters and brines: The correlation of Gd and Y anomalies [Text] / P. Möller, P. Dulski, M. De Lucia // Hydrology. – 2021. – V. 8(3). – 116. DOI: 10.3390/hydrology8030116.
15. Ohta, A. RE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxihydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ [Text] / A. Ohta, I. Kawabe // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – P. 695–703.
16. Rudnick, R.L. Composition of the continental crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K., Eds. [Text] / R.L. Rudnick, S. Gao. // Treatise on Geochemistry. – 2003. – V. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford. P. 1–64.
17. Seto, M. Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters [Text] / M. Seto, T. Akagi // Geochemical Journal. – 2008. – V. 42(4). – P. 371–380.
18. Wright, S. Thaw-induced impacts on land and water in discontinuous permafrost: A review of the Taiga Plains and Taiga Shield, northwestern Canada [Text] / S. Wright, L. Thompson, D. Olefeldt, R. Connon, O. Carpino, C. Beel, W. Quinton // Earth-Science Reviews. – 2022. – V. 232. – 104104.

**СУТОЧНАЯ ДИНАМИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ
КОНТИНУУМЕ ИЛАССКОГО БОЛОТНОГО МАССИВА**

**Чупаков А.В., Забелина С.А., Прасолов С.Д., Чупакова А.А., Прилуцкая Н.С., Трудова Н.С.,
Шпанов Д.А., Селянина С.Б., Широкова Л.С.**

**Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова
УрО РАН, г. Архангельск, Россия**

Изучение трансформации органического вещества в болотных массивах и его влияния на окружающую среду является актуальной задачей на фоне потепления климата в Арктике. Более 2,8 млн км² арктических и субарктических территорий Северной Евразии представлено болотно-озерными ландшафтами, которые содержат в почве и поверхностных водах огромное количество высокочувствительного к внешним воздействиям углерода. Повышение средней глобальной температуры воздуха может привести к более интенсивному высвобождению органического углерода в виде атмосферного метана и углекислого газа, которые являются «мощными» парниковыми газами. Также в результате выщелачивания торфа и растительности образуются растворенные и взвешенные органические вещества (РОВ и ВОВ), которые выносятся подземными и поверхностными водами в озера и реки, где подвергаются минерализации гетеротрофными бактериями. По последним оценкам, эмиссия углерода из озер и рек, расположенных на территориях, характеризующихся наличием вечномёрзлых торфяников, значительно превышает латеральный поток углерода в океан, что говорит о значимости исследуемых объектов в глобальном биогеохимическом цикле [5, 6, 8].

В общем смысле научная проблематика работы заключается в выявлении и количественной оценке ключевых факторов, контролирующих трансформацию органического углерода и эмиссию парниковых газов в арктическо-субарктических поверхностных водах гидрологических континуумов (почвенные воды–просадки и мочажины–малые ручьи–внутриболотные озера–малые реки–крупная река или озеро) торфяных болот Северо-Запада России.

В качестве объекта исследования был выбран гидрологический континуум Иласский болотный массив–река Черная, расположенный в Приморском районе Архангельской области. Этот болотный массив представляет собой систему олиготрофных (верховых) болотных комплексов, где достаточно широко представлены все стадии генетического развития верховых болот, свойственные процессу суходольного заболачивания, в частности, ковровый, грядово-мочажинный и озерковый микроландшафты. Иласский болотный массив является научно-исследовательским полигоном российского значения, что позволяет рассматривать его как репрезентативную площадку. Торфяная залежь мощностью 3,4–3,6 м (в центральной части до 7 м) сложена верховым торфом низкой степени разложения (0–25 %). На всю глубину в ботаническом составе доминируют сфагновые мхи. В верхнем деятельном слое (глубина залегания до 50 см) торф характеризуется следующими показателями: степень разложения – 0–10 %, влажность – 87–98 %, насыпная плотность в воздушно сухом состоянии – $71 \pm 0,5$ кг/м³, зольность – $0,8 \pm 0,05$ %. В составе органической части торфа представлены: битумы – $3,9 \pm 0,02$ %, водорастворимые вещества – $1,2 \pm 0,06$ %, легкогидролизуемые соединения – $46,2 \pm 0,02$ %, трудногидролизуемые соединения – $14,1 \pm 0,10$ %, негидролизуемый остаток – $14,1 \pm 0,08$ %, гуминовые вещества – $21,3 \pm 0,05$ %. Водорастворимая часть представлена преимущественно полифенолами, доля углеводов ниже предела обнаружения. Для верхнего деятельного слоя свойственен фульватно-гуматный тип торфообразования, сменяющийся постепенно на гуматный в нижних горизонтах [4]. Элементный состав торфа: С – 47,61–51,41 %, Н – 6,87–7,06 %, О – 46,4 %, N – 0,93–1,13 %, Fe – 0,557 %, P – 0,061 %, Si – 0,960 %. Окислительно-восстановительный потенциал варьирует в пределах 240–350 мВ, снижаясь с глубиной залежи, рН наоборот растет с 3,3–3,5 до 4,1–4,4 [9].

Как видно из карты-схемы на рисунке 1, река Черная берет свое начало в юго-восточной окраине болотного массива. Через 1 километр в неё впадает ручей, который является одним из объектов исследования и обозначен Черная 1 (Ч1). Далее, после соединения с рекой Черной, этот водоток также обозначен, как Черная 1 (Ч1). Второй ручей, обозначенный Черная 2 (Ч2), берет свое начало на северо-восточной окраине болотного массива. Контекст образования обоих водотоков различный. Исток ручья Ч1 находится в сфагнумовой низине под пологом леса. Исток ручья Ч2 находится на окраине грядово-мочажинного комплекса и является аналогичным началу реки в юго-восточной окраине (исток реки Черной). Далее прослеживалась динамика гидрохимических характеристик вдоль водотоков, что привело к созданию пунктов наблюдений приуроченных к определенной обстановке. Ч1-О и Ч2-О – это точки, находящиеся после выхода водотока с окраинного болотного леса, т.е. после точек О, водоток течет по лесному массиву. Ч1-Л и Ч2-Л – точки в середине лесного массива. Ч1-К и Ч2-К – точки отобранные из двух водотоков перед их слиянием в одну реку Черная. Точка Ч – замыкающая точка после слияния двух водотоков Ч1 и Ч2.

В данной работе представлена лишь часть полученного материала, который иллюстрирует динамику суточных циклов гидролого-гидрохимических характеристик в объектах начала водосбора: исток ручья (Ч2), озерко (грядово-озерковый комплекс) и мочажина (грядово-мочажинный комплекс). Работы проводились в августе (есть суточный ритм день/ночь) в условиях устойчивого антициклона. Представляемые показатели: Т, рН, концентрации O₂, CO₂, CH₄, биогенные элементы и спектральные характеристики растворенного органического вещества (D470/655, D254/436, D254/365). D470/D655 – позволяет оценить степень конденсации ароматических групп РОУ (гумификации) [2, 3, 7]. Чем меньше значения данного показателя, тем больше степень гумификации и кислотности РОВ, что позволяет оценить относительный вклад автохтонного РОУ по сравнению с почвенной органикой. Чем меньше данное соотношение, тем больший вклад вносит аллохтонное органическое вещество. D254/D365 – используется для аппроксимации среднего молекулярного веса РОУ. Низкие значения данного показателя характеризуют больший вклад высокомолекулярных структур в РОВ [1, 2].

Установлено, что наибольшая суточная амплитуда содержания кислорода характерна для мочажины. Минимальные значения наблюдаются в конце ночи, а максимальные в середине дня (около 14 часов), амплитуда колебаний составила около 2,5 мг/л (рис. 2). Подобная тенденция – снижение концентрации кислорода при постепенном прогреве вод наблюдалась в водах истока ручья, однако без явной суточной динамики (3,5–5,5 мг/л). Это обусловлено наличием постоянного перемешивания, например, барботированием (мини водопады) и другими факторами. Для озерка суточная

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

динамика концентрации кислорода также имел менее выраженные максимумы (амплитуда колебаний не превышала 1 мг/л), однако тенденция характерная для интенсификации процесса фотосинтеза прослеживается.

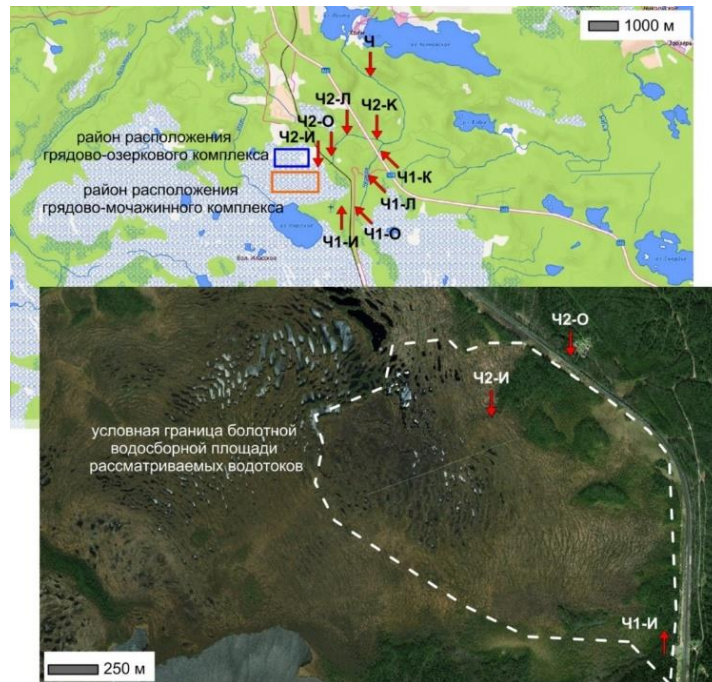


Рис. 1. Карта-схема района работ, расположения основных элементов и мест отбора проб для Иласского болотного массива и системы реки Черная

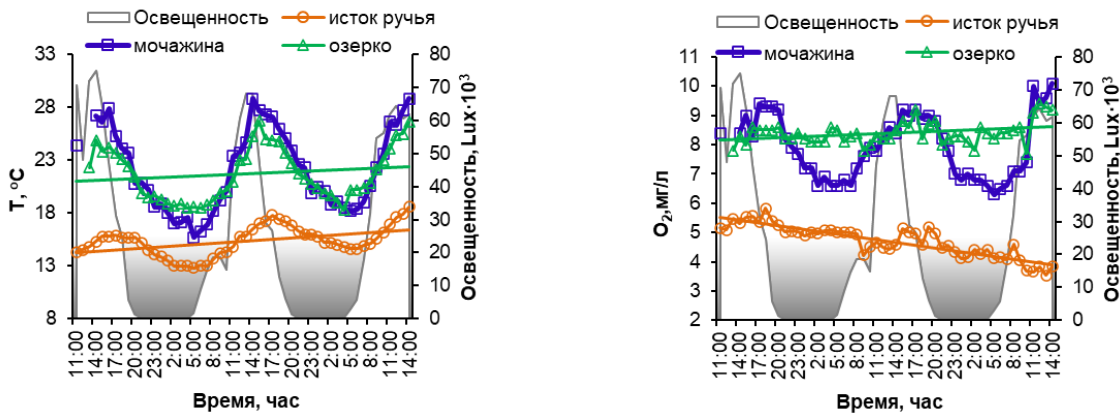


Рис. 2. Динамика T и O_2 в суточном ритме

Значения показателя рН в суточном ритме также проявили тенденцию некоторого увеличения значений в дневное время, что также можно связать с процессами фотосинтеза. Однако, вариабельность значений была заметно выше, особенно в водах ручья (рис. 3).

Динамика концентраций углекислого газа не проявила гармонических закономерностей, однако, можно выделить некоторые черты. Во-первых, в первые 15 часов наблюдений концентрация углекислого газа в истоке ручья была выше, чем в последующее время. Снижение значений в два раза произошло между 23:00 и 2:00 ночи первых суток наблюдений. Для мочажины и озерка прослеживается некоторое снижение концентраций в дневное время, что можно связать с его поглощением фотосинтезирующими организмами, либо с температурным фактором, и увеличение в ночное. Концентрация метана в поверхностном слое озерка в течение суток менялась слабо. Для мочажины прослеживается суточный ритм согласующийся с динамикой температуры (рис. 4). Концентрации CO_2 и CH_4 в среднем за двое суток составили, соответственно: мочажина – 22 ± 2 и $9,1 \pm 0,9$ мкм/л; озерко – $11,2 \pm 0,5$ и $0,65 \pm 0,01$ мкм/л; исток ручья – 25 ± 2 и 17 ± 1 мкм/л. Максимальные концентрации характерны для ручья.

Биогенные элементы (минеральные формы азота и фосфаты) продемонстрировали высокую вариабельность значений. Однако для аммония в мочажине и озерке дневные концентрации были выше чем ночные (рис. 5). Для нитритов очевидный пик концентраций зафиксирован в вечернее время. Для нитратов и фосфатов какую-либо тенденцию обнаружить не удалось. Концентрации $N-NH_4$, $N-NO_2$, $N-NO_3$ и $P-PO_4$ в среднем за двое суток составили, соответственно: мочажина – 38 ± 4 , $1,2 \pm 0,1$, 144 ± 4 и $1,9 \pm 0,2$ мкг/л; озерко – 49 ± 5 , $0,96 \pm 0,04$, 94 ± 5 и $1,0 \pm 0,1$ мкг/л; исток ручья – 63 ± 5 , $3,8 \pm 0,3$, 208 ± 11 и $2,2 \pm 0,4$ мкг/л. Максимальные концентрации были отмечены в водах ручья.

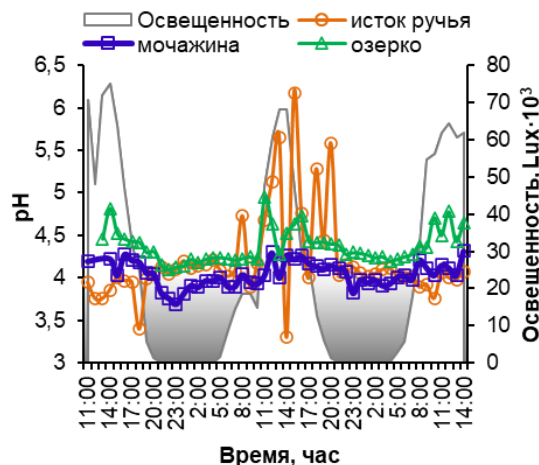


Рис. 3. Динамика pH в суточном ритме

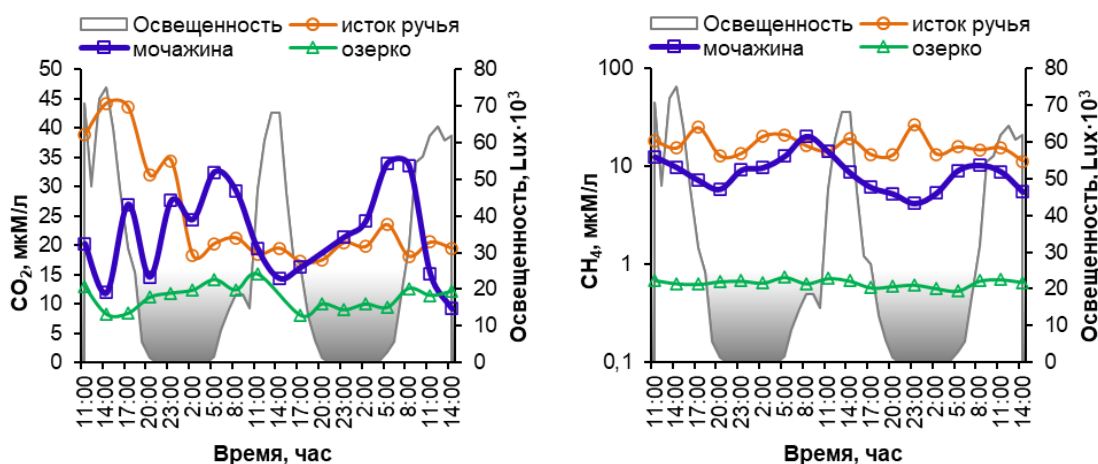


Рис. 4. Динамика CO₂ и CH₄ в суточном ритме

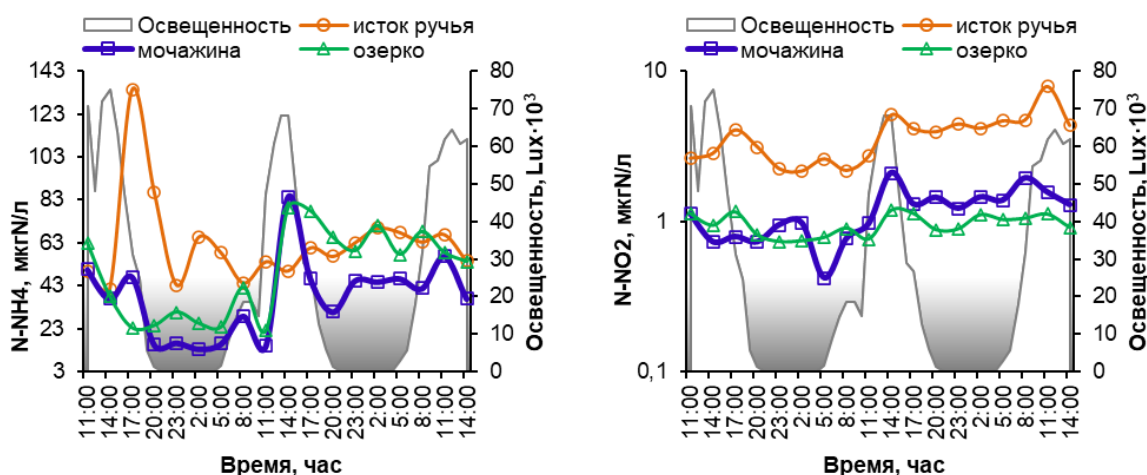


Рис. 5. Динамика N-NH₄ и N-NO₂ в суточном ритме

Проведенный анализ динамики спектральных характеристик РОВ показал снижение значений коэффициентов D470/665 и D254/436 для вод мочажина (рис. 6). Это говорит о том, что в ночное время выше степень гумификации и кислотности РОВ, больший вклад вносит аллохтонное органическое вещество с высокомолекулярными структурами. Данный вывод вполне закономерен, поскольку в ночное время снижается выработка экзаметаболитов. Возможна и интенсификация процессов деструкции «легкого» органического вещества, накопленного за дневной период, что согласуется с повышением концентрации углекислоты. Минимальные значения данных характеристик характерны

СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

для вод ручья, максимальные для вод озера. Таким образом, в водах озера присутствует больший пул автохтонного органического вещества, а в ручье аллохтонного.

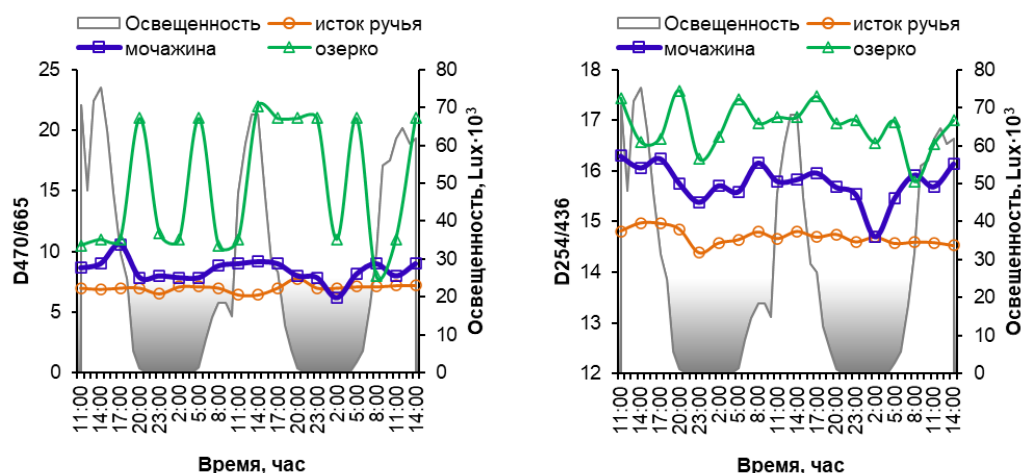


Рис. 6. Динамика D470/665 и D254/436 в суточном ритме

Суточный ритм показателей водных объектов Иласского болотного массива (мочажина, озерко, исток ручья) показал, что для динамики концентрации газов, pH некоторых биогенных элементов для водных объектов без интенсивного движения вод главную роль будут играть биотические факторы среды, например, такие, как жизнедеятельность фотосинтетических организмов. Для ручья же, характерно в большей степени подчинение абиотическим факторам, однако в целом, концентрации как парниковых газов, так и биогенных элементов в водах ручья выше.

Работа проведена при поддержке проекта РНФ 22-17-00253.

Литература

1. Battin, T. J. Dissolved organic materials and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco River, Venezuela [Text] / Battin T. J. // Organic Geochemistry. – 1998. – 28. – P. 561–569.
2. Chin, Y.-P. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [Text] / Chin Y.-P., Aiken G., O'Loughlin E. // Environmental Science and Technology. – 1994. – 28. – P. 1853–1858.
3. Hur, J. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis [Text] / Hur J., Williams M. A., Schlautman M. A. // Chemosphere. – 2006. – 63. – P. 387–402.
4. Ponomareva, T. Transformation of an Oligotrophic Sphagnum Bog during the Process of Rewetting [Text] / T. Ponomareva, S. Selyanina, A. Shtang, I. Zubov, O. Yarygina // Land. – 2021. – 10(7). – P. 670. DOI: 10.3390/land10070670.
5. Serikova, S. High riverine CO₂ emissions at the permafrost boundary of Western Siberia [Text] / Serikova, S., and others // Nat. Geosci. – 2018. – P. 825–829. DOI: 10.1038/s41561-018-0218-1.
6. Serikova, S. High carbon emissions from thermokarst lakes of Western Siberia [Text] / S. Serikova, O. S. Pokrovsky, H. Laudon, I. V. Krickov, A. G. Lim, R. M. Manasypov, and J. Karlsson // Nat. Commun. – 2019. – P. 1552. DOI: 10.1038/s41467-019-09592-1.
7. Stevenson, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions [Text] / Stevenson F.J. // New York: John Wiley & Sons Inc. – 1994. – 2nd edn. – P. 512.
8. Zabelina, S.A. Carbon emission from thermokarst lakes in NE European tundra [Text] / S. A. Zabelina, L. S. Shirokova, S. I. Klimov [et al.] // Limnology and oceanography. – 2021. – Vol. 66, No. S1. – P. 216–230. DOI: 10.1002/lno.11560.
Zubov, I. N. Redox potential and acidity of peat are key diagnostic physicochemical properties for the stratigraphic zones of a boreal raised bog Mires and Peat [Text] / I. N. Zubov, A. S. Orlov, S. B. Selyanina, S. A. Zabelina, T. I. Ponomareva // Mires and Peat. – 2022. – V. 28(05). – PP. 16. DOI: 10.19189/Map.2020.GDC.StA.1987.

СЕКЦИЯ 7

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

ГИДРОГЕОХИМИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Абрамова В.А., Замана Л.В., Борзенко С.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

Восточное Забайкалье относится к числу старейших горнопромышленных регионов России с почти 350 – летней историей добычи различного минерального сырья. В 1676 г. здесь впервые в России был выплавлен свинец, а в 1714 г. – первые отечественные серебро и золото. На территории региона добывалась значительная часть цинка, олова, вольфрама, молибдена, флюорита, золота, урана, лития, тантала, бериллия и других полезных ископаемых [3]. Многие из известных месторождений продолжают обрабатываться в настоящее время и имеют важное промышленное значение. Тем не менее, с момента деятельности горнорудных предприятий добыча и переработка полезных ископаемых привела к накоплению и складированию огромного количества техногенных отходов (вскрышных и пустых пород, хвостов обогащения), оказывающих влияние на экологическое состояние окружающей среды. Токсичные элементы, поступая в природную среду, загрязняют все компоненты ландшафтов, и в первую очередь поверхностные и грунтовые воды. В этой связи изучение особенностей химического состава вод, формирующихся в подобных районах, остается актуальным и привлекает все больше внимания [4, 8, 10, 2, 11, 9, 5, 7, 1 и др.].

В настоящей работе представлены некоторые результаты гидрогеохимических исследований вод хвостохранилищ Завитинского, Орловского и Этыкинского редкометалльных месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье (рис.).

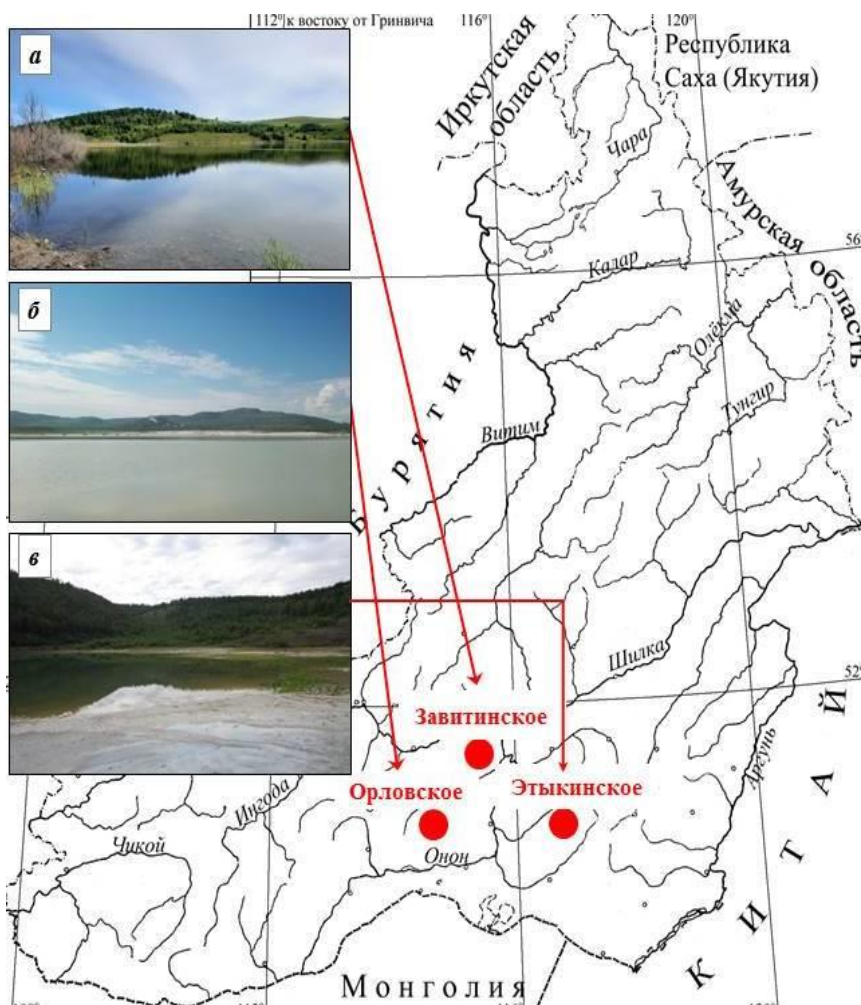


Рис. Местоположение объектов исследования. Хвостохранилища: а) Завитинского; б) Орловского; в) Этыкинского месторождений

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Завитинское литий-бериллиевое месторождение, разработка которого была начата в 1937 г. открытым (карьерным) способом, является одним из крупнейших в стране по запасам лития. Добыча литиевых пегматитов на месторождении началась в 1942 г., с 1962 г. – Та и Nb, с 1968 г. – Ве. Рудник был законсервирован в 1997 г. [3]. Орловское и Этыкинское месторождения танталониобатов, связанные с амазонит-альбитовыми гранитами с повышенными концентрациями Та и сопутствующих элементов (Nb, Sn, Li, Rb, Cs), также были вовлечены в разработку. Добыча танталового сырья на Орловском месторождении началась в 1962 г. и длилась около сорока лет. Освоение Этыкинского месторождения, открытого в 1959 г., осуществлялось в рамках программы «ЛИБТОН» с 2001 по 2005 гг. [12]. Оба месторождения в настоящее время также законсервированы. Хвостохранилище Орловского горно-обогатительного комбината (ГОКа) в настоящее время продолжает заполняться пульпой переработки руд Спокойнинского вольфрамового месторождения.

По данным [13], хвосты обогащений рассматриваемых месторождений содержат различное количество химических элементов, в том числе редких металлов, поэтому их можно рассматривать как комплексные геотехногенные месторождения.

Гидрогеохимическое опробование хвостохранилищ вышеуказанных месторождений на исследуемой территории выполнено в 2022 г. Пробы воды отбирали в полиэтиленовые бутылки емкостью 1,5 л. На точках отбора проб измеряли температуру воды (Т, °С), значения pH и Eh. Для атомно-абсорбционного анализа пробы воды фильтровали через бумажный фильтр с диаметром пор 2 – 3 мкм в пластиковые стаканы объемом 100 мл и подкисляли концентрированной азотной кислотой (марки ОСЧ) до pH 2. Для масс-спектрометрического анализа методом индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) пробы под давлением с помощью шприца фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм в пластиковые пробирки объемом 15 мл. Химико-аналитические исследования проб воды на макрокомпоненты и некоторые микроэлементы проведены по нормативным методикам в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Анализ методом ICP-MS выполнен в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). Прозрачность воды в хвостохранилищах измерялась по белому диску Секки, глубина водоемов – эхолотом. Формы миграции химических элементов, а также степень насыщения вод хвостохранилищ по отношению к минералам рассчитаны с использованием программного комплекса MINTEQA (версия 3.0) [14].

Полученные результаты по химическому составу вод хвостохранилищ редкометалльных месторождений представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Физико-химические параметры состава вод хвостохранилищ редкометалльных месторождений
Восточного Забайкалья (мг/л)**

| Параметры | Месторождения | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------|------|-----------|------|------|------------|------|------|
| | Завитинское | | Орловское | | | Этыкинское | | |
| | Номер пробы | | | | | | | |
| | ЗВ-1 | ЗВ-2 | ОР-1 | ОР-2 | ОР-3 | ЭТ-1 | ЭТ-2 | ЭТ-3 |
| Т, °С | 19,5 | 21,6 | 23,4 | 17,6 | 13,0 | 21,3 | 20,7 | 22,1 |
| pH | 7,73 | 8,28 | 7,18 | 8,10 | 7,42 | 7,19 | 7,52 | 7,58 |
| Eh, мВ | 243 | 303 | -87 | 172 | 174 | 238 | 274 | 282 |
| CO ₂ , мг/л | 13,4 | 5,52 | 9,02 | 4,49 | 10,6 | 2,64 | 4,4 | 5,28 |
| HCO ₃ ⁻ | 150 | 181 | 226 | 166 | 238 | 35,4 | 67,7 | 29,3 |
| SO ₄ ²⁻ | 10,1 | 52,3 | 160 | 94,2 | 134 | 15,6 | 40,3 | 13,6 |
| Cl ⁻ | 1,84 | 9,18 | 10,6 | 9,83 | 13,8 | 0,88 | 1,97 | 0,85 |
| F ⁻ | 1,39 | 2,02 | 2,18 | 2,51 | 2,41 | 1,81 | 2,04 | 1,99 |
| Ca ²⁺ | 38,0 | 34,8 | 49,8 | 40,6 | 63,9 | 9,42 | 20,4 | 7,50 |
| Mg ²⁺ | 6,36 | 9,46 | 36,8 | 9,34 | 15,7 | 1,63 | 3,40 | 1,34 |
| Na ⁺ | 15,5 | 28,5 | 28,1 | 34,9 | 50,3 | 4,19 | 11,6 | 3,26 |
| K ⁺ | 1,69 | 2,33 | 19,6 | 15,5 | 7,77 | 2,13 | 1,93 | 1,98 |
| Σ ионов | 226 | 320 | 533 | 389 | 529 | 72 | 150 | 61 |
| Si | 1,64 | 2,88 | 8,33 | 2,75 | 4,60 | 1,50 | 3,28 | 1,52 |

Примечание. Прочерк обозначает отсутствие данных.

На Завитинском месторождении были опробованы пруды-отстойники двух хвостохранилищ – верхнего (из сбросного колодца) (проба ЗВ-1) и нижнего (с поверхности пруда у дамбы) (проба ЗВ-2) (рис., а). Площадь пруда верхнего хвостохранилища, по нашим данным, составляет 0,12 км². По всему откосу дамбы расположены густые заросли ивы. В водоеме водится рыба. Площадь нижнего хвостохранилища – 0,25 км², глубина водоема – 9,8 м, прозрачность воды по диску составила 5,35 м. Питание прудов обоих хвостохранилищ в основном подземное, в том числе за счет фильтрующихся через хвосты обогащения атмосферных осадков. Оба пруда имеют сток, из верхнего – через трубу в теле дамбы и по бетонированному лотку; из нижнего – через промоину у правого плеча дамбы.

Воды прудов-отстойников двух хвостохранилищ Завитинского месторождения слабощелочные, значение pH варьирует в пределах 7,73 – 8,28, а минерализации 226 – 320 мг/л (табл. 1). Значение Eh изменялось от 243 до 303 мВ. В водах нижнего хвостохранилища отмечено заметное обогащение их ионами сульфатов, гидрокарбонатов, натрия, магния и другими. По химическому составу воды хвостохранилищ относятся к гидрокарбонатному натриево-кальциевому (проба ЗВ-1) и сульфатно-гидрокарбонатному магниевом-натриево-кальциевому (проба ЗВ-2) типам.

Воды хвостохранилища Орловского ГОКа были опробованы в его верхней части (проба ОР-1), по центру пруда (ОР-2) и из озера, расположенного ниже дамбы хвостохранилища (ОР-3) (табл. 1). Площадь хвостохранилища Орловского ГОКа (рис., б) составляет около 0,049 км², глубина его водоема в центральной зоне достигает 3,6 м, прозрачность – 0,6 м. В сухие и ветреные периоды с сухой обезвоженной части хвостохранилища наблюдается миграция вещества (песка) в форме пыли на прилегающую территорию и близлежащие поселки Новоорловск и Орловский.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

По данным таблицы 1, вода хвостохранилища Орловского месторождения характеризуются нейтральными и слабощелочными значениями pH (7,18 – 8,10) и Eh от окислительной (174 мВ) до глеевой (–87 мВ) обстановки. В данной пробе, взятой в верхней части хвостохранилища ближе к месту слива пульпы, также отмечена наибольшая величина минерализации (533 мВ) и высокое содержание сульфатов (160 мг/л) (табл. 1). Химический состав вод хвостохранилища изменяется с сульфатно-гидрокарбонатного кальциево-магниевого типа (проба ОР-1) на сульфатно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый (пробы ОР-2 и ОР-3).

Гидрогеохимическое опробование прудов-отстойников Этыкинского месторождения включало отбор проб из верхней секции отстойника хвостохранилища (проба ЭТ-1) площадью 0,015 км² (рис., в). Питание его атмосферное и частично за счет разгрузки подземных вод. Вверху склона расположены руины бывшей обогатительной фабрики. Также были опробованы воды из дренажного пруда ниже хвостохранилища у слива через трубу (расход до 5 л/с) (проба ЭТ-2) и из мелкого пруда хвостохранилища (проба ЭТ-3) глубиной не более 0,3–0,4 м у юго-восточного края дамбы (высота 3,5–4 м).

Для вод хвостохранилища Этыкинского месторождения отмечены нейтральные значения pH (7,19 – 7,58) (табл. 1). Минерализация вод составляет от 61 до 150 мг/л. Значения Eh варьируют в пределах от 238 до 282 мВ. По химическому составу вода хвостохранилища Этыкинского месторождения относятся к сульфатно-гидрокарбонатному натриево-кальциевому типу.

Результаты по микрокомпонентному составу вод исследуемых хвостохранилищ редкометалльных месторождений представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Содержание металлов в водах хвостохранилищ редкометалльных месторождений
Восточного Забайкалья (мкг/л)**

| Параметры | Месторождения | | | | | | | |
|-----------|---------------|--------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| | Завитинское | | Орловское | | | Этыкиское | | |
| | Номер пробы | | | | | | | |
| | ЗВ-1 | ЗВ-2 | ОР-1 | ОР-2 | ОР-3 | ЭТ-1 | ЭТ-2 | ЭТ-3 |
| Li | 107 | 119 | 71 | 79,1 | 61,7 | 20,1 | 24,4 | 16,7 |
| Be | 0,08 | 0,01 | 0,13 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,07 | 0,08 |
| Al | 17,7 | 14,2 | 28 | 82,9 | 38,2 | 22,6 | 9,7 | 153 |
| Sc | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| Ti | 0,71 | 1,48 | 0,71 | 0,49 | 0,88 | 0,09 | 0,14 | 0,57 |
| V | 0,16 | 0,19 | 0,15 | 0,10 | 0,19 | 0,04 | 0,09 | 0,05 |
| Cr | 0,14 | 0,09 | 0,45 | 0,10 | 0,09 | 0,07 | 0,09 | 0,09 |
| Mn | 84,4 | 20,3 | 5700 | 640 | 226 | 0,18 | 2,98 | 1,56 |
| Fe | 27,8 | 20,0 | 4630 | 34,1 | 152 | 110 | 5,6 | 200 |
| Co | 0,05 | 0,05 | 6,8 | 0,55 | 0,16 | 0,02 | 0,07 | 0,04 |
| Ni | 1,23 | 0,43 | 29 | 3,18 | 1,31 | 0,85 | 1,13 | 1,16 |
| Cu | 0,96 | 0,43 | 8,2 | 1,42 | 0,78 | 2,14 | 2,59 | 3,41 |
| Zn | 40,9 | 10,8 | 70 | 5,18 | 3,01 | 5,33 | 7,48 | 24,8 |
| As | 11,5 | 154 | 606 | 6,39 | 7,34 | 12,3 | 7,41 | 8,96 |
| Br | 33,2 | 38,8 | 64 | 67,7 | 84,6 | 3,54 | 10,3 | 3,59 |
| Rb | 12,3 | 4,93 | 61 | 42,6 | 7,24 | 29,1 | 11,0 | 34,2 |
| Sr | 399 | 354 | 783 | 252 | 557 | 114 | 236 | 103 |
| Nb | 0,02 | 0,01 | 0,59 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,04 |
| Mo | 5,75 | 6,78 | 20 | 43,7 | 39,0 | 7,64 | 35,1 | 8,39 |
| Ag | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Cd | 0,21 | 0,10 | 1,56 | 0,36 | 0,29 | 0,10 | 0,24 | 0,29 |
| Sn | 0,01 | 0,01 | 0,09 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Sb | 0,93 | 54,7 | 0,46 | 0,73 | 0,27 | 0,40 | 0,72 | 1,47 |
| Cs | 3,73 | 0,36 | 1,48 | 0,54 | 0,04 | 0,12 | 0,05 | 0,22 |
| Ta | 0,0008 | 0,0004 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | – | – | – |
| W | 0,25 | 0,43 | 708 | 454 | 37,7 | 0,15 | 0,22 | 0,11 |
| Pb | 0,43 | 0,15 | 0,8 | 0,80 | 0,76 | 0,24 | 0,13 | 6,34 |
| U | 0,87 | 3,94 | 429 | 115 | 73,0 | 1,42 | 1,02 | 1,81 |

Примечание. Прочерк обозначает отсутствие данных.

Полученные данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что подвижность многих металлов в нейтральных и слабощелочных водах хвостохранилищ затруднена, что отражается на их содержаниях. Максимальные концентрации металлов, которые достигают миллиграммовых значений, отмечены для марганца (5,7 мг/л) и железа (4,63 мг/л) в водах пруда-отстойника хвостохранилища Орловского месторождения. В остальных случаях повышенные содержания (в мкг/л) отмечены для Sr, As, W и U для вод Орловского; Li и Sr -Завитинского месторождений (табл. 2).

Выявление особенностей водной миграции химических компонентов в нейтральных и щелочных водах хвостохранилищ свидетельствует о том, что по мере роста значений pH создается благоприятная гидрогеохимическая обстановка для миграции вольфрама в виде вольфрамата, а мышьяка – гидроарсената, в частности, для Орловского месторождения. Существование металлов в виде гидроксидов более всего свойственно для Fe (III), Al, Be, Cu, Zn, U и Pb.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Миграция в виде карбонатных комплексов также характерна для Mn, Cu и Cd, в комплексе с гидрокарбонатом - для Pb и Ni. Для Al отмечено существование некоторой доли фторидных комплексов.

Расчеты индексов насыщения по водам хвостохранилищ показало, что они могут быть насыщены по отношению к различным глинистым минералам группы каолинита ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), монтмориллонита ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) и иллита ($K_{0.8}Al_{2.56}Si_{3.38}O_{10}(OH)_2$). Из гидроксидных минералов алюминия отмечено насыщение по отношению к диаспору ($AlO(OH)$), бёмиту ($AlO(OH)$) и гиббситу ($Al(OH)_3$). Из класса оксидов вероятно осаждение в виде вторичной минеральной фазы гематита (Fe_2O_3), магнетита (Fe_3O_4) и сервантита (Sb_2O_4). Практически постоянно воды насыщены по кварцу (SiO_2). Для олова отмечено насыщение сульфатом ($SnSO_4$).

Таким образом, анализ проведенных гидрогеохимических исследований хвостохранилищ редкометалльных месторождений показал, что вода в них относится к гидрокарбонатному и сульфатно-гидрокарбонатному натриево-кальциевому, кальциево-магнелиевому и магниевому-натриево-кальциевому типу с нейтральной и слабощелочной реакцией. Существенные вариации концентраций микроэлементов в выделенных типах вод свидетельствуют о значимой роли гидрогеохимической среды (pH, Eh, минерализация и др.) в их накоплении или рассеивании. Относительно слабая миграционная подвижность Fe (III), Al, Sb, Be, Cu, Zn, U, Mn, Cd, Ni и Pb обусловлена возможностью их участия в процессах комплексобразования, сорбции и осаждения в составе вторичных минералов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-17-0035 «Экология и эволюция водных экосистем в условиях климатических флуктуаций и техногенной нагрузки».

Литература

1. Абрамова, В. А. Геохимия дренажного стока горнопромышленных объектов Орловского танталового месторождения (Забайкальский край) [Текст] / В. А. Абрамова, Л. В. Замана // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 4. – С. 321–332.
2. Влияние хвостохранилищ на окружающую среду горнодобывающего района [Текст] / В. И. Голик, Ю. В. Дмитрак, В. С. Сергеев, В. В. Вернигор // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22. – № 6. – С. 44–48.
3. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья: история, современное состояние, проблемы, перспективы развития [Текст] / Г. А. Юргенсон, В. С. Четчин, В. М. Асосков и др. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 574 с.
4. Геохимия техногенных систем [Текст]: монография / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Е. П. Бессонова; отв. ред. Г. А. Аношин. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 169 с.
5. Гидрохимические и газовые аномалии на сульфидном хвостохранилище (Салаир, Кемеровская область) [Текст] / С. Б. Бортникова, Н. В. Юркевич, А. В. Еделева, О. П. Саева, С. П. Грахова, С. С. Волынкин, Ю. Г. Карин // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 26–35.
6. Дорошкевич, С. Г. Фитотоксичность лежалых хвостов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд Джидинского месторождения (Западное Забайкалье) [Текст] / С. Г. Дорошкевич, И. В. Бардамова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2016. – № 3. – С. 241–251.
7. Зверева В. П. Химические реакции и условия минералообразования на хвостохранилищах Дальнего Востока России [Текст] / В. П. Зверева, К. Р. Фролов, А. И. Лысенко // Горные науки и технологии. – 2021. – Т. 6. – № 3. – С. 181–191.
8. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) [Текст] / И. Н. Щербакова, М. А. Густайтис, Е. В. Лазарева, А. А. Богуш // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 5. – С. 621–633.
9. Оценка потенциальной экологической опасности природно-техногенных комплексов рудных месторождений (Восточное Забайкалье, Россия) [Текст] / Б. Н. Абрамов, О. В. Еремин, Р. А. Филленко, Т. Г. Цыренов // Геосферные исследования. – 2020. – № 2. – С. 64–75.
10. Хвостохранилища Комсомольского оловорудного района: невостребованные минеральные ресурсы и угроза для экологической обстановки [Текст] / А. И. Ханчук, В. П. Зверева, Р. А. Кемкина, И. В. Кемкин // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 3. – С. 77–82.
11. Чечель, Л. П. Геохимические типы вод хвостохранилищ свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л. П. Чечель, Л. В. Замана // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 4. – С. 17–25.
12. Юргенсон, Г. А. Минеральное сырье Забайкалья. Ч. 1. Книга 2. Редкие элементы [Текст]: учеб. пособие / Г. А. Юргенсон. – Чита: Поиск, 2008. – 240 с.
13. Юргенсон, Г. А. Отходы горного производства как источники редких металлов в Забайкальском крае [Текст] / Г. А. Юргенсон // Байкал – ворота в Азию: материалы международной научно-практической конференции. – Улан-Удэ, 2021. – С. 135–138.
14. Felmy, A. C., A. MINTeq – A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria [Text] / A. Felmy, D. Girvin, E. Jenne // Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ГРУНТОВЫХ ВОД, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВЫХ НУЖД, В РАЙОНЕ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (ЛУСИ) В СИДОАРДЖО (ПРОВИНЦИЯ ВОСТОЧНАЯ ЯВА, ИНДОНЕЗИЯ)

Адьякса И.П., Пасечник Е.Ю., Савичев О.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Потребности населения в качественной воде в нужном количестве должны всегда удовлетворяться. Особенно это касается питьевой воды как важнейшего элемента жизни человека. Вместе с ростом населения планеты растут и потребности в воде. В Индонезии проблема обеспечения водой также существует.

До сих пор правительству Индонезии удавалось удовлетворить национальную потребность в чистой воде только около 20 процентов населения, проживающего как в городских, так и в сельских районах. В Индонезии 14,8% домохозяйств

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

используют для питья вырытые колодцы с «высоким» и «очень высоким» уровнем риска загрязнения [1-2]. Основной проблемой является отсутствие централизованных сооружений питьевой воды с гарантией качества и количества. Исследования показывают, что химический состав потребляемой питьевой воды напрямую влияет на здоровье потребителей, и наибольшему риску подвергаются дети [3].

Проблемы с качеством питьевой воды также возникают в Сидоарджо, Восточная Ява, где находится самый большой в мире грязевой вулкан Луси (Lusi – сокращение сочетания характеристики Lumpur – «грязь» и географической привязки – округ Сидоарджо) (рис. 1), приуроченный к разлому Уотукосек (Watukosek). Извержение этого вулкана началось 29.05.2006 г., а в качестве причин рассматриваются [3–5]:

1. Антропогенное воздействие на горно-геологические условия при бурении геолого-разведочной скважины на газ; на глубинах 500–1300 м были вскрыты глинистые отложения, ниже – пески, сланцы, вулканические отложения, еще ниже

– карбонатные породы; скважина была обсажена до 1091 м, а при достижении глубины 2834 м грязь (смесь глины, солёной воды и небольшого количества газа, состав которого близок к составу газа из более глубоких горизонтов рядом расположенного месторождения Вунут / Wunut) температурой до 100°C вырвалась примерно в 200 м к юго-западу от скважины; первоначально объем грязи достигал 180 000 м³/сут со снижением до 7 000-20 000 м³/сут, а её состав указывает на участие отложений в диапазоне глубин примерно от 1200–1300 до 1870 м;

2. Активизация разлома в результате землетрясения магнитудой 6,3 балла, которое произошло 27.05.2006 г. примерно в 250 км к юго-западу от Сидоарджо;

3. Естественные геотермальные процессы (ближайший вулкан Арджуно-Велиранг (Arjuno-Welirang) находится менее чем в 15 км от рассматриваемой территории).

Это событие вызвало множественные изменения экологического характера, включая качество грунтовых вод, являющихся основным источником питьевой воды. Многие исследования констатируют, что грунтовые воды в этом районе сильно загрязнены. Целью работы является оценка качества грунтовых вод, используемых для хозяйственно-питьевых нужд в Сидоарджо – самого густонаселенного острова Индонезии, где плотность населения составляет 2.869 чел/км².



Рис. 1. Грязевой вулкан в округе Сидоарджо, Восточная Ява, Индонезия и его влияние на окружающую среду

Для анализа качества грунтовых вод 2 октября 2022 г. (конец засушливого периода) было проведено опробование в 5 точках (рис. 2) из приповерхностного слоя 1-5 см колодцев. Все колодцы вскрывают аллювиальные отложения, представленные глинами, песками и гравием. Лабораторный химический анализ был проведен в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (ТПУ).



Рис. 2. Схема размещения пунктов отбора проб грунтовых вод в подрайоне Поронг, округ Сидоарджо, Восточная Ява, Индонезия, 2022 г.

Анализ результатов исследований проводился с использованием нескольких расчетных методов, в том числе:

1. Метод индекса загрязнения воды (ИЗВ)

В данном расчете использованы параметры, основанные на Постановлениях Министра здравоохранения Республики Индонезия № 492/Menkes/Per/IV/2010 и № 32 от 2017 г. [6-7]. Расчеты выполняются по формуле:

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

$$C = \frac{C_i}{L_{ij}} \quad (1)$$

$$C_n = 1 + P \log C \quad (2)$$

$$\text{ИЗВ} = \sqrt{\frac{C_{n(\max)}^2 + C_{n(\text{avg})}^2}{2}} \quad (3)$$

где C – отношение концентрации вещества в воде по результатам лабораторных исследований к нормативной концентрации; C_i – концентрация вещества в воде по результатам лабораторных исследований (мг/л); L_{ij} – нормативная концентрация вещества в воде; C_n – показатель, рассчитываемый для тех компонентов химического состава, по которым значение $C > 1$; P – коэффициент, значение которого для вод равно 5; $C_{n(\max)}$ – максимальное значение C_n для одной пробы; $C_{n(\text{avg})}$ – среднее значение C_n для одной пробы; ИЗВ – индекс загрязнения воды.

Классификация загрязненности вод в зависимости от полученного значения ИЗВ: 0-1 – чистая вода; 1,1-5 – слегка загрязненная вода; 5,1-10 – умеренно загрязненная вода и >10 – сильно загрязненная вода.

2. Метод индекса качества воды

В данном расчете использованы параметры, основанные на Постановлениях Министра здравоохранения Республики Индонезия № 492/Menkes/Per/IV/2010 и № 32 от 2017 г. Расчеты выполняются по формулам:

$$K = \frac{1}{\sum_{n=1}^n \frac{1}{V_s}} \quad (4)$$

$$W = \frac{K}{V_s} \quad (5)$$

$$q = \frac{(V_a - V_i)}{(V_s - V_i)} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{WQI} = \text{антилогарифм} \left(\sum_{n=1}^n W_n * \log q_n \right) \quad (7)$$

где K – расчётный коэффициент; V_s – допустимая концентрация вещества; W – поправочный временной коэффициент; q – рейтинг качества; V_a – концентрация вещества по результату лабораторных исследований; V_i – идеальное значение каждого параметра (для рН = 7, для других параметров = 0); WQI – индекс качества воды (*water quality index*).

Классификация загрязненности вод в зависимости от полученного значения WQI : 0-25 – очень чистая вода, 26-50 – чистая вода, 51-75 – достаточно чистая вода, 76-100 – загрязненная вода и >100 – вода не пригодна для питья.

3. показатель аддитивного воздействия K_f (8) токсичных веществ 1–2 классов опасности согласно требованиям, предъявляемым к качеству вод хозяйственно-питьевого назначения в Российской Федерации [8], и суммарного показателя отклонения химического состава исследуемых грунтовых вод $K_{c(j)}$ (9) по сравнению со средними значениями для подземных вод зоны гипергенеза $C_{a(\text{gsz})}$, грунтовых вод тропических лесов $C_{a(\text{gtf})}$ и сухих саванн $C_{a(\text{gds})}$ согласно [9]:

$$K_f = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{dn,i}} \quad (8)$$

$$K_{c(j)} = \sum_{C_i \geq 2 \cdot C_{a(i,j)}} \frac{C_i}{C_{a(i,j)}} - (N_s - 1) \quad (9)$$

где, C_i – концентрация i -го вещества; $C_{dn,i}$ – предельно-допустимая концентрация i -го вещества 1 или 2 классов опасности согласно [8]; $C_{a(i,j)}$ – среднее содержание i -го вещества в j -м водном объекте (подземных водах мира в пределах зоны гипергенеза, в грунтовых водах тропических лесов и сухих саванн) согласно [10]; N_s – количество случаев, когда $C_i \geq 2 \cdot C_{a(i,j)}$.

В целом вода в районе грязевого вулкана Луси в округе Сидоарджо загрязнена различными химическими соединениями, в том числе тяжелыми металлами, такими как Fe, Mn и Hg (табл. 1) [11]. Из-за наличия тяжелых металлов в грунтовых водах ее однозначно нельзя использовать в качестве источника питьевой воды. Например, употребление населением воды с высокими концентрациями Hg, может вызвать появление отеков, гипертонии и покраснения, а также более тяжелым последствием [12].

На основании расчетов индекса загрязнения воды (ИЗВ) можно сделать вывод, что вода в пробе В3 является наиболее чистой (ИЗВ = 0,658), а вода в точке В5 – наиболее загрязненная (ИЗВ = 5,773). Вода в пробах В1, В2 и В4 классифицируется как слабозагрязненная вода.

На основании расчета индекса качества воды (WQI) были получены аналогичные результаты: вода в пробе В3 была самой чистой (WQI = 20,787), а вода в пробе В5 является наиболее загрязненной и классифицируется как непригодная для питья (WQI = 512,954). Вода в пробе В1 также классифицируется как очень чистая, а вода в пробах В2 и В4 классифицируется как чистая.

Хотя на основании расчетов ИЗВ и WQI (с учетом параметров, использованных в расчетах) вода в некоторых пробах классифицируется как очень чистая, следует отметить, что в ней все еще присутствуют загрязняющие вещества. Их концентрация не очень высока, но превышает предельно допустимую. Употребление в качестве питьевой такой воды может негативно сказаться на здоровье потребителей.

Расчеты показателя аддитивного воздействия K_f , основанного на требованиях, предъявляемых к качеству вод хозяйственно-питьевого назначения в Российской Федерации, также показывают аналогичный результат: вода в пробе В3 является самой чистой ($K_f = 3,8$), а вода в пробе В5 является наиболее загрязненной ($K_f = 106,8$).

По результатам исследований можно сделать вывод, что грунтовые воды в районе грязевого вулкана Луси загрязнены различными химическими веществами, в том числе тяжелыми металлами. Учитывая, что грунтовые воды являются основным источником чистой воды для многих жителей исследуемого района для различных нужд, в том числе

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица 1

Химический состав грунтовых вод в районе грязевого вулкана Луси, Сидоарджо и показатели качества вод

| Показатель | Ед. изм. | Нормативы | Пробы | | | | |
|-------------------------------|----------|-----------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | | | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
| pH | - | 6,5-8,5 | 6,52 | 6,63 | 6,59 | 6,47 | 6,39 |
| Fe | мг/л | 1 | 0,07 | 0,42 | 0,09 | 1,48 | 0,20 |
| Mn | мг/л | 0,5 | 1,48 | 0,71 | 0,29 | 4,11 | 0,62 |
| NO ₃ ⁻ | мг/л | 10 | 3,40 | 4,00 | 0,88 | 8,90 | 8,70 |
| NO ₂ ⁻ | мг/л | 1 | 7,70 | 5,30 | 0,36 | 1,73 | 0,70 |
| Hg | мг/л | 0,001 | 0,0007 | 0,0010 | 0,0005 | 0,0013 | 0,0264 |
| As | мг/л | 0,05 | 0,0002 | 0,0006 | 0,0064 | 0,0162 | 0,0031 |
| Cd | мг/л | 0,005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0001 |
| Cr | мг/л | 0,05 | 0,0020 | 0,0018 | 0,0020 | 0,0025 | 0,0016 |
| Se | мг/л | 0,01 | 0,0002 | 0,0009 | 0,0005 | 0,0022 | 0,0143 |
| Zn | мг/л | 15 | 0,0080 | 0,0647 | 0,0009 | 0,0015 | 0,0075 |
| SO ₄ ²⁻ | мг/л | 400 | 29 | 26 | 14 | 18 | 35 |
| Pb | мг/л | 0,05 | 0 | 0,0010 | 0 | 0,0001 | 0,0003 |
| ИЗВ | - | - | 3,885 | 3,309 | 0,658 | 3,996 | 5,773 |
| WQI | - | - | 23,097 | 35,880 | 20,787 | 47,947 | 512,954 |
| K _f | - | - | 6,2 | 6,8 | 3,8 | 11,9 | 106,8 |
| K _{c(gsz)} | - | - | 170,6 | 109,6 | 73,1 | 223,3 | 1252,6 |
| K _{c(gtf)} | - | - | 130,4 | 91,3 | 49,1 | 275,6 | 492,6 |
| K _{c(gds)} | - | - | 194,6 | 131,5 | 54,8 | 218,6 | 468,2 |

для хозяйственно-питьевого водоснабжения, необходимо провести мероприятия, направленные на улучшение качества вод и информирование населения:

1. Технологические: применение современных технологий водоподготовки для снижения концентрации загрязняющих веществ, разработка математических моделей с целью прогнозирования изменения состава воды, создание централизованных систем очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод.
2. Социальные: эко-образование населения, информирование об условиях окружающей среды, разработка программ общественного здоровья.
3. Экономические: обеспечить финансовую возможность поддержания благоприятных условий окружающей среды, особенно грунтовых вод.

Литература

1. Официальный сайт Министерства здравоохранения Республика Индонезия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://sehatnegeriku.kemkes.go.id/baca/rilis-media/20220322/5939554/pemerintah-targetkan-2020-2024-masyarakat-indonesia-akses-air-minum-layak-100/>
2. Официальный сайт Министерства общественных работ и населенных пунктов Республика Индонезия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pu.go.id/berita/pemerintah-baru-dapat-penuhi-air-bersih-20-persen>
3. Adiyaksa, IP. Water Quality Assessment and Risk Analysis Calculation of Chloride and Sodium Exposure of Well Water in Tanggulangin, Sidoarjo [Text] / IP Adiyaksa, Sulianto AA, Savichev OG // Jurnal Keteknikaan Pertanian dan Biosistem (JKPTB) – 2022 – V.10(2) – P. 92-100.
4. Davies, R.J. Birth of a mud volcano: East Java, 29 May 2006 / RJ Davies, RE Swarbrick, RJ Evans, & M Huuse // GSA Today – 2007 – V. 17(2), 4.
5. Trisna, Y. Water Quality and Public Health Complaints in Surrounding Watoetoelis Sugar Mills. / Y Trisna // Jurnal Kesehatan Lingkungan – 2018 – V. 10(2), 241.
6. Постановление министра здравоохранения Республики Индонезия № 32 от 2017 г. о санитарно-гигиенических стандартах качества окружающей среды и санитарно-гигиенических требованиях к воде для санитарно-гигиенических нужд, плавательных бассейнов, Solus Per Aqua и общественных бань. [Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 32 Tahun 2017 Tentang Standar Baku Mutu Kesehatan Lingkungan dan Persyaratan Kesehatan Air untuk Keperluan Higiene Sanitasi, Kolam Renang, Solus Per Aqua, dan Pemandian Umum]. Доступ из вебсайта Министерства здравоохранения Республика Индонезия.
7. Постановлению министра здравоохранения Республики Индонезия № 492/Menkes/Per/IV/2010 о требованиях к качеству питьевой воды. [Keputusan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 492/Menkes/Per/IV/2010 tentang Persyaratan Kualitas Air Minum]. Доступ из вебсайта Министерства здравоохранения Республика Индонезия.
8. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Утверждены Постановлением от 28 января 2021 г. № 2. Зарегистрировано

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

в Минюсте России 29 января 2021 г. № 62296. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, 2021. – 1025 с.

9. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000 / отв. ред. Э.К. Буренков. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 92 с.
 10. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth // *Geochemistry International*. – 2008. – V. 46. – № 13. – P. 1285–1398.
 11. Адыкса Илхам Путра. Эколого-геохимическое состояние подземных вод в районе грязевого вулкана в Сидоарджо (провинция Восточная Ява, Индонезия) / Адыкса Илхам Путра, О. Г. Савичев, А. А. Хвощевская // *Известия Томского политехнического университета* [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2023. – Т. 334, № 3. – [С. 51-60].
- Djadé, PJO. Assessment of Health Risks Related to Contamination of Groundwater by Trace Metal Elements (Hg, Pb, Cd, As and Fe) in the Department of Zouan-Hounien (West Côte D'Ivoire) / PJO Djadé, KN Keuméan, A Traoré, G Soro, & N Soro // *Journal of Geoscience and Environment Protection* – 2021, V. – 09(08), P – 189–210.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЕССЕНТУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Барановская Е.И., Харитоновна Н.А., Маслов А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Ессентукское месторождение минеральных вод расположено в центральной части региона Кавказских Минеральных Вод, который представляет собой уникальный природный объект, где сформировались различные по химическому составу и бальнеологическим свойствам углекислые минеральные воды. Наиболее популярны в Российской Федерации углекислые гидрокарбонатно-хлоридные натриевые или «соляно-щелочные» воды – известные под торговыми марками «Ессентуки-4» и «Ессентуки-17», которые преимущественно используются для питья и лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта, ингаляций и орошения.

Ессентукское месторождение протягивается на расстояние около 17 км на север до гор-лакколитов Бык и Верблюд, достигая площади 200 км² (рис. 1), приурочено к моноклиальной структуре, погружающейся в северном направлении. Характерной особенностью рельефа исследуемой территории является наличие отдельных вулканических сооружений – гор-лакколитов, представленных гранит- и сиенит-порфирами, прорывающими мезозойско-кайнозойские осадочные породы.

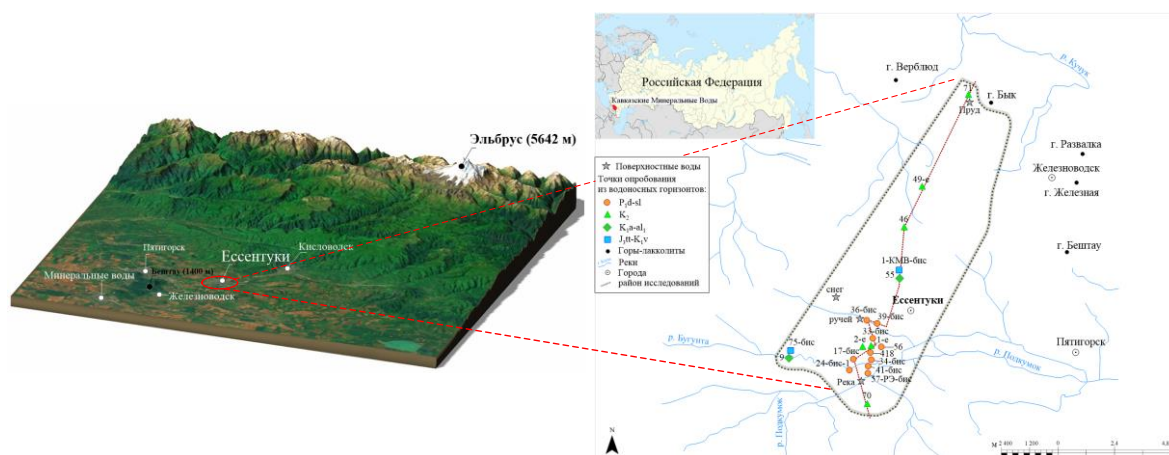


Рис. 1. Обзорная карта района исследований

Гидрогеологический разрез Ессентукского месторождения представлен чередованием моноклиально залегающих относительно водоупорных и водопроницаемых пород мезозойско-кайнозойского осадочного чехла и протерозойско-палеозойского фундамента. Породы кристаллического фундамента характеризуются неглубоким залеганием. В разрезе Ессентукского месторождения выделяют четыре продуктивных водоносных горизонта [8]: 1) палеогеновый (эльбурганский) (P_{1d}–s₁), представлен мергелями, песчаниками, известняками; 2) верхнемеловой (сеноман-маастрихский) (K₂), карбонатный, выполнен известняками и мергелями; 3) нижнемеловой (апт-нижнеальбский) (K_{1a}–a₁), сложен терригенными песчано-глинистыми отложениями; 4) титон-валанжинский (J₃tt–K_{1v}), в районе Ессентукского месторождения он непосредственно залегает на породах фундамента и представлен загипсованными глинами, гранитной дресвой, известняками, доломитизированными известняками. Предполагается [2], что водоносные комплексы гидрогеологически изолированы один от другого, а их гидродинамическая взаимосвязь осуществляется по зонам разломных нарушений и по контактным зонам лакколлитов.

Областью инфильтрационного питания подземных вод является южная горная часть региона. Северо-восточный и северный районы являются областью транзита, что связано с наличием тектонических разломов северо-восточного простирания. По зонам трещиноватости и многочисленным разрывным нарушениям осуществляются внутренние перетоки подземных вод. Воды характеризуются латеральной и вертикальной зональностью, а гидрогеологические условия

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

изменяются в северо-восточном направлении, что связано с удалением от области питания и увеличением глубины залегания водоносных горизонтов.

Разнообразие минеральных вод Ессентукского месторождения объясняется сложными гидрогеологическими условиями, включающими несколько водоносных комплексов с отличающимися гидродинамическими и гидрохимическими условиями [2].

Для проведения изотопно-геохимических исследований использовались данные о химическом и газовом составе, о содержании стабильных изотопов кислорода, водорода, углерода и серы в природных минеральных водах Ессентукского месторождения, отобранные в 2019–2022 гг. из 20 скважин Ессентукского месторождения, а также были взяты пробы из поверхностных источников (ручей, пруд, р. Подкумок), родников и атмосферные осадки (рис. 1).

Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10Avp, SHIMADZU) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Изотопные исследования стабильных изотопов кислорода и дейтерия в подземных водах выполнялись в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН, в лаборатории стабильных изотопов. Химический состав свободного газа определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл-2000М в лаборатории ГИН РАН. Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ сульфат-иона был выполнен на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Германия) в режиме непрерывного потока гелия в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 и CH_4 анализировали в МГУ имени М.В. Ломоносова на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых. Изотопный состав азота $\delta^{15}\text{N}$ в газовом азоте определяли в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) на масс-спектрометре DELTA Plus XL (ThermoFinnigan, Бремен, Германия).

Результаты исследования показали, что минерализация подземных вод Ессентукского месторождения изменяется в широком диапазоне – от 0,6 до 12,8 г/л и достаточно сильно варьирует в зависимости от горизонта их циркуляции (рис. 2). Для вод, приуроченных к палеогеновому водоносному горизонту (P_{1d-s1}), характерны достаточно высокие значения минерализации, находящиеся в диапазоне величин (г/л): 8,1–12,8 (среднее 9,6); для подземных вод сеноман-маастрихского водоносного горизонта (K_2) разброс значений минерализации шире – от 0,6 до 9,8 (среднее 5,3); для вод, отобранных из скважин, выводящих воды апт-нижнеальбского водоносного горизонта (K_{1a-a1}), характерна низкая минерализация, находящаяся в узком диапазоне значений 0,6–0,7, в то время как подземным минеральным водам, циркулирующим глубже – в титон-валанжинском горизонте ($\text{J}_{3tt-K_{1v}}$), присуща более высокая минерализация с диапазоном величин от 2,5 до 6,5 (среднее 4,5).

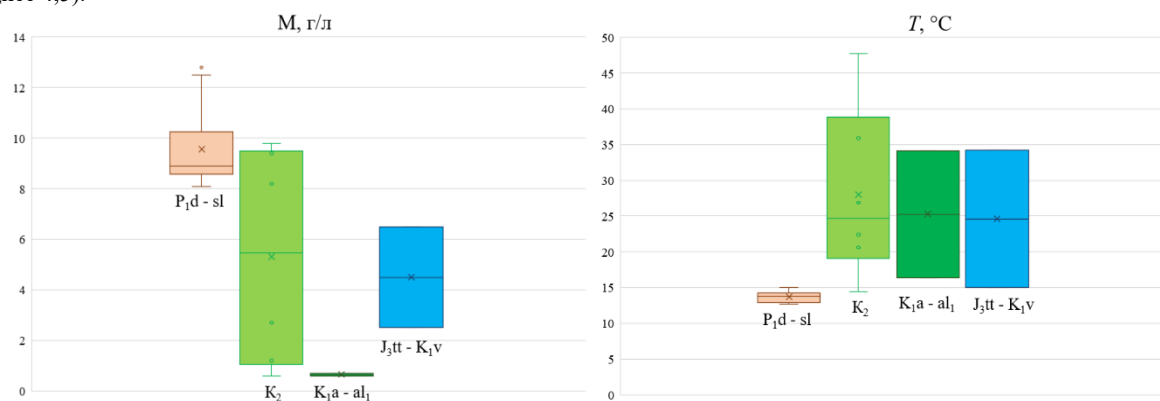


Рис. 2. Распределение минерализации и температуры минеральных вод в различных продуктивных водоносных горизонтах

Таким образом, в вертикальном разрезе прослеживается отчетливая гидрогеохимическая зональность, которая заключается в том, что подземные воды, циркулирующие в промежуточном апт-альбском водоносном горизонте (K_{1a-a1}), имеют значительно более низкие значения минерализации, чем подземные воды, локализованные в породах палеогенового (P_{1d-s1}) и верхнемелового (K_2) водоносных горизонтов, расположенных гипсометрически выше по разрезу, а также, чем подземные воды из титон-валанжинского горизонта ($\text{J}_{3tt-K_{1v}}$), залегающего ниже по разрезу.

Все исследуемые подземные воды являются слабощелочными, pH варьирует от 6,3 до 8,5.

Температура подземных вод в исследованных скважинах варьирует также в широком диапазоне – от 13 до 48 °C (рис. 2). Максимальная измеренная на выходе температура (около 48 °C) характерна для вод скважины, расположенной вблизи горы-лакколита Бык, а минимальная температура (13 °C) зафиксирована для вод самой южной скважины, расположенной вблизи предполагаемой области питания подземных вод – горной системы Эльбрус. В целом температура подземных вод имеет тенденцию к увеличению с глубиной залегания водоносных горизонтов и в северном направлении.

В анионном составе минеральных вод продуктивных водоносных горизонтов Ессентукского месторождения всегда преобладает гидрокарбонат-ион (рис. 3). В катионном составе преобладает ион натрия (57–98%-экв), остальные катионы находятся в резко подчиненной концентрации (рис. 3).

Содержание общего углерода ($\text{C}_{\text{общ}}$) в исследованных пробах минеральных и поверхностных вод указывает на значительное преобладание неорганического углерода (>95 %), который формируется при растворении водовмещающих карбонатных пород. Незначительное количество органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в углекислых подземных водах обусловлено весьма малым количеством органической фракции водовмещающих толщ: наибольшая концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ (2,2 %) характерна для глинистых минеральных фаз нижнего мела и известняков, содержащих остатки органического вещества верхнего мела [5]. В безуглекислых водах $\text{C}_{\text{орг}}$ не обнаружено, видимо, вследствие слабого взаимодействия воды и водовмещающих пород.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Содержание стабильных изотопов кислорода и водорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) в минеральных водах Эссентукского месторождения сильно варьирует и находится в диапазоне от $-13,75$ до $-9,69$ ‰ и от $-101,08$ до $-74,34$ ‰. Диапазон изменения изотопного состава поверхностных вод значительно уже – от $-10,00$ до $-7,10$ ‰ для $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ и от $-72,30$ до $-61,00$ ‰ для $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (рис. 4). Изотопный состав снежного покрова имеет весьма легкие значения как по кислороду $-29,00$ ‰, так и по водороду $-225,30$ ‰, что указывает на значительную высоту его формирования.

На рисунке 4 видно, что большая часть фигуративных точек минеральных вод расположена вдоль глобальной линии метеорных вод (ГЛМВ), что свидетельствует об их инфильтрационном генезисе. Незначительное отклонение от ГЛМВ некоторых фигуративных точек подземных вод из эльбурганского водоносного горизонта, а также пробы воды из пруда, по-видимому, отражает исходное испарительное концентрирование в поверхностных водоемах, при котором происходит накопление тяжелых изотопов водорода и кислорода (рис. 4).

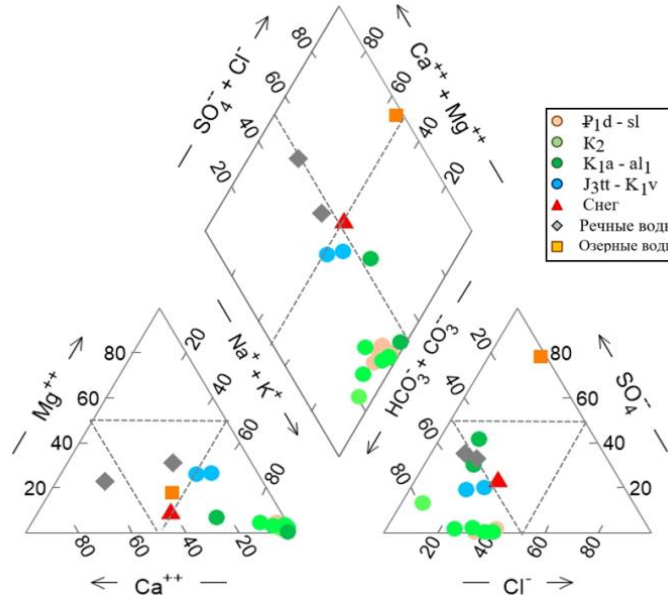


Рис. 3. Диаграмма Пайпера для изучаемых природных вод Эссентукского месторождения

Минеральные воды апт-нижнеальбского ($\text{K}_{1\text{a}}\text{-al}_1$) и титон-валанжинского ($\text{J}_{3\text{tt}}\text{-K}_{1\text{v}}$) водоносных горизонтов по значениям изотопов кислорода и водорода отличаются от вод вышезалегающих горизонтов значительно более легкими величинами, однако они также ложатся на ГЛМВ, что говорит об их инфильтрационном генезисе. Наиболее изотопно легкие значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (от $-13,75$ до $-12,91$ ‰), $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ (от $-101,08$ до $-93,49$ ‰), фиксируемые для вод апт-нижнеальбского водоносного горизонта, вероятно, обусловлены либо большей долей зимних осадков в питании подземных вод горизонта, либо расположением области их питания на гипсометрически более высоких отметках рельефа.

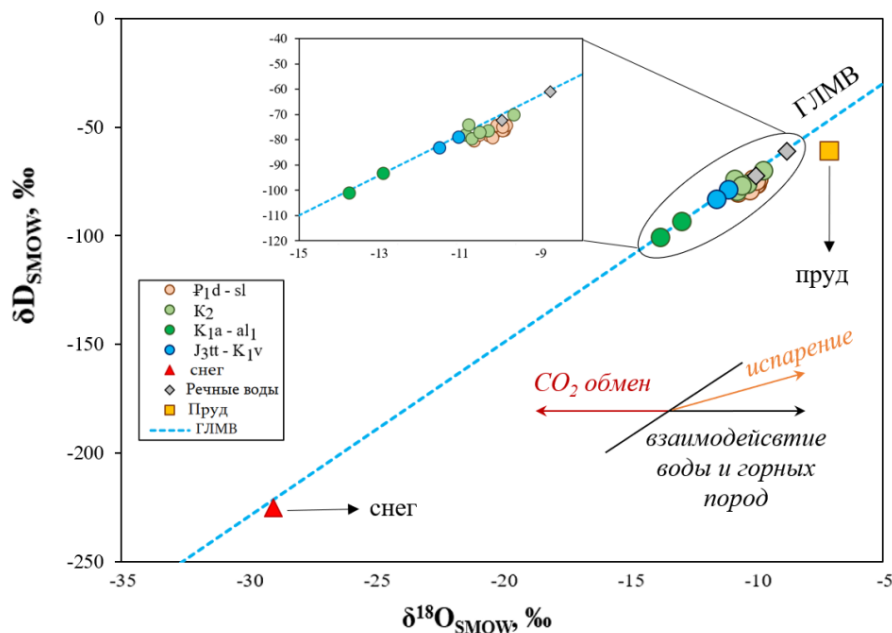


Рис. 4. Распределение стабильных изотопов водорода и кислорода в природных водах Эссентукского месторождения

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таким образом, водная фаза минеральных вод Эссентукского месторождения, очевидно, имеет метеорный генезис, а формирование ионно-солевого состава минеральных вод Эссентукского типа происходит в результате взаимодействия их с толщей водовмещающих карбонатно-терригенных пород. Схожий химический состав, а главное идентичные пропорции распределения главных компонентов в минеральных водах палеогенового и верхнемелового горизонтов указывают на единый генезис вод. Следовательно, все рассматриваемые минеральные воды изначально метеорные, а современный химический состав является результатом комплекса процессов, протекающих в системе «подземная вода – порода – газ – живое вещество». В процессе циркуляции исходной метеорных вод происходит их взаимодействие с водовмещающими породами и метаморфизация вод, при которой, в их химическом составе начинает увеличиваться содержание солей морского генезиса и преобладает натрий. Зона питания минеральных вод месторождения располагается в отрогах Кавказского хребта (на высоте 615-2100 абс. м), при этом зона питания вод, циркулирующих в апт-альбском горизонте, находится гипсометрически выше, чем зона питания вод из титон-валанжинского горизонта.

Полученные нами данные, находятся в соответствии с более ранними материалами исследования источников питания и условий формирования вод Эссентукского месторождения [1, 3, 4, 6, 7]. Следовательно, принадлежность к водам типа «Эссентуки-4» или «Эссентуки-17» зависит от пропорций смешения пресных подземных вод, поступающих со стороны южных областей питания, с минерализованными водами, движущимися с севера со стороны Нагутской флексуры.

В газовом составе минеральных вод Эссентукского месторождения преобладает (об.%) углекислый газ (его содержания часто доходят до 98), вторым по распространенности является азот (до 66), далее следует метан (до 29). В незначительном количестве присутствует кислород (13), аргон (1,86) и гелий (0,98).

Анализ состава газа и изотопный состав углерода углекислоты ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) и метана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$), а также углерода гидрокарбонат-иона ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) позволил рассмотреть источники газовой составляющей минеральных вод Эссентукского месторождения, которые выявили их смешанный генезис. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ минеральных вод Эссентукского месторождения варьируют в широком диапазоне от $-14,43$ до $+8,59$ ‰. Наиболее тяжелый углерод ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) относится к пробе воды из титон-валанжинского водоносного горизонта, что может указывать на поступление гидрокарбоната в воду за счет растворения карбонатных толщ. Наиболее легкий углерод $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ характерен для пробы воды из апт-нижнеальбского водоносного горизонта, что указывает на его биогенный источник. По значениям ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) для вод титон-валанжинского водоносного горизонта сложно выявить единый источник газовой составляющей, скорее всего, это смесь разных генетических типов углекислотного флюида (мантийного и метаморфогенного). Воды эльбурганского и сеноман-маастрихского водоносных горизонтов характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, близкими к значениям мантийной углекислоты. Более высокие значения, фиксируемые в ряде скважин, вероятно, свидетельствует о привносе углекислоты биогенного генезиса. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ меняются от $-66,41$ до $-59,20$ ‰ и близки к этим показателям для метана биогенного генезиса.

Изотопные характеристики $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ в сульфат-ионе позволили установить основные источники поступления серосодержащих компонентов в исследуемые минеральные воды. Выявлено, что сульфат-ион разных водоносных горизонтов имеет различный генезис и поступает в воду преимущественно при растворении сульфатов (или сульфидов) водовмещающих толщ. Основной источник растворенного сероводорода в минеральных водах представлен исходным сульфат-ионом, восстановленным до H_2S в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Таким образом, минеральные воды Эссентукского месторождения характеризуются латеральной и вертикальной зональностью. Гидрогеологические, гидрогеохимические, газогидрохимические условия постепенно изменяются в северо-восточном направлении с увеличением глубины залегания водоносных горизонтов в разрезе и с удалением от южной питающей границы в плане.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-77-00060 «Условия и механизмы формирования, современное состояние и перспективы использования минеральных вод курорта Эссентуки»).

Литература

1. Абрамов В. Ю., Вавичкин А. Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения [Текст] / В. Ю. Абрамов, А. Ю. Вавичкин // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 10. – С. 27–32.
2. Иванов В. В. Кавказские минеральные воды [Текст] / В. В. Иванов. – М.: 1-я типография Профиздата, 1972. – 157 с.
3. Лаврушин В. Ю., Лисенков А. Б., Айдаркожина А. С. Генезис Эссентукского месторождения углекислых вод (Северный Кавказ) [Текст] / В. Ю. Лаврушин, А. Б. Лисенков, А. С. Айдаркожина // Геохимия. – 2020. – № 65 (1). – С. 77–91.
4. Лаврушин В. Ю., Айдаркожина А. С., Покровский Б. Г. и др. Изотопный состав азота и углерода в газах углекислых вод Северного Кавказа [Текст] / В. Ю. Лаврушин, А. С. Айдаркожина, Б. Г. Покровский // Геохимия. – 2020. – Т. 65 (11). – С. 1115–1128.
5. Потапов Е. Г. Эволюция взглядов на генезис углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения [Текст] / Е. Г. Потапов // В сб.: Памяти А. Н. Воронова / Под ред. Е. П. Каюковой. СПб., – 2018. – С. 87–91.
6. Потапов Е. Г., Данилов С. Р. История изучения углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения [Текст] / Е. Г. Потапов, С. Р. Данилов // Курортная медицина. – 2012. – № 3. – С. 9–12.
7. Потапов Е. Г., Дубинина Е. О. Изотопный состав серы пород и подземных вод района КМВ [Текст] / Е. Г. Потапов, Е. О. Дубинина // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Мат-лы третьей Всеросс. научн. конф. с международным участием. Ответственные редакторы Л. В. Замана, С. Л. Шварцев. Улан-Удэ. – 2018. – С. 308–311.
8. Filimonova E., Lavrushin V., Kharitonova N. et al. Hydrogeology and hydrogeochemistry of mineral sparkling groundwater within Essentuki area (Caucasian mineral water region) [Text] / E. Filimonova, V. Lavrushin, N. Kharitonova // Environ. Earth Sci. – 2020. – Vol. 79. – P. 15.

ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ШУНГИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД (КАРЕЛИЯ)

Бородулина Г. С.¹, Токарев И. В.²

¹*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук,
Петрозаводск, Россия*

²*Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*

Научный и практический интерес к шунгитсодержащим породам Карелии не ослабевает с прошлого века [12, 14,15]. Докембрийские углеродсодержащие ($C_{орг}$ до 80 масс. %) породы в настоящее время используются в металлургии (в доменной выплавке литейных чугунов), в качестве сырья для синтеза металлического и карбида кремния. Для практического использования шунгитсодержащие породы требуют детального изучения в каждом конкретном случае из-за гетерогенности минерального состава и непостоянных физических свойств. И если о проблемах генезиса высокоуглеродистых пород или промышленном их использовании известно только специалистам, то о чудесных оздоровительных свойствах «карельского шунгита» и его водных настоев знают не только жители Карелии, но и далеко за ее пределами. Основные перспективы практического использования шунгитов связывают с решением экологических проблем, в том числе для очистки сточных и питьевых вод. И в научных статьях зачастую декларируются заявления о том, что шунгиты "...способны глубоко чистить воду от различных органических и некоторых неорганических веществ и активно внедряются в процесс подготовки питьевой воды" [6].

Цель нашей работы - показать результаты изучения химического состава природных вод на месторождениях шунгитов Онежской структуры и лабораторных исследований взаимодействия шунгитовых пород с водой, выполненных в Институте водных проблем Севера. Исследования природных вод на площадях Зажогинской и Максиковской залежи шунгитсодержащих пород проводятся с 1994 г., и до начала эксплуатации карьеров пробы подземной воды отбирались из разведочных скважин. С 2015 г. изучаются карьерные воды. Пробы воды в полевых условиях отбирались сифонным методом, герметично закупоривались. На месте отбора проб выполнялось определение pH, Eh, электропроводности. Пробы на железо фиксировались серной кислотой 4М, на микрокомпоненты – азотной кислотой ОСЧ. Пробы доставлялись в аналитический центр КарНЦ РАН в течение суток. Анализ химического состава растворов выполнен стандартными методами [1], микрокомпоненты – ICP/MS в Институте геологии КарНЦ РАН.

Шунгитсодержащие породы Карелии представлены осадочными и вулканогенно-осадочными породами, в которых содержится значительное количество органического углерода – до 80 масс. % [14, 15,12]. Наиболее широко шунгиты развиты в Онежской синклиной структуре. Основная масса органического углерода заключена в верхней подсвите заонежской свиты людикувийского надгоризонта палеопротерозоя Карелии возрастом 2100–1920 млн. лет. Разрез представлен базальтами в переслаивании с осадочными породами – песчаниками, алевролитами, аргиллитами, карбонатами, лиддитами. В осадочных породах проявлена неоднородная по интенсивности и морфологии сульфидная минерализация. Встречается пирит сингенетический (кристаллы, прослои, конкреции) и эпигенетический (порфиробласты и жилы). Для органического вещества шунгитов весьма характерны фрамбонды пирита – агрегаты микрокристаллов размером 1–10 мкм и менее. Это основная форма пиритизации черных сланцев, образующаяся в результате бактериальной сульфатредукции [8; 14].

Подземные воды формируются в региональной зоне экзогенной трещиноватости вулканогенно-осадочных пород, перекрытых четвертичными отложениями неоднородного состава в основном небольшой мощности. Трещиноватые породы характеризуются изменчивыми и, в основном, низкими фильтрационными свойствами. Воды кристаллических пород и рыхлых отложений гидравлически связаны. Основной приток вод в скважины происходит из верхней части разреза. Питаются подземные воды исключительно за счет инфильтрации атмосферных осадков. Подземные воды, как правило, безнапорные, лишь на локальных участках приобретают местный напор.

Известно, что водообмен является одним из основных факторов, определяющих химический тип подземных вод [17]. На кристаллических щитах тип подземной воды зависит от состава пород на начальных стадиях взаимодействия воды с породами и только при наличии хорошо растворимых образований, например, продуктов окисления сульфидов. В результате формируется сульфатный тип вод, наиболее широко распространенный в пределах Онежской структуры в отличие от преобладающих на территории Карелии пресных подземных вод $HCO_3-Ca-Mg$ ($Mg-Ca$) типа [3, 4]. Единственным существенным источником сульфатов в подземных водах кристаллического щита являются сульфиды, окисление которых является многоступенчатым биогеохимическим процессом, приводящим к появлению гидроокислов железа и серной кислоты. Скорость образования и характер вторичных продуктов окисления зависит от температуры, влажности и условий поступления кислорода к поверхности сульфида. Одним из важных факторов является морфология минерала. Наиболее реакционно активен фрамбондный пирит, и наличие такого пирита используется для оценки кислотообразующего потенциала угольных и рудных шахт [20]. Эффект наглядно проявляется и на месторождении шунгитов (рис. 1). Следует подчеркнуть, что несмотря на большое количество в Карелии проявлений и месторождений колчеданных формаций, в том числе и серноколчеданных, сульфатные подземные воды формируются только в пределах распространения шунгитсодержащих пород.

Сульфатные кальциево-магниевые и магниевые-кальциевые (иногда железисто-магниевые) подземные воды Онежской структуры в среднем отличаются более высокой, чем гидрокарбонатные, минерализацией (до 1 г/л), показателями pH в среднем менее 7, повышенными концентрациями железа, никеля, кобальта, мышьяка и других рудогенных элементов, концентрация сульфатов достигает 700 мг/л [4]. Концентрации микроэлементов в сульфатных подземных водах структуры варьируют в большом диапазоне, некоторые (Sr, V, Ba, Co, As) определяются в количествах более 1 мкг/л, а содержания Mn, Al, Zn, Ni превышают 100 мкг/л. Концентрации мышьяка (70 мкг/л), никеля (360 мкг/л), кобальта (50 мкг/л) в сульфатных подземных водах Онежской структуры являются максимальными среди исследованных подземных вод Карелии. При этом наблюдаются в целом невысокие, ниже фоновых, содержания V, Cu, Pb.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ



Рис. 1. Стоки на Максовском месторождении шунгитов

Наиболее ярким примером природных сульфатных вод являются железистые воды первого русского курорта "Марциальные воды", формирование которых связано с шунгитсодержащими породами Мунозерской синклинали Онежской структуры [5]. По сравнению с сульфатными водами, образующимися на активной стадии окисления сульфидов в открытых карьерах, Марциальные воды, вскрываемые неглубокими (8-10 м) четырьмя скважинами, оказываются менее минерализованными (в среднем 0,3-1 г/л), обладают околонейтральными $pH = 6,0-6,4$ при значительных содержаниях Fe^{2+} (15-100 мг/л). Бескислородная обстановка водоносного горизонта и повышенное содержание CO_2 (до 350 мг/л) способствуют удержанию железа в растворе. Месторождение минеральных вод «Марциальные воды» является уникальным природным объектом, так как высокое содержание железа при относительно невысокой общей минерализации воды и физиологически благоприятном химическом составе делает их бесценными питьевыми лечебными водами.

Марциальные воды как уникальный представитель группы железистых вод вошли в классификацию минеральных вод и В.В. Иванов [7] считал, что маломинерализованные сульфатные воды «составляют очень локальную и мало распространенную, но вместе с тем чрезвычайно характерную по своему генезису и химическому составу группу вод». Такие воды формируются на небольших глубинах, в зонах окисления пиритизированных пород под воздействием кислородсодержащих атмосферных вод. При разведке месторождения предположили, что значительная концентрация железа в воде объясняется не столько современным окислением пирита, «...как процессом выщелачивания древних продуктов окисления пирита из сланцев водой, циркулирующей в коренных породах в настоящее время» [9]. На возможность криогенного генезиса этих продуктов в период последнего оледенения и их накопления в области питания Марциальных вод при дефиците жидких осадков в холодном климате указывают палеорекострукции рассматриваемой территории и возраст подошвы торфяной залежи в области разгрузки - 9640 ± 150 лет [19]. В пользу такой модели свидетельствуют многочисленные наблюдения сульфатных кор выветривания по сульфидным рудам в зоне современного развития многолетнемерзлых горных пород [18].

И если химический состав подземных вод является результатом взаимодействия с различными вмещающими породами, оказывающими нейтрализующее действие на кислые растворы, которые образуются при окислении сульфидов в верхних кислородсодержащих частях разреза, то разрабатываемые шунгитовые карьеры в настоящее время отражают различные стадии окисления сульфидов: гидратацию, гидролиз, окисление, микробное действие и автокатализ. Начальную стадию процесса окисления можно наблюдать в районе действующего Максовского карьера, где поступающая подземная и атмосферная воды активно окисляют пирит в раздробленной массе отвалов, образуя сернокислотные стоки ($pH=3-4$, концентрация сульфатов достигает 0,9–1,4 г/л) (рис. 1). В застойных условиях обводненных участков карьера растворенное Fe^{2+} (концентрация до 70 мг/л) полностью гидролизует, образуя ярко окрашенный осадок гидроксидов и оксигидроксидов железа, pH повышается до 7. В обводненном Загогинском карьере, расположенном в 1 км северо-западнее, формируется вода сульфатного магниево-кальциевого состава с минерализацией 1,4 г/л, pH менее 3 и концентрацией $Fe^{3+} = 26$ мг/л. При такой величине pH Fe^{3+} не гидролизует и, являясь более мощным окислителем, чем кислород, обуславливает стадию автоокисления сульфида. Концентрация практически всех элементов здесь выше (кроме бария, стронция), чем в Максовском карьере, и содержание большинства из них превышает 1 мкг/л, а концентрация алюминия достигает 16 мг/л, цинка 11,6 мг/л, никеля 5,3 мг/л, марганца – 1,2 мг/л.

В экспериментах с шунгитами кислая сульфатная среда при контакте с кислородсодержащей водой формируется быстро – в течение первых часов-суток [2]. Методика экспериментов основана на проведении водных вытяжек из образцов шунгитсодержащих пород. В многочисленных вариантах опытов использованы породы различных месторождений, фракций, разной степени подготовки (исходные, промытые, обработанные азотной кислотой), опыты проведены в разных условиях (непроточные, проточные, с цеолитом – модель фильтра «Роса»). В качестве исходной использована дистиллированная, водопроводная, природная вода. Результаты исследований свидетельствуют, что независимо от состава породы и степени ее предварительной обработки, времени взаимодействия и режима проведения опытов, образуются кислые исключительно сульфатные, зачастую минерализованные растворы с высокими, превышающими ПДК для питьевых вод концентрациями многих элементов, в том числе тяжелых металлов. Результаты одного из опытов представлены на рисунке 2. Результаты наших экспериментов подтверждаются выводами исследований по использованию шунгита для очистки питьевой воды, в том числе фильтром "Роса", как неэффективным и даже вредном методе [10, 11].

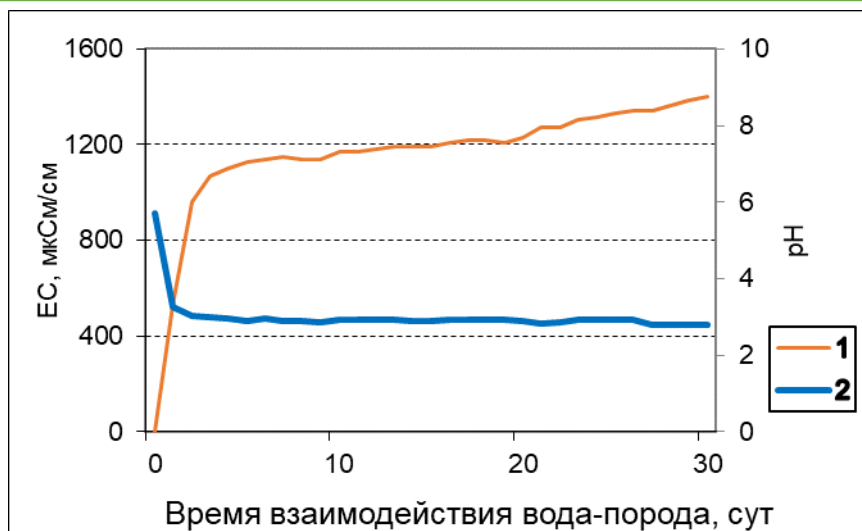


Рис. 2. Изменение электропроводности (1) и pH (2) воды в ходе серии последовательных вытяжек (1 сутки) дистиллированной водой шунгитов (Максовский карьер), фракция <1 мм, порода-вода 1:5

Исключительно сульфатный анионный состав кислых растворов, по-видимому, и определяет широко рекламируемые бактерицидные свойства шунгитов. В геохимических процессах образующаяся серная кислота активизирует выщелачивание минеральной матрицы. Моделирование процесса показало, что опытные растворы, образующиеся даже после длительного контакта воды с породой, не насыщены относительно большинства породообразующих минералов. Другими словами, на всех этапах происходит растворение практически всех минералов. Совместное использование шунгита и цеолита уменьшает кислотность воды, но изменяет ее химический состав, при этом цветность и концентрация металлов не уменьшаются. И предварительная обработка образцов шунгита азотной кислотой не приводит к желаемому эффекту.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что определяющую роль в формировании химического состава контактирующей воды играет минеральный состав шунгитов, зольность которых составляет 50 % и более. Редкая статья, посвященная шунгитам, не упомянет о сорбционных их свойствах и возможностях использования породы в водоподготовке питьевых и очистке сточных вод. Как известно, основным требованием к сорбентам является их слабое взаимодействие с молекулами воды, и это требование не выполняется. Особые свойства самого шунгитового вещества еще недостаточно изучены, а использование шунгитсодержащей породы в водоподготовке питьевой воды без дополнительной обработки, которая исключит нежелательные последствия влияния минеральной основы, нельзя считать обоснованным. Что касается сорбционных свойств шунгитов, в работе [13] отмечается, что исходная порода (шунгит - III, месторождение Зажогинское) представляет собой материал с практически неразвитой пористой структурой, удельной поверхностью 2 м²/г, низкой дисперсностью. Для повышения его адсорбционной способности необходимо модифицирование пористой структуры, включающее механическое и химическое активирование. Однако из-за сложной морфологии включения углерода в силикатную матрицу шунгита механические или флотационные методы практически не позволяют достигнуть обуглероживания материала. Не исключено, что практическое использование исходного шунгита в качестве сорбента при очистке сточных вод объясняется образованием в процессе окисления сульфидов оксигидратов железа, которые обладают широким спектром сорбции самых различных загрязнений и других примесей. – от биологических и химических до радиоактивных [16].

Литература

1. Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике: научно-методич. пособие / под ред. П. А. Лозовика, Н. А. Ефременко. СПб.: Нестор-История, – 2017. – 270 с.
2. Бородулина Г. С., Рыжаков А. В. О возможности использования шунгита для очистки водопроводной воды // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Сборник докладов. Апатиты, – 2008. – Ч.2. – С. 105 – 108.
3. Бородулина Г. С., Левичев М. А. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии // Горный журнал. – 2019. – № 3, – С. 71 – 75.
4. Бородулина Г. С., Светов С. А., Токарев И. В., Левичев М. А. Роль высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород в формировании состава подземных вод Онежской структуры // Тр. Карельского науч. центра РАН, – 2020. – № 9. – С. 72 – 87.
5. Бородулина Г. С., Токарев И. В., Левичев М. А. Первому русскому курорту – 300 лет. История изучения «Марциальных вод» // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2019. – № 4. – Т. 96. – С. 76 – 82.
6. Дейнес Ю. Е., Ковалевский В. В., Первунина А. В. и др. Шунгитовые породы Карелии: от геологических исследований к перспективам использования в инновационных технологиях // Тр. Карельского науч. центра РАН. – 2021. – № 7. – С. 72 – 88.
7. Иванов В. В., Невраев Г. А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра; 1964.
8. Кевлич В. И., Галдобина Л. П., Кукушкина П. И., Трошкова Р. А. О кристалломорфологии пирита в шунгитах месторождения Максово // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 8. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, – 2005. – С. 86 – 88.
9. Лебедев А. Н., Иванов В. В., Ренгартен Е. В., Славянов Н. Н., Вишневский С. А. Лечебные местности Карелии / Под ред. проф. М. Д. Тушинского, д-ра А. Н. Лебедева. Изд-во Наркомздрава АКССР, – 1935. – 188 с.
10. Лукашевич О. Д., Усова Н. Т. Изучение адсорбционных свойств шунгитовых фильтрующих материалов», ВОДА и ЭКОЛОГИЯ. – 2004. – №3, – С.10 – 17.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

11. Скоробогатов Г.А., Калинин А. И. Осторожно! Водопроводная вода! Изд-во С.-Петербургского ун-та, – 2003. – 156 с.
12. Онежская палеопротерозойская структура / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск. КарНЦ РАН, – 2011. – 431 с
13. Петухова Г. А., Кулькова Т. А. Перспективы применения шунгита как сорбента формальдегида в композитных материалах // Сорбционные и хроматографические процессы, – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 100 – 110.
14. Филиппов М. М., Дейнес Ю. Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, – 2018. – 261 с.
15. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, – 2002. – С. 277.
16. Фролова С. И., Козлова Г. А. , Ходяшев Н. Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // Вестник Пермского университета, – 2011. – № 2 (2). – С. 60 – 88.
17. Алексеев В. А., Дутова Е. М., Кондратьева И. А., Копылова Ю. Г., Лепокурова О. Е., Рыженко Б. Н., Шварцев С. Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 2. Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: Изд-во СО РАН, – 2007. — 389 с.
18. Юргенсон Г. А. Криоминералогенез в техногенных массивах // Минералогия техногенеза. Миасс: ИМин УРО РАН, – 2009. – С. 61 – 75.
19. Borodulina G., Tokarev I., Levichev M., Yakovlev E., Kamensky I., Skiba V. Paleoenvironmental reconstruction for mineral groundwater area Marcial Waters (Lake Onega catchment) // Limnology & Freshwater biology, – 2020. – № 1. – P.11 – 12.
20. Lottermoser B. G. Environmental Indicators in Metal Mining. Springer International Publishing, – 2017. – 413 p.

РАДИОАКТИВНЫЕ (ТН, U) ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНОВ АКТИВНОЙ ГЕОФАГИИ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Ветошкина А.В.^{1,2,3}, Паничев А.М.³, Вах Е.А.^{2,4}

¹Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

³Тихоокеанский институт Географии, г. Владивосток, Россия

⁴Тихоокеанский Океанологический Институт, г. Владивосток, Россия

Проведенные ранее исследования на территории Приморского края в водных источниках, приуроченных к местам проявления повышенной литофагиальной активности, показали сложную картину в балансе распределения урана-тория [1]. Была выявлена высокая корреляционная связь между малорастворимым торием и суммой РЗЭ, также была отмечена положительная корреляция растворенного органического углерода (РОУ), Th/U и суммы РЗЭ. Баланс урана-тория, взаимосвязь их с РЗЭ являются важными индикаторами, используемыми для геохимических построений, что определяет актуальность получения таких данных в различных геохимических обстановках. Настоящая работа является продолжением масштабных геолого-биогеохимических работ, посвященных исследованию эндемичных, аномальных по редкоземельной минерализации мест с проявлением литофагиальной активности диких животных на кудурах [2]. Исследованные водные объекты находятся в районах распространения кудуров. При этом предполагается, что литофагиальная активность в значительной мере обуславливается высоким содержанием РЗЭ в природных средах данных районов.

Материалы для исследований были получены в рамках полевых работ в июле и августе 2021 г. в двух районах на территории республики Алтай. Один район охватывает береговую зону в южной части озера Телецкого (далее Телецкий или Т-район), второй район охватывает долину р. Чулышман от окрестностей пос. Язула до р. Шавла (далее Язулинский или Y-район) (рис. 1). Всего в обоих районах было отобрано гидрохимических проб 51 шт. Химические анализы водных проб выполнялись в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (АЦ ДВГИ ДВО РАН) в г. Владивостоке методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США), атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр iCAP 7600 Duo) и ионной хроматографии (ионный жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu, Япония). Растворенный органический углерод определялся в лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН методом термокаталитического окисления (анализатор TOCVCN, Shimadzu, Япония). Общая минерализация воды (Σn) определялась как сумма вкладов макрокомпонентов: $\Sigma n = [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Si^{4+}] + [SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$.

Для интерпретации и анализа данных проводился стандартный анализ среднестатистических параметров с использованием программы Excel, SigmaPlot 12.0. Для построения диаграммы Пайпера использовалась программа AquaChem 5.1. Для выявления индикаторных показателей использовались соотношения элементов: Th/U, LREE/HREE, а также сумма РЗЭ (La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu+Gd+ Dy+Ho+Tb+Er+Yb+Lu).

Аналитические данные свидетельствуют о том, что все воды, отобранные в исследованных районах, ультрапресные и пресные с минерализацией до 0,5 г/л. Лишь только воды из руч. Байдыш в Язулинском районе и родника в том же районе относятся к водам с относительно повышенной минерализацией – 0,5-0,7 г/л. Показатели рН вод Телецкого района колеблются от 5,64 до 7,76 (в среднем – 6,67), Язулинского – от 6,25 до 8,20 (7,50). По составу основных макроионов в подавляющем большинстве воды гидрокарбонатно-кальциевые, лишь отдельные пробы с существенной долей сульфат-иона (рис. 2).

По Телецкому району концентрация в пробах HCO_3^- колеблется от 2.1 до 206.9 мг/л, среднее значение – 68.25. Среднее для SO_4^{2-} – 6.35 (1.14 – 30.6). Среднее содержание Cl-иона – 0.57 мг/л при колебании значений от менее 0.1 до 3.86. Среднее содержание NO_3^- – 2.44 мг/л (0.1–13.80). Концентрации ионов F и NO_2^- ниже 0.1 (предел обнаружения). Содержание Ca в среднем – 17.75 мг/л (2.87–52.3). Среднее содержание Na – 2.29 мг/л (0.81–8.15). Магния в водах в среднем – 2.87 мг/л (0.44–7.32). Содержание калия колеблется от 0.21 до 5.44 (среднее – 1.91). Содержание растворенного органического углерода колеблется от 0.1 до 20.7 при среднем – 3.72 мг/л.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

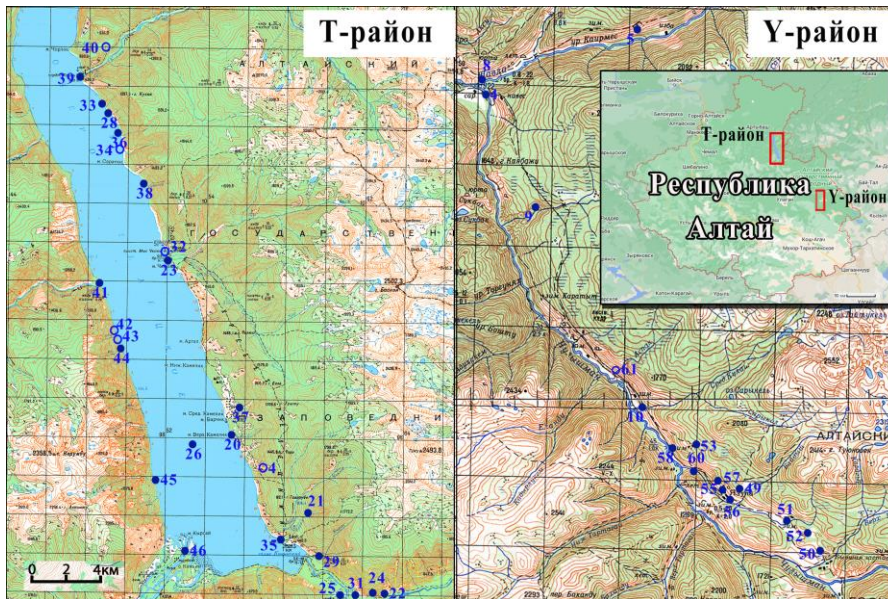


Рис. 1. Местоположение районов исследования и точек отбора водных проб

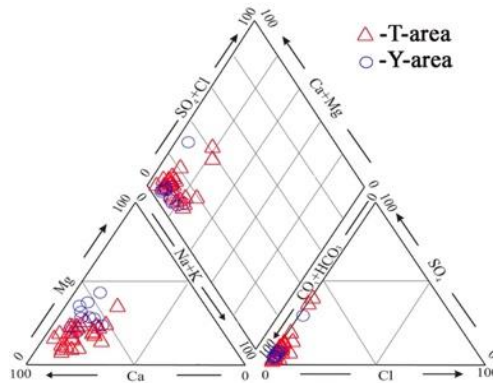


Рис. 2. Макрокомпонентный состав поверхностных и источниковых вод, отобранных в Телецком (Т) и Язулинском (Y) районах

По содержанию большинства микроэлементов (в мкг/л) рассматриваемые воды отличаются существенными колебаниями (в пределах одного порядка) только по Al (от 3.738 до 580.609 при среднем 53.228), Sr (8.374–180.768/52.138), Mo (0.123–8.32/1.853), U (0.071–6.498/1.174) и всех элементов группы REE. По остальным элементам размах колебаний менее порядка. Средние содержания остальных микроэлементов такие: Li – 1.801; Be – 0.015; B – 16.020; P – 8.180; Sc – 0.086; Ti – 0.874; V – 0.548; Cr – 0.751; Mn – 0.878; Fe – 50.004; Co – 0.066; Ni – 0.422; Cu – 1.980; Zn – 2.233; Ga – 0.014; Ge – 0.027; As – 0.854; Se – 0.217; Rb – 1.218; Zr – 0.163; Nb – 0.003; Ag – 0.009; Cd – 0.005; Sn – 0.009; Sb – 0.095; Cs – 0.061; Ba – 12.847; Hf – 0.004; Ta – 0.0005; W – 0.033; Tl – 0.003; Pb – 2.764; Bi – 0.001; Th – 0.063.

Суммарная концентрация растворенных форм REE изменяется (с учетом Sc и Y) от 0.11 до 13.0 мкг/л. При этом во всех пробах отмечается преобладание суммы легких лантаноидов над тяжелыми с разбросом сумм LREE от 63 до 87 %.

Содержание урана в природных водах Телецкого района изменяется от 0.07 до 6.5 мкг/л, при его среднем содержании 1.17 мкг/л.

Содержание тория колеблется от 0,002 до 0,71 мкг/л, средняя концентрация составляет 0,06 мкг/л. Th/U изменяется от 0.0004 достигая максимального значения 2.3, в среднем составляет 0.19. Изменение концентрации тория в воде весьма высоко коррелирует (коэффициент корреляции Пирсона 0.89) с распределением редкоземельных элементов в воде. Также весьма высокие значения коэффициента корреляции отмечаются для тория и растворенного органического углерода $r = 0,91$. Кроме того, растворенный органический углерод высоко коррелирует с общим содержанием редких земель в воде $r = 0,87$. Весьма высокая корреляция между содержанием в водах тория и количеством редкоземельных элементов обуславливается геохимическим сродством этих элементов [3]. Растворенный органический углерод играет важную роль при фракционировании РЗЭ [4]. По положительной корреляции РОУ, Th/U и суммы РЗЭ в пробах, максимально обогащенных РЗЭ, можно предположить, что торий и РЗЭ связаны высокомолекулярными фульвокислотными соединениями [4, 5].

По Язулинскому району среднее значение по HCO_3^- – 143.5 мг/л (17.1–282.5); по сульфат-иону – 11.3 (1.31–60.7); по хлор-иону – 0.59 (0.15–1.40); по NO_3^- – 1.08 мг/л (0.13–4.52). Концентрации ионов F и NO_2 также ниже 0.1 (предел обнаружения). В составе главных катионов также преобладает Ca со средним показателем – 31.46 мг/л (3.65–49.6). Среднее содержание Na – 6.03 (1.43–12.4), магния – 11.2 мг/л (1.0–27.9). Содержание калия колеблется от 0.55 до 2.13 (среднее – 1.54). Содержание растворенного органического углерода колеблется от 0.1 до 5.1 при среднем – 2.85 мг/л.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В составе микроэлементов существенные колебания (в пределах одного порядка) выявлены у Sr (от 12.850 до 419,507 мкг/л при среднем –132,020 мкг/л), Mn (0.079–5.288/0.637), Th (0.0010–0.057/0.011), U (0.046–11,354/2.071) Cs (0.001-0.587/0.069); и у всех элементов группы REE. По остальным элементам колебания не значительны. Средние их содержания такие: Li –3.034; Be – 0.003; B –19,886; P – 7,066; Ti – 0.489; V – 0.646; Cr – 0.698; Mn – 0.637; Fe – 10.989 Co – 0.048; Ni – 0,525; Cu – 1.282; Zn – 2.046; Ga – 0.008; Ge – 0.010; As – 0.858; Se – 0.128; Rb – 0.585; Zr – 0.109; Nb – 0.002; Ag – 0.008; Cd – 0.005; Sn – 0.012; Sb – 0.117; Ba –20,055; Hf – 0.003; Ta – 0.0004; W – 0.099; Tl – 0.0012; Pb – 1,736; Bi – 0.001.

Суммарная концентрация растворенных форм REE изменяется (с учетом Sc и Y) от 0.11 до 2.21 мкг/л. Во всех пробах также отмечается преобладание легких лантаноидов над тяжелыми с разбросом сумм LREE от 62 до 82 %.

Содержание урана в природных водах Язулинского района изменяется от 0.05 до 11.35 мкг/л, при его среднем содержании 2.07 мкг/л (табл.).

Содержание тория колеблется от 0,0003 до 0,057 мкг/л, средняя концентрация составляет 0,011 мкг/л. Th/U изменяется от 0,00002 достигая максимального значения 0,68, в среднем составляет 0,08. Изменение концентрации тория в воде весьма высоко коррелирует (коэффициент корреляции Пирсона 0,95) с распределением редкоземельных элементов в воде. В отличие от проб воды Телецкого района в водах Язулинского района корреляцию между растворенным органическим углеродом и суммой РЗЭ в воде, а также между содержанием тория и растворенным органическим углеродом можно охарактеризовать как умеренную – коэффициенты Пирсона 0,47 и 0,40 соответственно.

Таблица

Содержание урана, тория, редкоземельных элементов и растворенного органического углерода в природных водах исследованных районов

| Район | pH | Параметры | Минерализация, мг/л | Сумма REE+Sc+Y, мкг/л | Th, мкг/л | U, мкг/л | Th/U | POУ, мг/л |
|------------------|---------|------------|---------------------|-----------------------|-----------|----------|---------|-----------|
| Телецкий район | 5,6-6,7 | минимум | 13,1 | 0,112 | 0,002 | 0,071 | 0,0004 | 0,7 |
| | | максимум | 519,95 | 12,98 | 0,713 | 6,49 | 2,31 | 20,7 |
| | | среднее | 170,4 | 1,63 | 0,063 | 1,17 | 0,19 | 3,7 |
| | | медиана | 151,34 | 0,41 | 0,015 | 0,48 | 0,48 | 2,2 |
| | | число проб | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| Язулинский район | 6,2-8,2 | минимум | 7,31 | 0,09 | 0,0003 | 0,046 | 0,00003 | 0,9 |
| | | максимум | 672,7 | 2,21 | 0,057 | 11,35 | 0,685 | 5,1 |
| | | среднее | 211,01 | 0,397 | 0,011 | 2,07 | 0,08 | 3,1 |
| | | медиана | 96,5 | 0,27 | 0,007 | 0,443 | 0,01 | 3,3 |
| | | число проб | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |

Из таблицы 1 мы видим, что содержание урана в водах исследованных районов выше среднего показателя для речных вод – 0,4-0,5 мкг/л [7, 3]. Концентрации тория в природных водах исследованных районов напротив ниже среднего - 0,1 мкг/л [6].

Распределение соотношения радиоактивных и суммы РЗЭ (рис. 3) показало их однородное расположение в системе «Th-U- ΣРЗЭ». Исследованные воды имеют РЗЭ-U специализацию и обедненность Th.

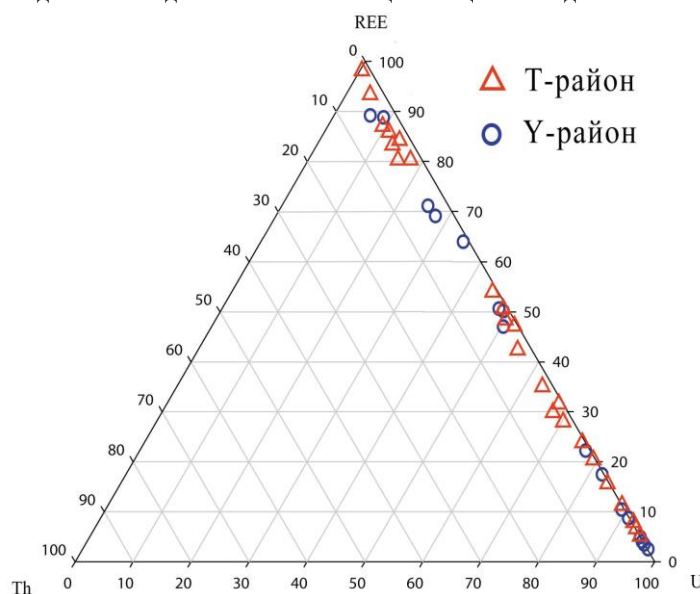


Рис. 3. Тройная диаграмма соотношения содержаний Th, U и суммы РЗЭ в природных водах исследованных районов

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Были изучены содержания радиоактивных (Th, U) и РЗЭ в природных водах, приуроченных к двум районам развития кудуров на территории Республики Алтай, один из них в береговой зоне южной части Телецкого озера, второй в долине р. Чулышман в окрестности пос. Язула.

Проведенный анализ распространенности Th, U и РЗЭ в природных водах исследованных районов показал достаточно узкую редкоземельно-урановую специализацию природных вод. В водах Телецкого района прослеживается высокая корреляционная связь между содержанием РЗЭ, торием и РОУ. Для вод Язулинского района отмечена положительная высокая связь между РЗЭ и торием. Высокий коэффициент корреляции малорастворимого тория и редкоземельных элементов в обогащенных углеродом пресных водах вероятно свидетельствует о миграции преимущественно в составе коллоидов.

Это определяется, видимо, как миграционными особенностями элементов в условиях гипергенеза, так и процессами перераспределения тория и урана в воде и донных отложениях за счет взмучивания тонких минеральных фракций. Отмеченная положительная корреляция между РОУ, Th/U и суммы РЗЭ, связываемая нами с наличием коллоидов в изученных пробах требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-67-47005.

Литература

1. Радиоактивные (Th, U) и редкоземельные элементы в природных водах центрального Сихотэ-Алиня (Приморский край) / А.В. Ветошкина, И.Ю. Чекрыжов, А.М. Паничев, Е.А. Вах, Н.В. Барановская, Т.Н. Луценко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 45-56 <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3408>
2. Panichev A.M., Golokhvast K.S., Gulkov A.N., Chekryzhov I.Yu. Geophagy and geology of mineral licks (kudurs): a review of russian publications // *Environmental Geochemistry and Health*. № 1. 2013. P.133-152.
3. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 6. Редкие f-элементы.– М.: Экология, 1997.– 607 с.
4. Формы миграции радионуклидов (U и Th) в природных водах в различных геохимических условиях на основе расчетных и экспериментальных данных / А. С. Торопов, Е. А. Солдатова, Л. П. Рихванов // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*, 2020. – Т. 331 (12). – С. 7–21.
5. Чудаев О. В., Харитонов Н. А., Челноков Г. А., Брагин И. В., Калитина Е. Г. Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в водах Дальнего Востока России в условиях природных и антропогенных аномалий. - Владивосток: Дальнаука, 2017. – 152 с.
6. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы – М.: Наука, 1991. - 243 с.
7. Копылова Ю.Г., Гусева Н. В., Аракчаа К. Д., Хващевская А. А., Мазурова И. С., Аюнова О. Д., Ойдуп Ч. К., Рычкова К. М. Уран и торий в природных водах юго-востока Алтае-Саянской области // *Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*, г. Томск, 2016. – С. 339-345.

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ Гостева И.А., Хващевская А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Как известно, освоение и эксплуатация нефтяных месторождений оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Одним из источников загрязнения почв, грунтовых вод и водоёмов токсичными веществами, содержащими нефть и нефтепродукты, на указанных территориях являются пластовая и подтоварная вода [1]. Пластовые воды, получаемые при добыче нефти и газов и подтоварные воды из резервуарных парков, относятся к категории производственных сточных вод [7]. При обращении с последними актуальна оценка их токсичности, т.к. при попадании отходов в водоемы они будут негативно влиять на жизнедеятельность гидробионтов и по трофической цепочке на живые организмы водоемов и водотоков, что приведет к деградации последних.

Интегральным методом мониторинга экологического состояния окружающей среды и водной, в частности, наряду с химическим анализом, является метод биотестирования, определяющий токсичность вод и степень опасности токсиканта для живых организмов, населяющих водный объект. Он позволяет с помощью гидробионтов (биосенсоров, инфузорий, одноклеточных водорослей, низших ракообразных, моллюсков, рыб) не только определить токсичность природных и сточных вод, но и оценить последствия негативного влияния источника воздействия, в данном случае нефтяных месторождений, на биогеоценоз водоёмов, расположенных на их территории.

Цель настоящих исследований - определение токсичности вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области. В данное время на территории Новосибирской области в разработке находятся три нефтяных месторождения: Верх-Тарское, Восточно-Тарское и Малоичское. На Верх-Тарском и Восточно-Тарском месторождениях эксплуатируются залежи горизонта Ю₁ верхнеюрского возраста, а на Малоичском внутрипалеозойская залежь [5].

В основу работы положены данные по исследованию токсичности подтоварных (ПВ) и артезианских вод (АВ) Верх-Тарского и Малоичского месторождений и сеноманской воды (СВ) Восточно-Тарского месторождения. Подтоварные воды всех месторождений по минерализации являются солеными до 28 г/дм³ или слабыми рассолами с минерализацией до 52 г/дм³, по величине рН преимущественно слабокислыми либо нейтральными. Все пробы характеризуются высоким содержанием железа от 3 до 70 мг/дм³. Артезианские воды пресные с минерализацией 822-1249 мг/дм³, нейтральные и также со значительным количеством железа от 0,79 до 3,97 мг/дм³ (табл. 1).

В Документах по стандартизации (ОECD, ISO, СГС и др.) имеются рекомендации по использованию для определения острой токсичности не менее двух видов тест - организмов, которые являются представителями разных уровней трофической сети [6, 8]. В этой связи определение токсичности исследуемых вод нефтяных месторождений Новосибирской области проводилось с помощью тест-организмов одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* и равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица 1

Некоторые химические показатели подтоварной и артезианской воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения и сеноманской воды Восточно-Тарского месторождения

| Номер пробы (тип вод) | рН, ед. рН | Железо общее, мг/дм ³ | Минерализация, мг/дм ³ |
|--|------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 (подтоварная вода/ЦПС, на насосе) | 6,71 | 23 | 35810 |
| 2 (подтоварная вода/скважина, на БРВ) | 6,78 | 70 | 27790 |
| 3 (артезианская вода/скважина) | 7,43 | 3,97 | 1249 |
| 4 (сеноман/скв.1В) | 6,89 | 2,7 | 18938 |
| 5 (подтоварная вода/скважина, на водоводе) | 6,01 | 11 | 52450 |
| 6 (подтоварная вода/УПН, на насосе) | 6,00 | 11 | 52104 |
| 7 (артезианская вода/скважина) | 7,08 | 0,79 | 822 |

Примечание: ЦПС – центральный пункт сбора; БРВ – блок распределения воды; УПН – установка подготовки нефти.

Изучение токсичности вод месторождений с одноклеточной водорослью проводилось при разведении образцов в ряд кратный трем (в 3, 9, 27 и 81 раз). Согласно стандартной методике определения токсичности [2] критерием токсичности для этого тест - организма является изменение скорости роста биомассы (оптической плотности клеток водоросли): снижение на 20 % и более (ингибирование роста) или увеличение на 30 % и более (стимуляция роста) в опытной среде по сравнению с контрольной с последующим расчетом индекса токсичности.

Токсичность вод с помощью инфузорий *Paramecium caudatum* исследовали по их хемотоксической реакции. Критерием токсического действия является значимое различие в числе клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы в пробе, не содержащей токсических веществ (контроль), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в анализируемой пробе (опыт). Количественная оценка параметра тест-реакции, характеризующего токсическое действие, производится путем расчета соотношения числа клеток инфузорий, наблюдаемых в контрольной и анализируемой пробах, и выражается в виде безразмерной величины - индекса токсичности (Т). По величине индекса токсичности анализируемые пробы классифицируются по степени их токсичности на 3 группы: I - допустимая степень токсичности ($0,00 < T < 0,40$); II - умеренная степень токсичности ($0,40 < T < 0,70$); III - высокая степень токсичности ($T > 0,70$) [3].

Результаты экспериментальных исследований по определению токсичности вод нефтяных месторождений Новосибирской области отражены в таблице 2. Из представленных данных нетрудно видеть, что реакция обеих тест - организмов согласуема и взаимно подтверждает степень токсичности исследуемых вод. Так подтоварная вода всех месторождений во всех пунктах наблюдения является токсичной в высокой степени с индексом токсичности от 88 до 96 % по реакции *Paramecium caudatum* и от 39 до 99 % по реакции *Chlorella vulgaris*. Сеноманские воды Восточно-Тарского месторождения имеют высокую степень токсичности по хемотоксической реакции инфузорий и гипертоксичную по реакции водорослей, а артезианские воды двух месторождений слаботоксичные с допустимой степенью.

Для установления границы снижения токсичности вод рассмотрена динамика зависимости индекса токсичности вод по реакции *Chlorella vulgaris* от величины разбавления исследуемых образцов (рис. 1). Полученные данные показали, что вероятность снижения токсичности у большинства исследованных типов вод достигается только после их 9 кратного разбавления. Дальнейшее разбавление образцов соответственно снижает общий уровень токсичности всех типов исследуемых вод.

Таблица 2

Токсикологические характеристики вод нефтяных месторождений Новосибирской области по реакции одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* и равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*.

| Тип вод / место отбора пробы (номер пробы) | <i>Chlorella vulgaris</i> | | | <i>Paramecium caudatum</i> | |
|--|---------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| | Индекс токсичности, % | Кратность безопасного разведения | Токсичность вод [2] | Индекс токсичности, % | Степень токсичности |
| Верх-Тарское месторождение | | | | | |
| ПВ/ЦПС, на насосе (1) | 71,2±2,7 | 9 | Токсичная | 95,6±1,5 | Высокая |
| ПВ/ скважина на БРВ(2) | 39,1±2,2 | 26 | Токсичная | 95,1±1,7 | Высокая |
| АВ/скважина (3) | 86,7±2,3 | 5 | Слаботоксичная | 19,8±3,1 | Допустимая |
| Восточно-Тарское месторождение | | | | | |
| СВ/скважина, покур (4) | 92,9±0,6 | 83 | Гипертоксичная | 94,0±1,9 | Высокая |
| Малоичское месторождение | | | | | |
| ПВ/скважина, на водоводе(5) | 87,9±1,9 | 5 | Среднетоксичная | 97,8±0,2 | Высокая |
| ПВ/УПН, на насосе (6) | 99,2±0,7 | 20 | Токсичная | 87,6±1,7 | Высокая |
| АВ/скважина (7) | 51,6±1,8 | 3 | Слаботоксичная | 0,5±0,08 | Допустимая |

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

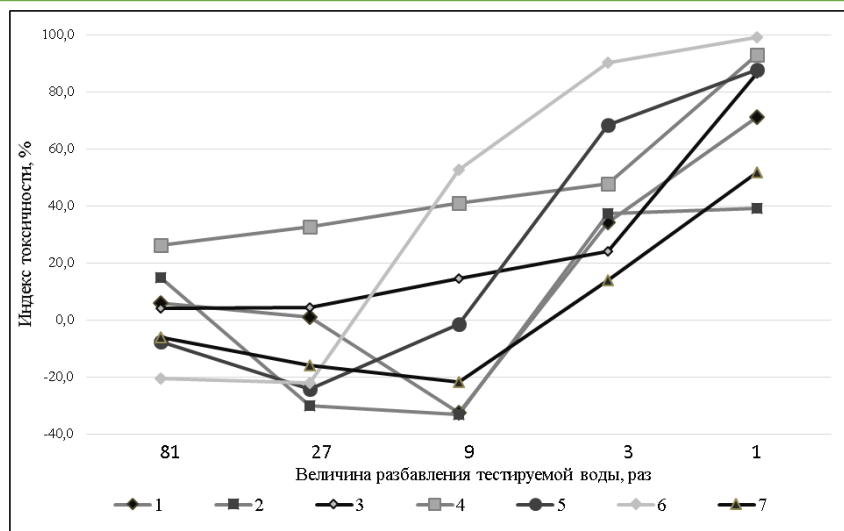


Рис. 1. Зависимость индекса токсичности вод нефтяных месторождений Новосибирской области от величины их разбавления по изменению оптической плотности одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 - типы воды)

Из рисунка 1 видно, что наиболее токсичной пробой по изменению оптической плотности тест-культуры *Chlorella vulgaris* являются сеноманские воды Восточно-Тарского месторождения (проба 4). Это следует из того, что при всех кратностях разбавления воды остаются токсичными, т.к. превышен критерий токсичности (20 %).

Динамика изменения индекса токсичности исследуемых вод от разбавления подтоварной воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения (1, 2 и 5 пробы) примерно одинакова. При разбавлении в 9, 27 и 81 раз оптическая плотность хлореллы либо достоверно не отличается от контрольных значений, либо наблюдается стимуляция роста водоросли в пределах, незначительно превышающих критерий токсичности. В исходной пробе и при разбавлении в 3 раза наблюдается ингибирование роста клеток *Chlorella vulgaris* по сравнению с контролем и индекс токсичности превышает 20 % критерий.

Исходная подтоварная вода Малоичского нефтяного месторождения (проба 6) и при ее разбавлении в 3 и 9 раз имеет превышение критерия токсичности на 79 %, 70 % и 33 % соответственно (рис. 1). При разбавлении этой воды в 27 и 81 раз рост водоросли хлореллы стимулируется несущественно.

Пробы 3 и 7 артезианской воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения по степени токсичности являются слаботоксичными (табл. 1), через 22 часа тестирования индекс токсичности данных проб превышает 20 % критерий только в исходной пробе без разведения.

Важно отметить поведение клеток хлореллы при проведении исследований. В пробах подтоварных вод Верх-Тарского и Малоичского месторождения и сеноманской воды Восточно - Тарского месторождения клетки водоросли *Chlorella vulgaris* как без разбавления, так и при разбавлении культуры в 3 раза оседают на дно в виде хлопьевидного осадка. При перемешивании хлорелла не распределяется равномерно по объему, как это наблюдается в контрольных пробах, а находится в растворе в виде маленьких крупинок, которые достаточно быстро оседают на дно флакона.

Наиболее интересная картина в поведении культуры отмечена для вод с УПН (проба 6). Так при разведении пробы в 9 раз хлорелла находится на дне флакона в виде незначительного хлопьевидного осадка, а при разведении в 3 раза клетки хлореллы «слипаются» и образуют небольшие конгломераты. В то же время в исходной пробе хлорелла выпадает в осадок желтого цвета, вероятно взаимодействуя с присутствующим в воде железом. Согласно данным химического анализа содержание железа в этом образце составляет 11 мг/л. Наблюдаемая ситуация говорит о том, что с разбавлением вод среда для существования хлореллы становится более приемлемой.

Как известно, хлорелла является первичным звеном пищевой цепи гидробионтов (хлорелла – низшие ракообразные – рыбы) и любые изменения её плотности и биомассы влияют на трофическую цепь в целом. Поэтому в случае попадания большого количества подтоварной или сеноманской воды из нефтяных скважин в водоёмы, часть клеток хлореллы может погибать, а часть осаждаться на дно в виде хлопьев или конгломератов и, соответственно, могут быть не доступными в качестве пищи для других представителей планктона, в частности для низших ракообразных (дафний, цериодафний, циклопов и др.). Это, в свою очередь, может привести к нарушению всей пищевой пирамиды водной экосистемы.

Изучение токсичности вод исследуемых месторождений по хемотаксической реакции инфузорий *Paramecium caudatum* проводили в исходных пробах (без разбавления) согласно методике [6]. Для артезианской воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения степень токсичности оценивалась как допустимая, а индекс токсичности не превышал 40 % (табл. 1). В пробах подтоварной воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения и сеноманской воды Восточно-Тарского месторождения отмечалось практически 100 % подавление хемотаксической реакции инфузорий за 30 минут проведения эксперимента (рис. 2).

Визуальное наблюдение за поведением инфузорий в кювете во время биотестирования показало, что в первые минуты добавления исследуемой пробы подтоварной и сеноманской вод к суспензии *Paramecium caudatum* животные устремляются вверх, что является их обычной поведенческой реакцией при исследовании вод, но через некоторое время наблюдается практически 100 % гибель инфузорий.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

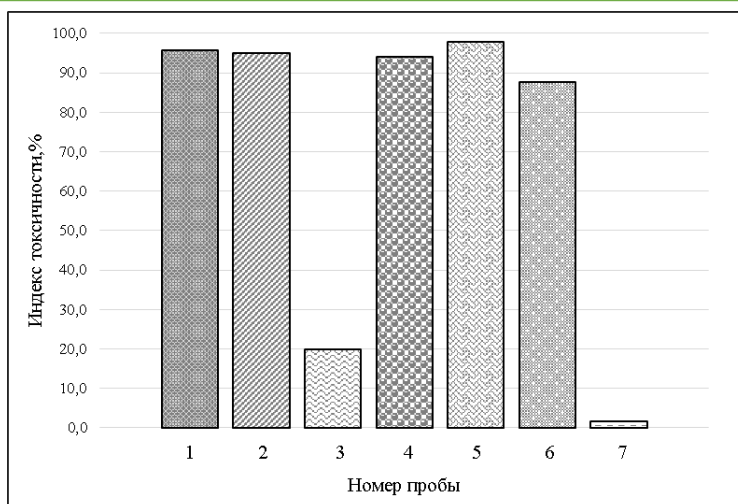


Рис. 2. Индекс токсичности подтоварной и артезианской воды Верх-Тарского и Малоичского месторождения и сеноманской воды Восточно-Тарского месторождения по хемотоксической реакции инфузорий *Paramecium caudatum*

Парамеции являются вторым звеном в пищевой цепи гидробионтов в пресноводных водоёмах (сапрофиты – инфузории – рыбы). Они питаются сапрофитными бактериями и сами являются кормом для мальков рыб. Показанный в экспериментах высокий процент гибели инфузорий при воздействии подтоварной и сеноманской воды может стать причиной загрязнения водоёмов не только химическими веществами, содержащимися в них, но и сапрофитными бактериями. Как известно, микробное население воды играет важную роль при минерализации органического вещества в водоёме и в значительной степени определяет качество воды в нём [7]. Водоёмы, с содержанием более 1000 клеток сапрофитов в 1 мл воды оцениваются как загрязнённые [8]. Кроме того, высокая смертность парамеций возможно приведёт к гибели мальков рыб, обитающих в данном водоёме.

Подтоварная и сеноманская воды, согласно литературным данным, отличаются высокой минерализацией [1, 10]. Их воздействие на окружающую среду зависит от веществ, входящих в состав, и может быть обусловлено токсичностью природных углеводородов и высоким содержанием солей. Этот факт следует учитывать при оценке токсичности высокоминерализованных вод.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воды исследованных нефтяных месторождений Новосибирской области являются токсичными по реакции двух тест-культур одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* и равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* и могут считаться губительными для пресноводных гидробионтов. Отмеченная в экспериментах токсичность проб подтоварной воды Верх-Тарского и Малоичского месторождений и сеноманской воды Восточно-Тарского месторождения может быть связана с их высокой минерализацией и слабкокислой реакцией среды, а также с высоким содержанием нефти и нефтепродуктов.

Литература

1. Мещурова Т.А., Ходяшев М.Б. К вопросу о пластовой и подтоварной воде // Экология урбанизированных территорий, 2018. – № 4. – С. 68-73.
2. Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов производства и потребления по изменению оптической плотности культуры водорослей хлорелла (*Chlorella Vulgaris* Beijer): ПНД Ф Т 14.1:2:4.10-2004, Т 16.1:2.3:3.7-2004. – Москва, 2004 г. (Издание 2012 г.). – 45 с.
3. Методика определения токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс – методом с применением прибора серии «Биотестер»: ПНД Ф Т 16.2:2.2-98. – СПб.: ООО «Спектр-М», 2015. – 22 с.
4. Микробиология воды: учебное пособие [Текст]: учеб. Пособие / Томский политехнический университет (ТПУ); сост.- Н.Г. Наливайко. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 139 с.
5. Особенности микробиологического состава природных вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области [Текст] / Н.Г. наливайко, И.А. Гостева, Д.А. Новиков, А.В. Черных, А.А. Хвощевская, С.А. Павлова // Серийное издание: Интерэкспо ГЕО-Сибирь – «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология»: Материалы XVII международной научной конференции (г. Новосибирск, 19-21 мая 2021 г.) Издатель: ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск. 2021. – Выпуск: 1, Т. 2. – С. 137-148.
6. OECD (2000) Draft guidance document on aquatic toxicity testing of difficult substances and mixtures. Environmental Health and Safety Publications. Series on Testing and Assessment, no. 23.
7. Роев Г. А. Очистные сооружения газонеперекачивающих станций и нефтебаз [Текст]: учебник для вузов. – М.: Недра, 1981. – 240 с.
8. Согласованная на Глобальном Уровне Система Классификации Опасности и Маркировки Химической Продукции (СГС) – Шестое пересмотренное издание, 2016. – 670 с.
9. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды [Текст]. – М.: Высшая школа, 1983. – 280 с.
10. Иванов В.Г., Ламинский А.И. Химический состав подземных вод апт-альб-сеноманских отложений Томской области и их комплексное использование в районах нефтедобычи // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: Материалы научной конференции, посвящённой 100-летию профессора Томского политехнического университета П.А. Удодова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – С. 159-161.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

ЗНАЧЕНИЕ РОДНИКОВОГО СТОКА, КАК РЕСУРСА ПИТЬЕВЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ АЛТАЙ Драчев С.С.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

В последние годы, на фоне сложных экономических и политических процессов, протекающих в мире и в нашей стране, все большее значение приобретает национальный туризм. Одним из самых перспективных регионов развития туристической отрасли считается Республика Алтай.

Большое разнообразие ландшафтов, высокие горы и разветвленная речная сеть имеют большую привлекательность и каждый год привлекают на Алтай миллионы туристов, но отсутствие развитой инфраструктуры выражается в значительных экологических проблемах, в частности сложности обеспечения приезжающих туристов чистой питьевой водой.

Площадь Республики Алтай составляет 92,9 тыс. км². Численность населения по данным на 2021 г. – 210,924 тыс. человек. Плотность населения 2,27 чел/км². При этом число туристических посещений ежегодно возрастает и к 2021 г. составило 2186 тыс. чел.

Динамика численности населения Республики Алтай и количество туристических посещений показаны на рисунке 1.

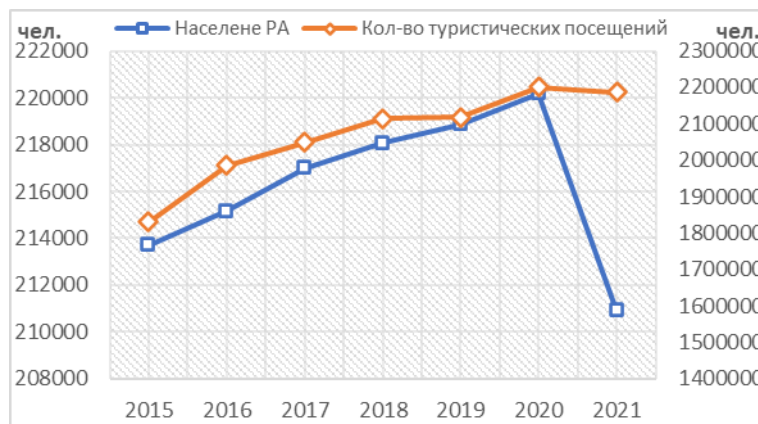


Рис. 1. Динамика численности населения и количество туристических посещений

С учетом туристических посещений плотность населения на квадратный километр может достигать 25,8 человек. При столь высокой нагрузке обеспечение качественной питьевой водой выходит на первое место.

Основным источником питьевых вод, качество которых отличается высокой стабильностью во времени являются подземные водоносные горизонты.

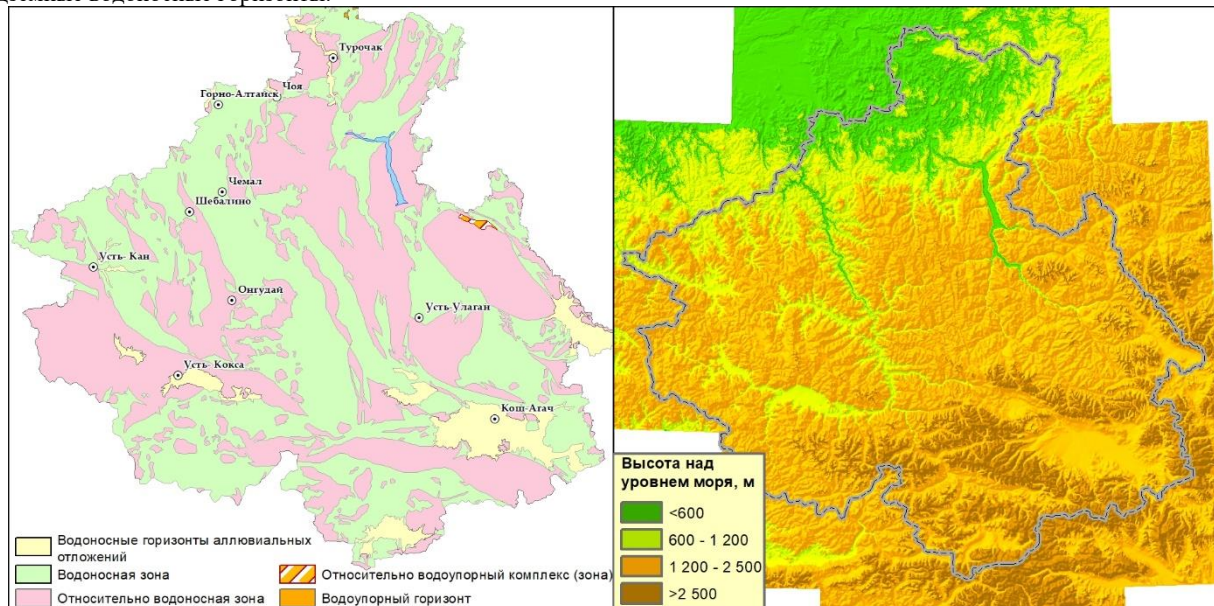


Рис. 2. Укрупненная схема гидрогеологических подразделений в границах Республики Алтай (слева), схема высотной поясности (справа)

В гидрогеологическом плане территория Республики Алтай находится на стыке Горно-Алтайской и Саяно-Тувинской гидрогеологических складчатых областей с распространением трещинно-жильных вод, приуроченных к водоносным зонам мезозоя и палеозоя. Порово-пластовые коллекторы в основном приурочены к межгорным котловинам и представлены: Уймонским, Курайским, Чуйским, Бертекским и Джулукульским межгорными артезианскими бассейнами

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

(отложения голоцена и плейстоцена). В соответствии со схемой гидрогеологического районирования Республики Алтай масштаба 1:1000000 от 2001 г. (рис. 2) площади распространения водоносных зон и порово-пластовых коллекторов, отличающихся относительно высокими фильтрационными параметрами, составляют 48% и 5,8% соответственно. Учитывая значительную расчлененность рельефа (рис. 2), площади отведенные под ООПТ (рис. 3) вопрос организации водозаборов на подземные воды становится весьма сложной задачей.

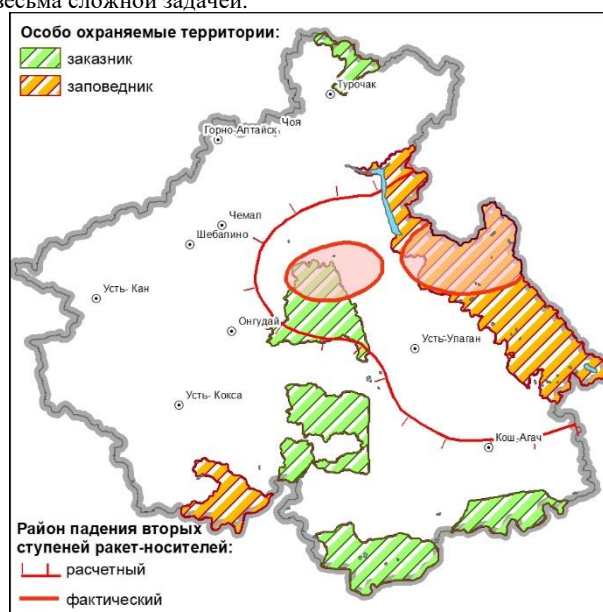


Рис. 3. Схема границ особо охраняемых территорий и участков падения ступеней ракет-носителей

В республике Алтай в 246 населенных пунктах, к настоящему времени, эксплуатируется приблизительно 800 водозаборных скважин, что позволяет обеспечить 78,2% населения централизованным водоснабжением. Из подземных водных объектов в 2021 году, для питьевых и хозяйственно-бытовых целей было забрано 8,11 млн. м³, что больше объемов 2020 года на 1,22 млн. м³. Из поверхностных водных объектов в 2021 г. забрано 1,09 млн. м³, что на 0,07 млн. м³ меньше по сравнению с 2020 г. (1,02 млн. м³) [1].

В свою очередь водоснабжение туристических баз, небольших туристических стоянок, кемпингов, маршрутов остается без типового решения.

Частично решить проблему дополнительного водоснабжения туристических объектов возможно за счет родникового стока. Частота встречаемости родников по площади административных районов Республики Алтай представлена в таблице 1.

За период проведения программы государственного мониторинга состояния недр, территориальным центром «Алтайгеомониторинг» собран значительный материал, характеризующий гидрохимические и гидродинамические показатели подземных вод, в том числе и их выходы на земную поверхность в виде родников. Так при первичной обработке данных получена таблица, имеющая 827 записей, характеризующий общий химический состав родниковых вод. Распределение встречаемости родников по территориям административных районов Республики Алтай представлена в таблице 1.

Таблица 1

Встречаемость родников по административным районам

| Административный район | Площадь, тыс. км ² | Встречаемость на тыс. км ² |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| Кош-Агачский район | 19,96 | 2,1 |
| Майминский район | 1,39 | 62,1 |
| Онгудайский район | 11,74 | 2,9 |
| Турочакский район | 11,09 | 3,3 |
| Улаганский район | 18,45 | 1,1 |
| Усть-Канский район | 6,24 | 1,4 |
| Усть-Коксинский район | 12,90 | 1,6 |
| Чемальский район | 3,02 | 25,8 |
| Чойский район | 4,49 | 3,3 |
| Шебалинский район | 3,86 | 33,1 |

По удельной встречаемости родников к площади района, выделяются Майминский, Шебалинский и Чемальский районы.

При попытке проанализировать данные применительно к геологическим подразделениям возникает масса сложностей связанных с большой неравномерностью выборки. Количество записей по характеристике химического состава подземных вод, каптируемых родниками, приуроченными к отложениям голоцена-плейстоцена составляет 387, при этом

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

невозможно выделить какие-либо характерные черты. Требуется применение пространственного анализа с учетом ландшафтных зон. Статистическая характеристика выборки основных показателей химического состава родниковых вод (голоцен-плейстоцен) представлена в таблице 2.

Для выборок, имеющих компактное территориальное распределение разброс значений значительно меньше, что позволяет типизировать подземные воды по составу.

Таблица 2

Основные статистические показатели выборки по химическому составу подземных вод, captируемых родниками приуроченных к отложениям голоценового-плейстоценового возраста

| Показатель | Среднее | Стандартная ошибка | Медиана | Мода | Стандартное отклонение | Дисперсия выборки | Минимум | Максимум |
|---------------------------------------|---------|--------------------|---------|-------|------------------------|-------------------|---------|----------|
| pH | 8,1 | 0,0 | 8,0 | 7,4 | 0,7 | 0,5 | 6,5 | 9,8 |
| мгО ₂ /дм ³ | 1,9 | 0,1 | 1,5 | 0,8 | 2,0 | 4,0 | 0,3 | 28,0 |
| НСО ₃ , мг/дм ³ | 252,3 | 4,3 | 250,1 | 231,8 | 81,0 | 6567,0 | 10,1 | 488,0 |
| Сl, мг/дм ³ | 9,1 | 0,4 | 7,1 | 5,0 | 7,4 | 55,3 | 1,9 | 81,7 |
| SO ₄ , мг/дм ³ | 13,0 | 1,4 | 8,3 | 6,3 | 25,4 | 645,0 | 0,4 | 432,3 |
| NO ₃ , мг/дм ³ | 8,2 | 0,7 | 3,9 | 0,0 | 12,3 | 150,3 | 0,0 | 73,8 |
| Са, мг/дм ³ | 59,5 | 1,3 | 60,0 | 60,0 | 25,0 | 624,8 | 2,0 | 178,4 |
| Mg, мг/дм ³ | 11,0 | 0,5 | 9,7 | 6,1 | 9,3 | 85,8 | 0,0 | 126,5 |
| К+Na, мг/дм ³ | 19,4 | 0,8 | 15,8 | 13,1 | 14,1 | 199,6 | 0,7 | 88,8 |
| NH ₄ , мг/дм ³ | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 1,4 |
| Жесткость, мг-экв/дм ³ | 3,9 | 0,1 | 3,8 | 0,4 | 1,6 | 2,7 | 0,1 | 17,4 |
| Минерализация, г/дм ³ | 372,3 | 6,7 | 364,2 | | 125,9 | 15856,0 | 60,1 | 1313,5 |
| Fe, мг/дм ³ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,3 |
| Сu, мг/дм ³ | 5,2 | 1,2 | 1,5 | 0,1 | 9,8 | 96,1 | 0,0 | 42,0 |
| Cd, мг/дм ³ | 1,0 | 0,8 | 0,1 | 0,0 | 3,4 | 11,5 | 0,0 | 14,9 |
| Zn, мг/дм ³ | 7,7 | 1,6 | 2,1 | 1,5 | 13,3 | 177,5 | 0,0 | 80,0 |
| Pb, мг/дм ³ | 0,7 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 1,4 | 1,9 | 0,0 | 7,2 |
| SiO ₂ , мг/дм ³ | 8,6 | 0,1 | 9,0 | 9,0 | 2,0 | 3,9 | 2,0 | 13,5 |
| Mn, мг/дм ³ | 7,0 | 3,2 | 0,0 | 0,0 | 16,8 | 281,7 | 0,0 | 71,0 |
| F, мг/дм ³ | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,0 | 7,0 |

Так для родников, приуроченных к отложениям триаса выборка состоит из 3 значений и представлена двумя типами подземных вод:

1. гидрокарбонатные магниевые-кальциевые с минерализацией 0,15-0,19 г/дм³, pH8,5-8,8, жесткостью 1,7-2,1 °Ж;
2. гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые-магниевые с минерализацией 0,7 г/дм³, pH9,4, жесткостью 1,4 °Ж.

Для выборки родниковых вод приуроченных к отложениям ордовика состоящей из 27 позиций выделяются 6 типов подземных вод:

1. гидрокарбонатные натриевые с минерализацией до 0,1 г/дм³, pH6,1, жесткостью 0,5 °Ж;
2. гидрокарбонатные магниевые-натриево-кальциевые с минерализацией до 0,4 г/дм³, pH7,6, жесткостью 2,4 °Ж;
3. сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые-магниевые с минерализацией 1,2 г/дм³, pH8,5, жесткостью 17,2 °Ж;
4. гидрокарбонатные магниевые-кальциевые с минерализацией 0,3-0,4 г/дм³, pH9-9,2, жесткостью 3,8 °Ж;
5. гидрокарбонатные натриево-кальциевые с минерализацией 0,3-0,4 г/дм³, pH7,5-9, жесткостью 3,0-3,2 °Ж;
6. и самые распространенные гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 0,3-0,7 г/дм³, pH7,1-9,2, жесткостью 2,7-8,8 °Ж;

Таким образом типизация подземных вод, captируемых родниками, в рамках региона, характеризующегося значительной расчлененностью рельефа, по принципу принадлежности к геологическим структурам, либо ландшафтным зонам связана со значительной сложностью. Наиболее перспективной представляется методика морфоструктурно-гидродинамического анализа с целью выделения базисных поверхностей, которые выступают уровнями дренирования подземных вод на разных глубинах подземного стока, выступающих основой для геохимического районирования территории.

Вместе с тем необходимо отметить, что подавляющее большинство выборки (820 записей) представлено водами с минерализацией до 1 г/дм³, с отсутствующими показателями химического, либо бактериологического загрязнения, что делает родники прекрасными источниками питьевых вод, имеющих повсеместное распространение по территории Республики Алтай, доступных для водопользования и защищенных от поверхностного загрязнения (относительно поверхностных источников водоснабжения).

Литература

1. Годовой доклад о состоянии и об охране окружающей среды Республики Алтай в 2021 году, – Горно-Алтайск, 2022, - 160 с.
2. Кузеванов, К.К. Изменение геохимических условий при эксплуатации подземных вод хозяйственно-питьевого назначения Томской области: дис. к-та геол.-мин. наук / Кузеванов Константин Константинович. Томск, 2022. – 185 с.
3. Кац В.Е., Драчев С.С. Величина жесткости в питьевых подземных водах Республики Алтай. ФГУЗ по РА, Горно-Алтайск, 2009
4. Состояние подземных вод в г. Горно-Алтайске в афтошоковый период Алтайского землетрясения / В. Е. Кац, С. С. Драчев, Г. С. Архипов, И. Ю. Зубюк // Санитарный врач. – 2011. – № 2. – С.

**ТИПОМОРФНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АЗОТНЫХ ТЕРМ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
НА ИХ ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОПРОЯВЛЕНИЙ**

Замана Л.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

Введение. Азотные термальные воды распространены в Забайкалье в двух геодинамических структурах – Байкальской рифтовой зоне (БРЗ) и Хэнтэй-Даурском сводовом поднятии (СП). В первой достоверно установлено немногим более 60 термальных источников (63 по [11]), на поднятии в границах России собственно термальных с температурой на выходе > 20 °С известно 6 источников. Возможность обнаружения новых проявлений азотных терм ввиду высокой геологической изученности территории маловероятна, но в труднодоступных горных местностях, как и субаквальных выходов в крупных озёрах, не исключена. В то же время известны проявления подземных вод с более низкими температурами, которые могут быть термами, охлаждёнными в зоне активного водообмена. Глубинный характер их может быть определён по уровню содержания в водах элементов общего химического и микроэлементного состава, характерных для терм. В данном сообщении расширены и систематизированы сведения по содержанию таких элементов в азотных термах и на их основе показано, что рассматриваемые здесь низкотемпературные проявления относятся к термальным видам. Для подтверждения выполнена оценка глубинных температур их формирования.

Объекты и методы. Круг типоморфных элементов азотных терм в данном сообщении рассмотрен на примере Баунтовской (БРЗ, источники Могойский, Шуриндинский и Баунтовский) и Кыринской (СП, источники Былыринский, Улурийский и Кыринский) групп термальных источников. Источники первой группы находятся в Северном Забайкалье в границах координат $55^{\circ}07'–55^{\circ}29'$ с.ш., $112^{\circ}54'–112^{\circ}30'$ в.д., а второй – в Юго-Восточном Забайкалье ($50^{\circ}01'–50^{\circ}09'$ с.ш., $111^{\circ}32'–111^{\circ}44'$ в.д.). Рассматриваемые далее холодные родники, которые, кроме Хурултейского, наряду с термальными источниками популярны среди местного населения и приезжих из других регионов как места отдыха и самостоятельного лечения [1], сосредоточены в границах сводового поднятия, а скважина – в районе Баунтовской группы терм.

Опробование термальных источников с определением широкого спектра микроэлементов масс-спектрометрическим методом эпизодически проводится нами с 2009 г. Масс-спектрометрические анализы в основном выполнялись в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск) на приборе ELEMENT 2, фирмы Finnigan MAT по методике НСАМ №480Х с использованием в качестве стандартов сертифицированных растворов. Анализируются пробы, пропущенные через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм, подкисленные до $\text{pH} < 2$ особо чистой концентрированной азотной кислотой. Общий химический анализ водных проб осуществлялся в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита) по общепринятым нормативным методикам. Магний находили атомно-абсорбционным, натрий – атомно-эмиссионным методами, хлор- и фтор-ионы – потенциметрией с ионоселективными электродами, кремний – фотометрией в виде желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополиоксидной кислоты. Теми же методами определялись химические компоненты и в холодных водах.

Расчёты глубинных температур терм и холодных вод выполнены по кварцевому геотермометру для модели с кондуктивным теплообменом [16] по уравнению T °С = $(1309 / (5.19 - \lg \text{SiO}_2)) - 273.15$, где SiO_2 – концентрация кремнезёма на выходе, мг/л.

Результаты и обсуждение. Азотные термальные воды по катионному составу натриевые, редко вторым по значимости в термах БРЗ является кальций. По анионному составу все источники Даурского свода гидрокарбонатные, их можно выделить в былыринский тип, местный аналог белокурихинского. Термы Шуриндинского источника гидрокарбонатно-сульфатные аллинского типа, а Баунтовского и Могойского источников – фторидно-гидрокарбонатные кульдурского типа по [8].

Натриевый состав терм – одна из их отличительных особенностей, подземные воды зоны выщелачивания являются щелочноземельными. Он определяется двумя процессами: 1) возрастанием интенсивности перехода натрия по сравнению с кальцием при взаимодействии "алюмосиликаты – вода" в условиях высоких температур [13]; 2) мобилизацией кальция и магния вторичными минеральными фазами. Для кальция основным контролирующим его содержание вторичным минералом должен быть ломонтит $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, насыщение по которому на 2-8 математических порядков превышает равновесное состояние (рис.).

Магний, как показали результаты термодинамического моделирования [9], практически полностью выводится из раствора клинохлором $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ на ранних стадиях взаимодействия в системе «вода-порода», поэтому концентрации его в неразбавленных термах очень низкие, что подтверждают данные анализов (табл.).

Для терм характерно обогащение кремнием, который в растворённой форме находится в виде ортокремневой кислоты, её полимеров и диссоциатов. Высокие концентрации Si наряду с увеличением растворимости алюмосиликатных пород с повышением температуры гидрогеохимической системы обусловлены неполным выведением его из водной фазы вторичными алюмосиликатами и высокой растворимостью аморфного кремнезёма. Так, содержание SiO_2 в ломонтите 56.3 %, в клинохлоре 30.9 %, а в гранитах, основных водовмещающих породах терм в регионе, по справочным данным в среднем 72.4 %. По аморфному SiO_2 термы не насыщены (см. рис.), растворимость его при 60 °С 10–2.6 моль/л или 70.3 мг/л по Si.

Аномальные концентрации фтора в азотных термах кристаллических пород, достигающие 26–27 мг/л, показаны в [6, 7], чему соответствовали и наши данные [3]. Полученное нами в последнее время (16.03.2021 г.) максимальное содержание F 28.3 мг/л по одной из проб по Могойскому источнику лишь немногим превосходит эти значения. Данные о содержании F в термах БРЗ 40 мг/л в Котельниковском источнике [8] и 46.8 мг/л в термах Солонечной скважины [12] расценены как ошибочные [10]. Такими же мы считаем и сведения о концентрациях F 39.9–71.7 мг/л в других источниках [14], поскольку они не сопровождаются ростом содержания кремния и хлора как типоморфных элементов (данные по другим таким элементам в ссылке отсутствуют).

Хлор как показатель азотных терм ранее не рассматривался, хотя по некоторым источникам его содержание более 25 экв.-% от суммы анионов, на чём основано выделение питательского типа хлоридно-сульфатных терм [8]. Однако

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

сравнение с водами зоны выщелачивания (табл.) показывает отличие терм и по этому элементу, хотя оно не всегда значимо.

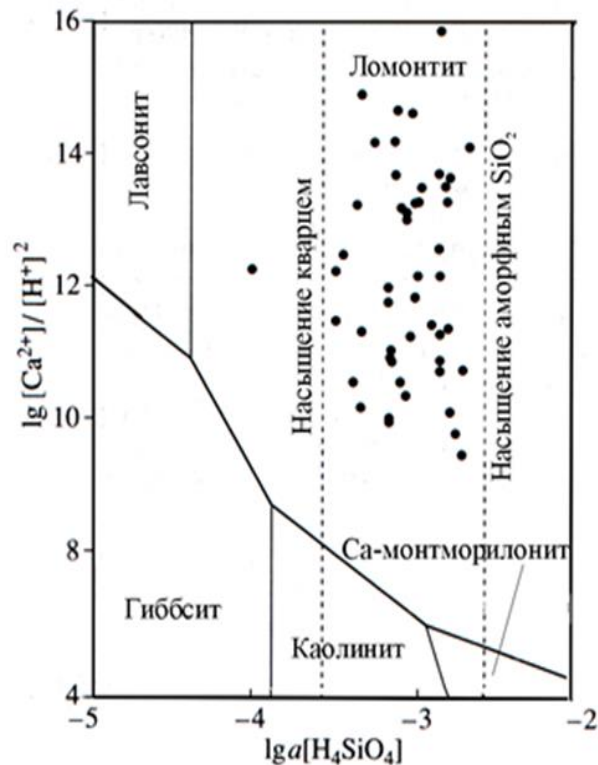


Рис. Положение азотных терм БРЗ на диаграмме активностей [17] в системе $HCl-H_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ для $60\text{ }^{\circ}C$ [4]

Таблица

Физико-химические показатели азотных терм Баунтовской и Кыринской групп и низкотемпературных проявлений, оцениваемых как термальные

| Показатель | Пробы | | | | | | | | | | | ПВЗВ |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| T, °C | 83.4 | 39.0 | 52.0 | 44.3 | 28.2 | 43.5 | 6.3 | 6.1 | 12.8 | 5.0 | 10.1 | - |
| pH | 9.10 | 9.20 | 8.93 | 9.12 | 9.76 | 9.54 | 8.55 | 7.60 | 8.95 | 7.62 | 7.40 | 7.50 |
| Mg ²⁺ | 0.02 | 0.05 | 0.13 | 0.03 | 0.01 | <0.01 | 0.61 | 0.85 | 0.85 | 6.9 | 0.04 | 11.2 |
| Na ⁺ | 135.8 | 171.1 | 100.4 | 69.8 | 80.9 | 81.1 | 65.5 | 75.2 | 60.4 | 15.1 | 151.6 | 13.8 |
| Cl ⁻ | 12.9 | 35.7 | 22.1 | 10.4 | 13.6 | 14.9 | 44.7 | 29.4 | 17.1 | 1.59 | 2.84 | 10.1 |
| F ⁻ | 27.8 | 18.6 | 19.0 | 10.4 | 13.8 | 10.0 | 7.20 | 10.0 | 10.2 | 6.01 | 1.84 | 0.23 |
| TDS | 436 | 543 | 325 | 213 | 220 | 247 | 214 | 278 | 206 | 181 | 556 | 239 |
| Si | 54.7 | 40.0 | 32.5 | 37.5 | 47.8 | 37.5 | 28.1 | 30.6 | 45.6 | 10.7 | 9.60 | 6.8 |
| Li | 243 | 386 | 130 | 357 | 283 | 242 | 259 | 1004 | 199 | 259 | 392 | 6.20 |
| B | 120 | 125 | 210 | 298 | 176 | 470 | 819 | 1727 | 739 | 107 | 126 | 35.4 |
| Ga | 9.32 | 1.85 | 5.8 | 6.77 | 4.94 | 6.99 | 1.72 | 0.09 | 2.61 | 0.038 | 2.20 | 0.32 |
| Ge | 16.2 | 9.45 | 8.9 | 8.20 | 9.26 | 15.9 | 14.7 | 15.5 | 5.5 | 1.92 | 10.4 | - |
| Br | 25.9 | 103 | 150 | 78.4 | 53.8 | 69.7 | 73.4 | 57.8 | 62.2 | 10.7 | 90.5 | 40.8 |
| Rb | 42.1 | 30.9 | 29.0 | 19.5 | 22.0 | 25.6 | 6.3 | 15.9 | 11.3 | 8.9 | 33.3 | 1.81 |
| Cs | 12.2 | 7.15 | 4.10 | 36.8 | 30.2 | 32.7 | 5.8 | 41.8 | 14.0 | 27.0 | 7.87 | 0.18 |
| Mo | 1.29 | 3.81 | 1.40 | 30.5 | 19.6 | 15.0 | 20.1 | 16.4 | 31.0 | 44.0 | 3.41 | 1.16 |
| W | 22.6 | 77.4 | 24.0 | 154 | 121 | 146 | 316 | 665 | 75.6 | 45.0 | 67.9 | - |
| T _{г.л.} , °C | 146.3 | 128.8 | 117.9 | 125.4 | 138.5 | 125.4 | 110.6 | 114.9 | 135.8 | 46.0 | 114.6 | - |

Примечание. Места отбора проб: термальные источники: 1 – Могойский, 2 – Шуриндинский, 3 – Баунтовский, 4 – Былыринский (скважина), 5 – Улурийский, 6 – Кыринский; холодные родники: 7 – Ендинский, 8 – Нижний Салбартуй, 9 – Талачинский, 10 – Хурултейский; 11 – скважина с. Багдарин. Тг.л. – глубинные температуры. ПВЗВ – подземные воды зоны выщелачивания [15].

Редкие щелочные элементы Li, Rb и Cs отнесены к типоморфным элементам углекислых и термальных вод в работе [7]. Фактически в качестве термальных там анализируются воды углекислые, хотя упоминание об обогащённости азотных терм редкими щелочами содержится. Содержание этих элементов в наших термах, особенно Li, на несколько порядков ниже, чем в углекислых, но выше, чем в подземных водах зоны гипергенеза.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Обогащённость азотных терм вольфрамом и германием показана в [6, 7]. Отметим, что содержание W в воде Нижне-Салбаргуйского родника (табл.) оказалось выше, чем максимальное в термах БРЗ (480 мкг/л по [8]). Типоморфным для терм считается и молибден, содержание которого достигает 300 мкг/л [8], хотя для источников Баргузинской группы он не характерен. Тем не менее, по пробе скважины содержание Мо заметно превышает значения для вод зоны выщелачивания.

Галлий к числу типоморфных отнесен нами впервые [2]. На его избирательную приуроченность к азотным термам указано в работе [5], а в термах одной из провинций Китая он установлен в концентрациях 1.60–5.95 мкг/л [18.]. Характерна корреляция между Ga и Ge при более высоких концентрациях, как правило, второго, что можно объяснить примерно таким же соотношением в содержащем их источнике, вероятно, альбите, и близкими водно-миграционными свойствами.

Термальные источники отличаются от вод зоны выщелачивания и по содержанию бора и брома. Высокоборосодержащими (до п г/л) являются термальные углекислые воды, особенно в районах кайнозойского магматизма [7]. В азотных термах БРЗ концентрации В, по [8], изменяются от 0.002 до 3.4 мг/л. По имеющимся у нас данным они не превышали 0,5 мг/л (определение методом ICP-MS). Бром, как типоморфный элемент азотных терм, выделяется нами впервые. Максимальное содержание его, по нашим данным, составило 470 мкг/л (метод определения тот же).

Особенностью терм СП в сравнении с источниками Баунтовской группы являются более высокие концентрации Cs, Mo и W, что характерно и для низкотемпературных родников (табл.), тогда как по Rb соотношение концентраций по этим группам терм и по скважине с. Багдарин обратное. Очевидно, такие распределения обусловлены уровнем содержания данных элементов во вмещающих породах. Термы Кыринской группы приурочены к разломам, секущим редкометалльные граниты мезозойского возраста, вмещающими породами Баунтовской группы являются рядовые граниты палеозойского витимканского и протерозойского баргузинского комплексов.

По комплексу типоморфных элементов рассмотренные холодные воды являются термами, охлаждёнными и частично разбавленными в зоне гипергенеза. Глубинный характер их подтверждается оценкой температур формирования (табл.).

Заключение. Анализ полученных в последние годы данных и некоторых публикаций по рассматриваемой теме показывает, что к числу типоморфных элементов азотных терм из макрокомпонентов относятся Na, F, Si и Cl, из микроэлементов – редкие щелочные элементы (Li, Rb, Cs), редкие элементы (Ga, Ge, Mo, W), неметаллы В и Br. Отличительной особенностью терм является также очень низкое содержание Mg (сотые и первые десятые доли мг/л). По ассоциациям большинства типоморфных элементов принадлежность к азотным термам низкотемпературных выходов определяется достаточно надёжно, хотя по концентрациям отдельных из этих элементов они могут не отличаться от холодных вод зоны гипергенеза.

Литература

1. Азотные термы Хэнтэй-Чикойского нагорья (Юго-Восточное Забайкалье) [Текст] / Л.В. Замана, Ш.А. Аскарлов, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, П.С. Бадминов // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. – 2017. – № 3. – С. 133-137.
2. Замана, Л.В. Типоморфные элементы и глубинные температуры азотных терм Баргузинской и Баунтовской групп (БРЗ) [Текст] / Л.В. Замана // Рифтогенез, орогенез и сопутствующие процессы. Материалы IV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, посвященного 90-летию со дня рождения академика Н.А. Логачева. 2019. – С. 68-70.
3. Замана, Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41.– № 11. – С. 1575–1581.
4. Замана, Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны [Текст] / Л.В. Замана // Геохимия. – 2000.– № 11. – С. 1159–1164.
5. Галлий [Текст]: монография / Б.И. Коган, О.В. Вершковская, И.М. Славиковская, И.П. Скрипка – М.: Наука, 1973. – 471 с.
6. Крайнов, С.Р. О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород [Текст] / С.Р. Крайнов // Геохимия. – 1965. – № 11. – С. 1335–1345.
7. Крайнов, С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах [Текст]: монография / С.Р. Крайнов. – М.: Недра, 1973. – 295 с.
8. Ломоносов, И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны [Текст]: монография / И.С. Ломоносов – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
9. Павлов, С.Х., Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе "вода–гранит" [Текст] / С.Х. Павлов, К.В. Чудненко // Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090-1104. DOI: 10.7868/S0016752513120066.
10. Павлов, С.Х., Чудненко, К.В. Реальные и модельные составы азотных термальных вод // Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 490–494.
11. Писарский, Б.И. Закономерности формирования подземного стока бассейна озера Байкал [Текст]: монография / Б.И. Писарский. – Новосибирск: Наука, 1987. – 157 с.
12. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны [Текст] / А.М. Плюсин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // Геология и геофизика. – 2013. – № 5. – С. 647–664.
13. Хитаров, Н.И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях [Текст] / Н.И. Хитаров // Геохимия. – 1957. – № 6. – С. 481–492.
14. Рекреационно-бальнеологические особенности северо-восточной части Баргузинской котловины [Текст] / М.К. Чернявский, А.М. Плюсин, С.Г. Дорошкевич, Р.Ц. Будаев // География и природные ресурсы. – 2018. – № 2. – С. 63–72. DOI: 10.21782/GIPR0206-1619-2018-2(63-72).
15. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., испр. и доп. [Текст]: монография / С.Л. Шварцев – М.: Недра, 1998. – 368 с.
16. Fournier, R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems [Text] / R.O. Fournier // Geothermics. – 1977. – V. 5. – P. 41–50.
17. Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geologic system involving solid and aqueous phase at 1 atm and 0 to 300 °C [Text] / H.C. Helgeson, Th.H. Brown, R.H. Leeper. – San Francisco, 1969. – 253 p.
18. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China [Text] / S.L. Shvartsev, Z. Sun, S.V. Borzenko, B. Gao, O.G. Tokarenko, E.V. Zippa // Appl. Geochem. – 2018. – Vol. 96. – P. 113–130. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.06.010.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ
ГИДРОЗОЛОТОВАЛА ЧИТИНСКОЙ ТЭЦ-1 (ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)

Замана Л.В., Усманова Л.И.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

В Российской Федерации работает более 170 угольных тепловых электростанций, образующих ежегодно до 30 млн. т золошлаковых отходов. Более 90 % из них складировается в золоотвалах [1], которые являются источниками постоянного загрязнения воздушной среды, почв, поверхностных и подземных вод. Загрязнение поверхностных вод рассматривается преимущественно в связи с влиянием на биотические компоненты водных экосистем. В этом отношении по изученности выделяется оз. Кенон – водоем-охладитель Читинской ТЭЦ-1 [3, 6, 8 и др.]. Публикации, отражающие влияние угольной энергетики на геохимические характеристики подземных вод, немногочисленны. Кроме собственных работ [2, 5] укажем на [4, 7, 9]. Цель данного сообщения – показать характер и масштабы техногенного изменения химического состава подземных вод в результате фильтрационных утечек одного из золоотвалов, расширив, тем самым, базу данных по рассматриваемой проблеме.

Объектами наших исследований были гидрозолоотвал (ГЗО) Читинской ТЭЦ-1 (52.09787° N, 113.30390° E) и водопроявления ниже от него по рельефу и потоку подземных вод. ГЗО находится в 3 км к северо-западу от площадки ТЭЦ и оз. Кенон (рис. 1) и представляет собой огражденный дамбами накопитель в понижении рельефа Читинско-Ингодинской межгорной впадины. Площадь его около 115 га, за период эксплуатации с 1973 г. в нем накоплено более 10 млн т золошлаковых отходов. К настоящему времени ГЗО практически заполнен, начала заполняться вторая его очередь на участке, примыкающем к существующим секциям с запада.



Рис. 1. Местоположение ТЭЦ-1, золоотвала и пунктов опробования подземных и поверхностных вод:
1 – на сбросе пульпы в ГЗО; 2, 3, 8-10 – скважины; 4, 7 – р. Кадалинка; 5 – ручей; 6 – родник.
Стрелками показано направление движения подземных вод

Геологический разрез ложа золоотвала представлен маломощным (до 2 м) слоем четвертичного супесчано-песчаного делювия, перекрывающего переслаивающиеся нижнемеловые песчаники, алевролиты и аргиллиты. Приуроченный к ним водоносный комплекс обладает высокими коэффициентами фильтрации (до 35 м/сут.) и пьезопроводности (до $3.9 \cdot 10^6$ м²/сут). Уровень подземных вод вблизи южного края золоотвала (точка 3, Рис. 1) по замерам в 2018 г. изменялся в интервале 10-16 м в зависимости от наполнения отстойника. Гидрозолоотвал заполнялся пульпой без изоляции подстилающих пород противофильтрационным экраном, что привело к значительным фильтрационным потерям воды (около 550 м³/час) и подтоплению площадки ТЭЦ-1 и взлетной полосы аэропорта в первые годы его эксплуатации. Для ликвидации подтопления выполнен комплекс дренажных работ. Естественными дренами подземных вод площади размещения ГЗО являются р. Кадалинка (точки 4 и 7 на рис. 1) и оз. Кенон.

В данном сообщении представлены результаты трехразового гидрогеохимического опробования по сети мониторинга Читинской ТЭЦ-1 за 2018 г., дополненные однократным отбором проб в точках 2, 5 и 6 (рис. 1). Пробы воды из скважин, кроме самоизливающей в долине р. Кадалинка (рис. 1, точка 2), отбирались после откачки не менее четырех объемов столба воды в каждой из них. Химико-аналитические исследования водных проб выполнены по нормативным

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

методикам в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН. Применялись титриметрический (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), турбидиметрический (SO_4^{2-}), потенциометрический (pH, Cl, F), фотометрический (Si, P, перманганатная окисляемость), атомно-абсорбционный (основные катионы, стронций, другие металлы) и другие методы анализа. Для атомно-абсорбционного анализа пробы подкислялись химически чистой азотной кислотой до pH 2.0. Наименование химического состава воды приведено от 20 % мг-экв по нарастанию содержания основных ионов по принятому при гидрогеологических работах в России стандарту ОСТ 41-0-263-86.

Результаты определения химического состава водных проб представлены в таблице 1. При трёхразовом опробовании пробы отбирались 7 июня, 26 сентября и 21 ноября (соответственно верхняя, средняя и нижняя строки), в т. 2 (скв. 37кд) – 7 июня. По золоотвалу проба от 7 июня (верхняя строчка) отобрана из отстойника, две другие – на сбросе пульпы из пульпопровода. Вне зоны растекания фильтрационных утечек находится скв. 1068 (рис. 1, т. 10), состав ее воды может считаться фоновым. Озеро Кенон опробовано вблизи скважины 24кн (т. 9). Для сравнения в таблицу включены данные по одной из скважин Центрального водозабора г. Читы, каптирующей тот же водоносный комплекс нижнемеловых отложений, что и скважины на участке золоотвала.

Таблица 1

Макрокомпонентный состав вод гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 и водопунктов в зоне его инфильтрационного влияния

| Точки отбора (рис. 1) | Показатели, мг/л (кроме pH и жесткости Hd) | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--|---------------|------------------|--------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|---------------|--------------|-------|-------|------|
| | pH | CO_2 | HCO_3^- | SO_4^{2-} | Cl ⁻ | F ⁻ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Na^+ | K^+ | TDS | Si | Hd |
| Озеро Кенон | 8.60 | 9.00* | 122.0 | 231.4 | 75.9 | 1.44 | 49.5 | 48.4 | 61.0 | 4.37 | 604.7 | <0.50 | 6.51 |
| | 7.80 | 8.80 | 167.8 | 188.0 | 56.8 | 1.34 | 47.5 | 41.8 | 45.5 | 3.72 | 555.4 | 2.07 | 5.85 |
| | 8.20 | 1.76 | 198.3 | 206.4 | 66.8 | 1.31 | 69.1 | 48.3 | 41.1 | 4.78 | 639.8 | 1.22 | 7.48 |
| 1 – ГЗО | 8.90 | 12.0* | 44.2 | 717.5 | 114.1 | 9.97 | 199.3 | 45.7 | 84.3 | 7.47 | 1242 | 16.0 | 13.8 |
| | 8.33 | 4.80* | 68.3 | 513.9 | 65.2 | 1.77 | 148.2 | 49.4 | 56.6 | 5.53 | 919.0 | 17.8 | 11.5 |
| | 9.30 | 36.0* | 37.8 | 511.7 | 69.8 | 10.4 | 372.1 | 56.6 | 47.1 | 6.99 | 1205 | 17.0 | 23.3 |
| 2 – скв. 37кд | 7.10 | 25.7 | 215 | 657.7 | 70.5 | 0.39 | 140.6 | 109.3 | 61.4 | 6.58 | 1261 | 11.5 | 16.1 |
| 3 – скв. 241 | 7.20 | 48.0 | 237.9 | 719.5 | 93.4 | 3.46 | 148.6 | 122.0 | 67.5 | 7.68 | 1406 | 7.18 | 17.6 |
| | 7.10 | 93.1 | 478.2 | 567.8 | 85.0 | 1.75 | 119.9 | 175.7 | 26.2 | 4.34 | 1464 | 5.61 | 20.6 |
| | 7.20 | 33.9 | 282.4 | 591.5 | 91.2 | 3.38 | 155.1 | 111.8 | 49.4 | 6.94 | 1307 | 5.64 | 17.1 |
| 4 – р. Кадалинка | 8.00 | 6.16 | 350.8 | 509.2 | 41.7 | 0.97 | 129.1 | 96.9 | 54.8 | 4.71 | 1191 | 7.55 | 14.5 |
| | 7.90 | 4.18 | 128.7 | 92.3 | 7.50 | 0.43 | 32.7 | 18.5 | 13.3 | 1.61 | 297.5 | 7.08 | 3.18 |
| | 7.40 | 16.5 | 201.9 | 168.2 | 14.4 | 0.46 | 61.1 | 34.7 | 19.8 | 2.53 | 507.2 | 8.45 | 5.94 |
| 5 – ручей | 8.00 | 14.7 | 777.8 | 542.5 | 6.53 | 0.19 | 148.5 | 186.7 | 29 | 5.17 | 1696 | 7.08 | 23.0 |
| 6 – родник | 7.20 | 26.0 | 259.8 | 637.8 | 82.2 | 0.57 | 155.2 | 116.4 | 57.0 | 6.70 | 1316 | 10.1 | 17.5 |
| 7 – р. Кадалинка | 8.40 | 6.00* | 253.2 | 68.6 | 5.02 | 0.43 | 23.8 | 42.8 | 25.5 | 2.71 | 429.4 | 4.86 | 4.76 |
| | 7.90 | 2.64 | 80.5 | 24.2 | 2.65 | 0.33 | 16.9 | 4.08 | 7.34 | 1.20 | 139.4 | 7.61 | 1.19 |
| | 7.40 | 7.48 | 101.3 | 25.6 | 3.25 | 0.33 | 22.1 | 6.78 | 8.93 | 1.64 | 174.7 | 8.13 | 1.67 |
| 8 – скв. 26кн | 7.20 | 67.3 | 230.3 | 654.2 | 58.8 | 1.65 | 121.0 | 129.3 | 55.6 | 7.56 | 1263 | 10.5 | 16.8 |
| | 6.90 | 54.8 | 237.3 | 630.3 | 58.0 | 1.70 | 105.3 | 125.3 | 43.4 | 6.32 | 1212 | 11.4 | 15.7 |
| | 6.80 | 59.8 | 237.9 | 633.6 | 60.5 | 1.65 | 140.9 | 96.3 | 65.8 | 6.83 | 1258 | 11.3 | 15.1 |
| 9 – скв. 24кн | 7.53 | 24.6 | 437.7 | 84.0 | 46.8 | 1.31 | 85.4 | 40.0 | 63.2 | 7.09 | 769.0 | 9.34 | 7.60 |
| | 7.80 | 22.2 | 420.9 | 64.8 | 56.6 | 1.85 | 83.0 | 35.0 | 56.3 | 6.15 | 728.4 | 9.30 | 7.06 |
| | 7.70 | 15.2 | 429.4 | 85.8 | 56.5 | 1.54 | 89.2 | 40.2 | 51.2 | 6.54 | 768.2 | 9.20 | 7.81 |
| 10 – скв. 1028 | 7.20 | 30.4 | 212.0 | 46.5 | 7.30 | 0.30 | 48.7 | 15.0 | 14.2 | 2.50 | 349.9 | 8.33 | 3.69 |
| | 7.40 | 20.5 | 216.6 | 63.4 | 7.27 | 0.28 | 54.1 | 17.4 | 14.0 | 1.72 | 378.1 | 8.24 | 4.16 |
| | 7.20 | 21.3 | 215.3 | 59.8 | 7.10 | 0.25 | 53.5 | 15.6 | 13.4 | 2.09 | 375.7 | 8.09 | 3.98 |
| Водозабор | 7.58 | 59.7 | 224.5 | 31.6 | 15.8 | 0.29 | 27.7 | 5.3 | 65.5 | 0.8 | 361.5 | 7.2 | 1.83 |
| ПДК | 6.5–8.5 | - | - | 500 | 350 | 1.2 | - | 40 | - | - | 1000 | 10.0 | 7.0 |

Примечание. * – CO_3^{2-} , Hd – мг-экв./л.

Химические характеристики воды инфильтрационных утечек гидрозолоотвала определяются исходным составом воды, используемой для транспортировки пульпы, взаимодействием ее с золой в пульпопроводе, геохимическими процессами в отстойнике и при фильтрации через донный золошлаковый слой.

Техническое водоснабжение Читинской ТЭЦ-1 с момента её пуска в 1965 г. осуществляется из оз. Кенон. За первые двадцать лет состав озёрной воды с гидрокарбонатного натриево-магниевого или магниево-натриевого сменился на гидрокарбонатно-сульфатный трехкомпонентный по катионам. Наиболее существенные изменения произошли по основным анионам. В допусковый период содержания HCO_3^- составляли 385-445 мг/л, а сульфат-иона не превышали 25 мг/л, при этом доля его в сумме анионов составляла 6,5-7 %-экв. За годы работы ТЭЦ содержания гидрокарбоната по максимуму снизились практически втрое, тогда как сульфат-иона выросли более чем в 10 раз.

Различная направленность динамики этих компонентов в воде озера обусловлена, с одной стороны, изменением статей водного баланса и, с другой, появившимися новыми источниками, участвующими в формировании солевого баланса водных масс озера. Снижение концентрации карбонатных компонентов вызвано закачкой маломинерализованной воды (100-120 мг/л) из р. Ингода для компенсации потерь в тепловых сетях, забора воды для транспортировки золы и возросшего испарения с водной поверхности озера из-за сброса в него теплых вод с системы охлаждения турбин. Рост концентраций SO_4^{2-} обусловлен влиянием действующего и предыдущего расположенного на берегу озера золоотвалов и выпадением на акваторию озера оксидов серы в составе газодымовых выбросов ТЭЦ-1, а также сбросами технологических вод

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

с агрегатов водоподготовки и после чистки котлов, при которой в качестве одного из основных реагентов используется серная кислота.

Начальный рост концентраций SO_4^{2-} в поступающей в золоотвал воде происходит при транспортировке золы, при этом растут также концентрации кальция, кремния и металлов (табл. 2), почти в 2 раза увеличивается минерализация воды, но содержание HCO_3^- при этом в несколько раз уменьшается. Последнее мы объясняем образованием CaCO_3 , по которому, как показали термодинамические расчеты, вода пересыщена. В золоотвале происходит дальнейшее накопление сульфата в результате выщелачивания его из золы, концентрации сидерофильных элементов и меди (табл. 2), напротив, ввиду ограничивающих их водную миграцию высоких значений рН падают.

Таблица 2

Микроэлементы (от – до) в водах в зоне влияния гидрозолоотвала ТЭЦ-1 (Mn–Sr – мг/л, Co–Cu – мкг/л)

| Пункт отбора | Mn | Fe | Sr | Co | Ni | Cu |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Оз. Кенон | <0.01–0.04 | <0.01–0.02 | 0.91-1.08 | <0.30 | <0.36-4.08 | 0.91-4.86 |
| 1 – пульпа | 0.07-1.09 | 0.56-42.3 | 3.03-6.86 | <0.30-2.92 | 5.79-149.6 | 5.44-78.0 |
| 1 – ГЗО | 0.008 | 0.05 | 5.11 | <0.30 | <0.36 | 2.27 |
| 2 – скв. 37кд | 0.48 | 0.28 | 1.98 | - | - | - |
| 3 – скв. 241 | 0.19-1.10 | 1.25-9.55 | 1.23-2.31 | 0.99-2.56 | 1.11-2.6 | 0.16-3.62 |
| 4 – р. Кадалинка | 0.09-0.36 | 0.07-0.25 | 0.38-1.50 | 5.11-7.84 | 4.60-8.75 | 0.31-3.80 |
| 5 – ручей | 0.03 | 0.26 | 2.13 | - | - | - |
| 6 – родник | 0.11 | 0.21 | 1.97 | - | - | - |
| 7 – р. Кадалинка | <0.01-0.03 | 0.06-0.20 | <0.01-0.36 | <0.30 | 2.16-16.2 | 0.78-8.94 |
| 8 – скв. 26кн | 1.31-1.58 | 1.07-9.85 | 0.82-0.85 | 32.7-115.7 | 43.7-110.0 | 2.42-298 |
| 9 – скв. 24кн | 0.08-0.17 | 0.65-3.86 | 1.20-1.30 | <0.30-2.28 | 2.44-12.9 | 1.01-260 |
| 10 – скв. 1028 | 1.05-1.13 | 0.84-6.46 | 0.37-0.38 | <0.30-3.54 | <0.36-6.04 | <0.18-2.18 |
| ПДК | 0.1 | 0.3 | 7.0 | 100 | 100 | 1000 |

Щелочная среда – одна из геохимических особенностей воды пульпы и отстойников. По золоотвалу ТЭЦ-9 г. Иркутска значения рН изменялись в интервале 8.16–11.25 [4], по золоотвалу ТЭЦ-1, с учетом ранее полученных данных, находились в пределах 8.16–9.40. Причина высокой щелочности заключается, по нашему мнению, в гидролизе оксидов кальция, в виде которых этот элемент находится в золошлаковых отходах, что видно из реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$.

Инфильтрация сульфатных вод отстойника привела к смене природного гидрокарбонатного, как по скважине водозабора, или сульфатно-гидрокарбонатного, как по скв. 1068 (табл. 1), на сульфатный (скв. 241) или гидрокарбонатно-сульфатный типы. За счет питания подземными водами, в том числе через самоизливающую скважину 37кд (рис. 1, т. 2), сульфат входит в распределение химического типа воды и р. Кадалинка, причем, в межень и малую воду он доминирует. При увеличении расхода реки за счет притока с верховья концентрации SO_4^{2-} в речной воде падают, но в нижней точке постоянно выше, чем в верхней. Соотношение концентраций сульфата по золоотвалу и некоторым водопунктам в зоне его влияния представлено на рисунке 2. Данные по двум последним замерам в т. 1 относятся к пульпе.

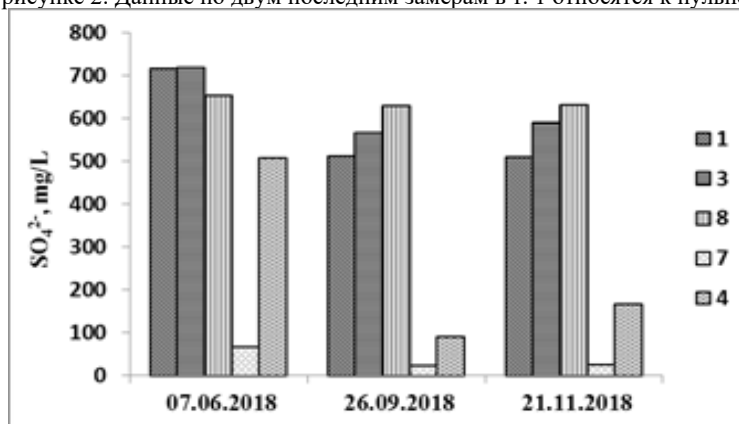


Рис. 2. Соотношение концентраций сульфатов в воде по пунктам и срокам опробование. Номера пунктов соответствуют рис. 1 и табл. 1

Изменение химического типа воды в зоне влияния золоотвала происходит в верхней гидродинамической зоне вблизи уровня подземных вод или при смешении вод более глубокого залегания при их подъеме в местах разгрузки. Этот случай иллюстрируют данные по ручью в т. 5. На участке в его питании вод более глубокого дренирования указывают наибольшие концентрации HCO_3^- и минерализация воды.

В результате фильтрационных утечек из золоотвала в подземных водах сформировался гидрогеохимический ореол протяженностью более 3 км и площадью около 10 км² с превышением предельно допустимых концентраций (ПДК) для вод хозяйственно-питьевого использования не только по сульфату, но и по Mg, F, Si, общей жесткости и минерализации. Значения ПДК по СанПиН 2.1.3684-21 приведены в таблице 1. В числе не соответствующих кондициям показателей выделяется магний. Если по другим перечисленным выше компонентам поступление их с утечками из отстойника очевидно, то содержание Mg в воде отстойника лишь немного превышает ПДК и практически одинаково с водой оз. Кенон, тогда как в подземных водах увеличивается в несколько раз. По-видимому, вызвано это петрологическими

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

особенностями водовмещающих пород участка. С ростом концентраций Mg увеличивается жесткость воды, которая по одному кальцию иногда ниже допустимой нормы.

Обогащение воды в водоносном комплексе в результате взаимодействия её с вмещающими породами возможно и по кремнию. Ранее повышение концентраций по нему по пробам скважины (точка 2, рис. 1), родника (т. 6) и р. Кадалинка в период межени интерпретировалось нами [2, 5] как следствие поступления Si с инфильтрационными водами золоотвала. Но данные по расположенной наиболее близко к ГЗО скважине 241 (т. 3), в воде которой концентрации Si оказались ниже 10 мг/л (табл. 1), показывают, что высокие содержания его могут формироваться *in situ*. Такая же природа высоких концентраций с превышением ПДК по Mn, Fe, Co и Ni. Только по марганцу и железу она определяется физико-химическими условиями водной среды, тогда как по кобальту и никелю по скв. 26кн связана, очевидно, с локальной геохимической аномалией во вмещающих породах.

Таким образом, трансформация химического состава подземных вод в зоне влияния фильтрационных утечек из золоотвала Читинской ТЭЦ-1 проявилась в следующем:

- природный гидрокарбонатный и сульфатно-гидрокарбонатный состав вод с преобладанием кальция в катионном составе сменился на сульфатный и гидрокарбонатно-сульфатный с преобладанием магния;
- выросла общая минерализация воды;
- сформировался обширный ореол загрязнения подземных вод протяженностью свыше 3 км на площади около 10 кв. км с превышением допустимых для питьевого использования концентраций сульфат-иона, магния, фтора, величин общей минерализации и жесткости воды.

Повышение концентрации в воде кремния могут быть как следствием фильтрации из золоотвала, так и формироваться в самом водоносном комплексе при взаимодействии воды с вмещающими породами. Не связаны с влиянием золоотвала случаи превышения питьевых норм по железу, марганцу, кобальту и никелю. Сток дренирующей этот ореол р. К

Литература

1. Золоотвалы твердотопливных тепловых электростанций как угроза экологической безопасности [Текст] / Л.М. Делицын, Н.Н.Ежова, А.С. Власов, С.В. Сударева // Экология промышленного производства. 2012. № 4. С. 15-26.
2. Замана Л.В. Гидрохимия отстойника золоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных вод в зоне его инфильтрационного влияния [Текст] / Л.В. Замана, Л.И. Усманова, М.Т. Усманов // Вестник Бурятского гос. ун-та. 2010. № 3, Химия, физика. С. 28-33.
3. Итигилова М.Ц., Тяжелые металлы в фито- и зоопланктоне озера Кенон (Забайкалье) [Текст] / М.Ц. Итигилова, Н.А. Ташлыкова, Е.Ю. Афонина // Сибирский экологический журнал. 2016. Т. 9. № 6., С. 783-789.
4. Фильтрационные утечки из золошлакоотвала и их взаимодействие с геологической средой [Текст] / С.Х. Павлов, А.И. Оргильянов, П.С. Бадминов, И.Г. Крюкова // Известия Иркутского гос. ун-та. Серия: Науки о Земле. 2014. Т. 7. С. 100-115.
5. Усманова Л.И. Геохимия подземных и поверхностных вод в зоне влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 [Текст] / Л.И. Усманова, Л.В. Замана, М.Т. Усманов // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Отв. редакторы Л.В. Замана, С.Л. Шварцев. 2018. С. 379-382.
6. Цыбекмитова Г.Ц. Содержание биогенных элементов (азот и фосфор) в воде озера Кенон – водоема-охладителя ТЭЦ-1 [Текст] / Г.Ц. Цыбекмитова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 7. С. 39-43.
7. Цыбекмитова Г.Ц. Качество фильтрационных вод золошлакоотвала ТЭЦ-1 и возможные пути их поступления в оз. Кенон (Забайкальский край) [Текст] / Г.Ц. Цыбекмитова // Вода: химия и экология. 2016. № 2. С. 11-17.
8. Экологическое состояние оз. Кенон – водоема-охладителя ТЭЦ-1 (Забайкальский край) [Текст] / Г.Ц. Цыбекмитова, А.П. Куклин, Н.А. Ташлыкова, Е.Ю. Афонина, Б.Б. Базарова, М.Ц. Итигилова, Е.П. Горлачёва, П.В. Матафонов, А.В. Афонин // Вестник Новосибирского гос. педагогического ун-та. 2017. Т. 7. № 3. С. 194-209.
9. Humbarde S.V. Impact of Indiscriminate Disposal of Waste from Thermal Power Plant on Groundwater Resources [Text] / S.V. Humbarde, D.B.F. Panaskar, R.S. Pawar // Universal J. Environ. Research and Technology. 2013. Vol. 3 (6). P. 630-640.

КОНЦЕПЦИЯ ПРОГРАММЫ ВОДНОБАЛАНСОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАПОВЕДНИКА «ВАСЮГАНСКИЙ»

Здвижков М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Государственный природный заповедник «Васюганский», г. Томск, Россия

Тема всестороннего изучения одной из крупнейших в мире болотных систем, именуемой Большим Васюганским болотом и приуроченной к Обь-Иртышскому водоразделу на юге Западной Сибири, интересует исследователей различного профиля уже не один десяток лет. Несмотря на это, изученность природных условий в районе расположения данного объекта остается очень слабой вследствие объективного ограничивающего фактора – исключительной труднодоступности интересующего района.

Создание в юго-восточной части Большого Васюганского болота (далее – БВБ) государственного заповедника «Васюганский» определяет, в соответствии с утвержденным Положением [1], в том числе, необходимость проведения на вверенной территории научных исследований. А это предоставляет возможность организации стационарной сети наблюдений и осуществления на территории БВБ многолетних непрерывных исследований по целому спектру направлений – ботаника, ландшафтоведение, геохимия, геология, экология, гидрология.

Ввиду того, что п.2 ст.5 Водного кодекса РФ от 03.06.2006 N 74-ФЗ (ред. от 01.05.2022) [2] относит болота к поверхностным водным объектам, первоочередной задачей для научной работы заповедника Васюганский представляется

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

количественная оценка параметров водного баланса, а также дальнейшие воднобалансовые наблюдения, которые позволят характеризовать и прогнозировать процессы накопления и расходования ресурсов влаги на исследуемой территории, что, в свою очередь, напрямую влияет на сформированные в данных условиях ландшафты и состав флоры и фауны, являющихся объектами охраны заповедника «Васюганский».

1. Организация метеорологических наблюдений на территории заповедника «Васюганский».

Расположение участка исследований в пределах водораздела обуславливает фактически единственный источник водного питания болота и болотных озер – атмосферные осадки. Помимо их количества, питание и водный режим болот зависит также от широкого ряда параметров, определяемых при *метеорологических наблюдениях*. Как правило, для решения локальных задач, связанных с необходимостью использования метеорологических данных (например, выполнение инженерно-гидрометеорологических изысканий для строительства), привлекаются данные по ближайшим метеостанциям существующей сети Росгидромета.

Ближайшими к территории заповедника «Васюганский» являются метеостанции Западно-Сибирского УГМС Пудино и Бакчар в Томской области, а также Крещенка и Северное в Новосибирской области (рис. 1). Расстояние от них до границ заповедника составляет соответственно 66, 48, 50 и 60 км. Учитывая требования п. 2.2.1.5 РД 52.04.107-86 «Наставление гидрологическим станциям и постам. Выпуск 1» [3], а также п. Б.2.1 РД 52.04.567-2003 «Положение о государственной наблюдательной сети» [4], зона репрезентативности каждой из указанных метеостанций лишь частично покрывает территорию заповедника.

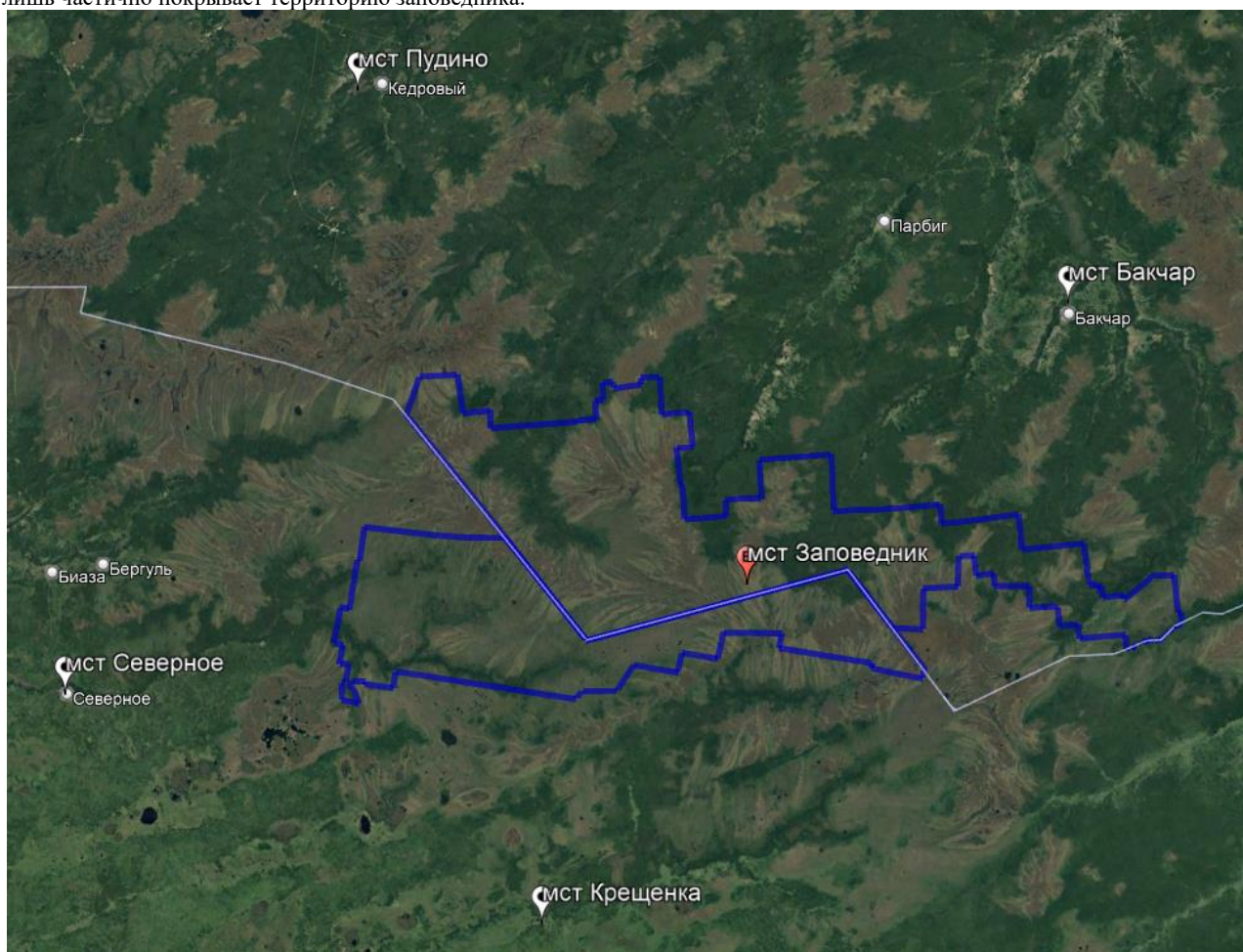


Рис. 1. Схема расположения существующих метеостанций Западно-Сибирского УГМС в районе исследований и проектируемой метеостанции заповедника «Васюганский».
□ - граница государственного заповедника «Васюганский»

Таким образом формирование климатической характеристики заповедника «Васюганский» может потребовать обработки массива данных метеонаблюдений по всем упомянутым станциям, что может повлечь увеличение погрешности определения климатических параметров и использование некорректных данных для дальнейших работ. В сложившихся условиях наличие собственной метеорологической станции позволит исключить упомянутый риск, а также, наряду с возможностью контроля качества выполняемых наблюдений, обеспечить гарантированный источник исходной метеорологической информации для ее использования в научных исследованиях.

Предусматривается размещение метеостанции на водораздельном заболоченном участке в районе истоков р. Парбиг и р. Андарма на территории заповедника «Васюганский». Состав наблюдений предполагает выполнение основных видов измерений и описаний:

- измерения давления, температуры и влажности воздуха;
- наблюдения над облачностью, количеством осадков и высотой снежного покрова;

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

- определение скорости и направления ветра;
- измерение температуры на поверхности и на разных глубинах в почве;
- измерение характеристик радиационного баланса;
- количественная характеристика испарения;
- наблюдения над горизонтальной видимостью и различными явлениями, происходящими в атмосфере (формой осадков, туманами, грозами, метелями и др.).

Основным путем организации наблюдений за метеорологическими параметрами на территории Заповедника предполагается установка автоматической метеорологической станции, что позволит получать необходимую информацию с длительными периодами без обслуживания станции (до 6-8 месяцев). Оптимальный с точки зрения доступности период для установки метеостанции – с ноября по март.

Характеристика приходной части водного баланса будет дополняться информацией о запасе воды в сезонном снежном покрове, которая будет получена по результатам маршрутной снегосъёмки.

2. Организация гидрологических наблюдений на территории ГПЗ «Васюганский».

2.1. Гидрологические исследования на малых водотоках.

Для оценки величины поверхностного и подземного стока с исследуемой территории в пределах границ заповедника предусматривается проведение гидрологических наблюдений с использованием автоматических гидрологических постов в верховьях рек Кёнга, Парбиг, Андарма, Галка, Тетеренка, Бакчар, Икса (Томская область), а также в верховье р. Тартас в Северном районе Новосибирской области (рис. 2). Ввиду того, что территория заповедника не полностью охватывает водосборные площади водотоков, дренирующих исследуемый водораздельный участок Большого Васюганского Болота, расходная часть водного баланса данного участка может быть определена частично. Однако, даже с учетом снижения объема водного стока пропорционально площади водосборов, не попадающих в границы заповедника «Васюганский», такая оценка позволит количественно охарактеризовать его большую часть.

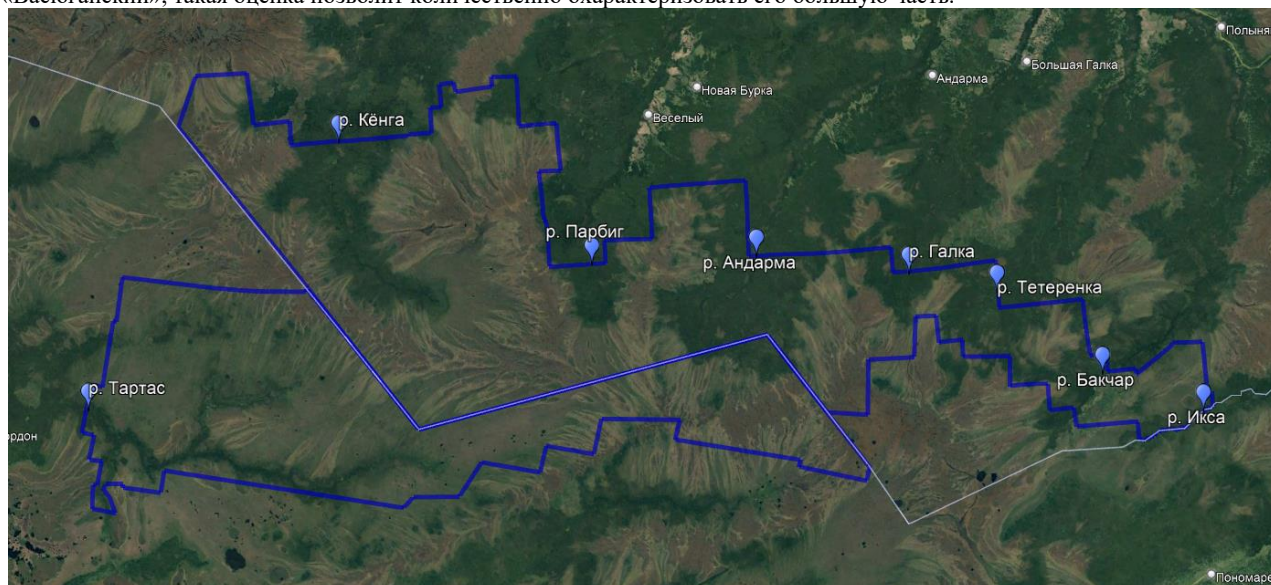


Рис. 2. Схема расположения проектируемых речных гидрологических постов на территории государственного заповедника «Васюганский».

■ - граница государственного заповедника «Васюганский»

При заложении и обустройстве гидрологических постов на водотоках предполагается производство ряда сопутствующих работ – разбивка морфостворов, установка репера и др. Основными видами измерений на постах будут являться определение скорости течения (расхода воды), уровня и температуры воды. Обобщение данной информации позволит характеризовать сток с исследуемой территории в годовом разрезе, уточнять для него сезоны водности, выделять виды и количественно характеризовать питание дренирующих исследуемый участок водотоков. Помимо этого, на гидрологических постах предполагается наблюдение за состоянием поверхности водного объекта и его ледовым режимом. Дополнительно автоматизированными постами предполагается измерение в речной воде pH, электропроводности и количества растворенного кислорода. Это позволит косвенно уточнять параметры химического состава вод и его изменения во времени.

2.2. Гидрологические исследования на болотах.

В дополнение к сети гидрологических постов, на территории заповедника «Васюганский» в пределах водораздельных торфяных залежей предусматривается закладка и обустройство автоматизированных постов, на которых предполагается производство наблюдений за уровнем болотных вод и послышной температурой торфяной залежи (рис. 3): водоразделы рек Кёнга и Парбиг, Парбиг и Андарма, Андарма и Галка, Галка и Тетеренка, Тетеренка и Бакчар, а также генеральный водораздел рек Обь и Иртыш.

Наличие данных о режиме колебания уровней болотных вод, наряду с известными связями уровней с водно-физическими характеристиками деятельного слоя болот (водоотдача, водопроницаемость, влажность и др.), позволят производить расчеты водообмена и водного баланса болот, уточнять механические свойства торфяных залежей [5]. Так, например, определение уклона поверхности болотных вод на участках уровневых постов, при наличии данных

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

о коэффициенте фильтрации и мощности деятельного слоя, позволит производить расчёт потока воды с болотного массива в заданном направлении.

Информация о температурных изменениях в разных слоях торфяной залежи дополнительно будет характеризовать содержание в ней влаги и процессы водообмена.

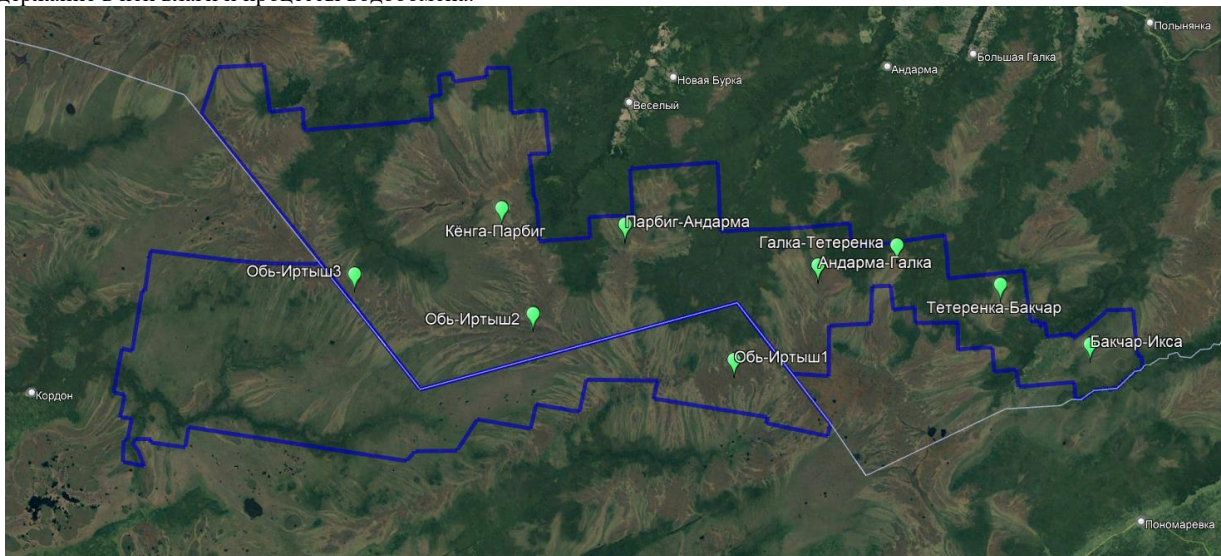


Рис. 3. Схема расположения проектируемых болотных гидрологических постов на территории государственного заповедника «Васюганский».

■ - граница государственного заповедника «Васюганский»

Кроме того, на участках исследований масштаб и направление фильтрации воды предполагается определять натурным косвенным способом, суть которого заключается во внесении на поверхность торфяной залежи вещества-маркера известной концентрации и последующем периодичном синхронном определении величины его концентрации на поверхности вокруг точки внесения и по слоям торфяной залежи. Визуально это можно представить в виде диаграммы на примере розы ветров (рис. 4) с возможностью фиксации величины концентрации маркера и направления, по котором она зарегистрирована.

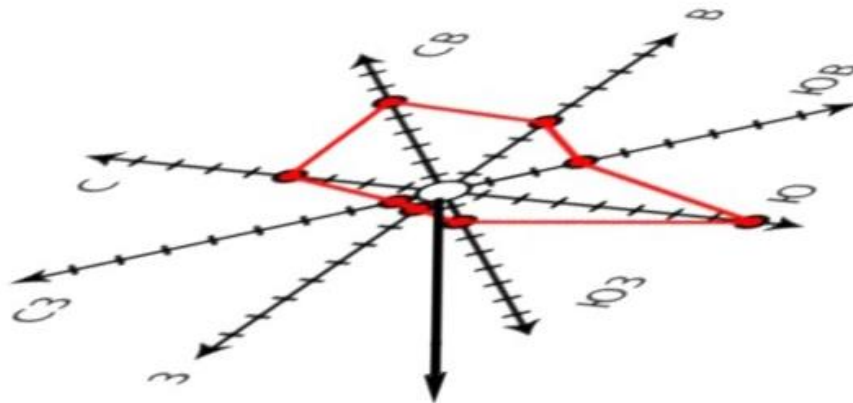


Рис. 4. Схема визуализации определения масштаба и направления фильтрации воды в торфяной залежи

В случае ультрапресных вод олиготрофных болот в качестве маркера рассматривается концентрированный раствор пищевой соли (NaCl) интенсивность и направление распространения которой возможно регистрировать датчиками удельной электропроводности. Данная методика опробована на участках низинного Обского болота (Ян Хэн).

2.3 Гидрологические исследования озер.

Наряду с изучением гидрологического режима олиготрофных болот и дренирующих их водотоков на изучаемых участках водоразделов в границах заповедника «Васюганский» в составе грядово-озерково-мочажинных ландшафтов присутствуют мелкие вторичные озера. Данные объекты, несмотря на свои небольшие размеры, но ввиду большого количества, представляют интерес как емкости свободной воды, не связанной с торфяными залежами, и, как следствие, участвующей в воднобалансовых процессах намного интенсивнее, чем болотные воды.

На территории Заповедника было выделено несколько крупных озер для обследования (оз. Сосновое, оз. Карасево, оз. Лабазное, оз. Большой Калгач, оз. Одинокое, оз. Рямовое, оз. Мелкое, оз. Пограничное, рис. 5). На них, по аналогии с болотными постами, предполагается установка озерных автоматизированных гидрологических постов. Основными параметрами, которые предполагается к измерению в водораздельных болотных озерах являются определение температуры воды, уровня воды и величины испарения с водной поверхности. Также неотъемлемой частью работ на озерах будет являться определение их морфометрических характеристик, а также описание подстилающих грунтов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Развертывание наблюдательной сети заповедника, включающей средства регистрации атмосферных параметров и гидрологических характеристик водотоков, водоемов и торфяных залежей болот, при планировании постоянных мониторинговых исследований позволит свести к минимуму риск влияния сторонних факторов на получение исходных данных, а также осуществлять контроль их полноты и достоверности.

Анализ данных о приходе и расходе влаги в пределах исследуемой территории позволит не только детально оценить параметры гидрологического режима исследуемых водных объектов, но и сформировать необходимую основу для разработки прогноза его изменения.

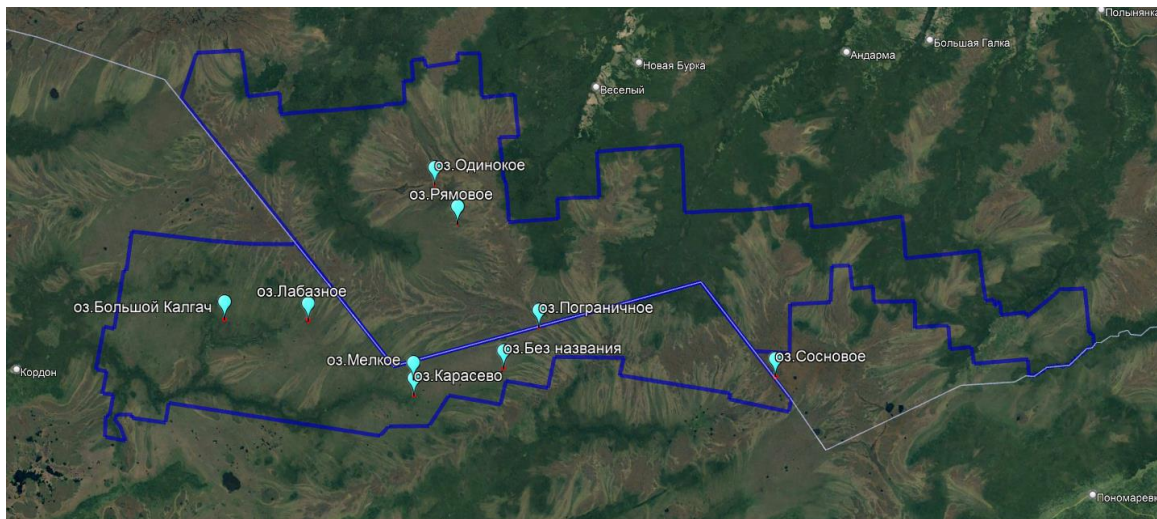


Рис. 5. Схема расположения проектируемых озерных гидрологических постов на территории государственного заповедника «Васюганский»
■ - граница государственного заповедника «Васюганский»

Кроме того, результаты количественной характеристики водного обмена, наряду с данными о химическом составе природных вод, послужат исходной информацией для оценки баланса вещества части уникального болотного комплекса – Большого Васюганского болота.

Литература

1. Об утверждении Положения о государственном природном заповеднике «Васюганский» [Электронный ресурс]: Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 августа 2020 г. N 562. – Доступ из справ.-правовой системы «Гарант».
2. Водный кодекс Российской Федерации [Электронный ресурс]: федер. закон от 03.06.2006 № 74-ФЗ. – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
3. Руководящий документ РД 52.04.107-86 «Наставление гидрометеорологическим станциям и постам. Выпуск 1. Наземная подсистема получения данных о состоянии природной среды. Основные положения и нормативные документы» (утв. приказом Государственного комитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной от 31 марта 1987 г. N 73) (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293721/4293721988.pdf>.
4. Руководящий документ РД 52.04.567-2003 «Положение о государственной наблюдательной сети» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gostassistant.ru/doc/458c822c-16ba-493f-8795-9209f9e7d37b>.
5. Иванов К.Е., Новиков С.М. Болота Западной Сибири, их строение и гидрологический режим [Текст] / К.Е. Иванов – Л.: Гидрометеоиздат, 1976. – 447с.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИТЬЕВЫХ ВОД НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ И ОЦЕНКА РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ

Колубаева Ю.В.¹, Иванова И.С.^{1,2}

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Томск, Россия

²Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Введение. Бурная хозяйственная деятельность человека оказывает негативное влияние на состояние природной среды, подвергая загрязнению не только поверхностные, но и подземные воды, которые принято считать наиболее защищенными от его воздействия. При этом все большее внимание исследователей привлекает химический состав подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения, поскольку качество вод является одним из главных факторов, определяющих здоровье людей. Район исследований, в пределах которого осуществлялось опробование вод, относится не только к территориям с активно развивающимся нефтегазодобывающим комплексом, но и к территориям с особыми природными условиями (с суровым климатом, развитием многолетней мерзлоты, заболоченности), которые определяют

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

специфику состава природных вод данной территории. В этой связи особо актуальным является изучение особенностей химического состава питьевых вод, а также оценка неканцерогенного риска для здоровья, обусловленного их употреблением.

Объекты и методы исследований. В основу данной работы положены результаты исследований, проведенных сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН в 2021 и 2022 гг. Опробование вод производилось в населенных пунктах Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) и Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО), территориально относящихся к Тюменской области. В результате экспедиционных работ было отобрано 10 проб (рис.), в числе которых 8 проб водопроводной воды (пункты опробования 1–8) и 2 пробы воды из частных скважин хозяйственно-питьевого назначения (пункты опробования 9 и 10).

В каждой точке опробования проводились измерения быстроменяющихся физико-химических показателей: температуры, pH, электропроводности, окислительно-восстановительного потенциала (HI98194, HANNA Instruments). В лаборатории физико-химических исследований ядра и пластовых флюидов ТФ ИНГГ СО РАН методом капиллярного электрофореза с использованием прибора «Капель-205» (Люмэкс, Россия) были определены содержания следующих компонентов: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , концентрации HCO_3^- определены методом титрования. Концентрации микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500 (Agilent Technologies, США) (GET, г. Тулуза, Франция). Обработка полученных данных проводилась при помощи пакета программы Microsoft Office Excel. Наименование химического типа воды дано с учётом содержания макрокомпонентов более 25 мг-экв% в порядке убывания их концентрации. При оценке содержания в воде железа и других компонентов использовали гигиенические нормативы, утвержденные СанПиН 1.2.3685-21 [11]. Оценка риска развития неканцерогенных эффектов проводили на основе расчёта коэффициента опасности (HQ) по методике, разработанной Американским агентством по охране окружающей среды [16], и согласно [10] по формуле: $\text{HQ} = \text{I}/\text{RfD}$, где: I – средняя суточная доза при пероральном поступлении химического вещества с питьевой водой, мг/(кг · день); RfD – референтная (безопасная) доза при хроническом пероральном поступлении химического вещества с питьевой водой, мг/(кг · день).



Рис. Схема опробования питьевых вод территории исследований

Результаты и их обсуждение. Результаты основных физико-химических показателей опробованных вод представлены в таблице 1. Все исследуемые воды являются пресными, величина общей минерализации изменяется от 28 до 679 мг/л. Значения pH соответствуют, как правило, нейтральному типу вод и находятся в пределах от 5,5 (слабокислые) до 7,4 (нейтральные). Значения показателя общей жёсткости варьируют в пределах от 0,2 до 1,1 мг-экв/л, что по классификации соответствует очень мягкому типу вод. По анионно-катионному составу воды очень разнообразны: от гидрокарбонатных кальциевых до хлоридных натриевых. Как видно из таблицы 1, в катионном составе вод появляется даже ион аммония в виду его высоких содержаний, а вот среди анионов сульфат-ион, напротив, нигде не входит в формулу ионно-солевого состава, поскольку во всех водах имеет низкие содержания. Хлорид-ион, а также натрий отмечаются в количествах не свойственных для данных вод, их повышенные содержания (табл. 1) вносят значительный вклад в изменение солёности воды, которая закономерно имеет наивысшие значения в тех водах, где концентрации Cl^- и Na^+ достигают своих максимумов. При этом превышений относительно установленных для этих элементов нормативов не обнаружено. Зафиксировано лишь незначительное превышение по иону аммония (г. Муравленко) и отклонение от норматива значения щелочно-кислотного показателя (г. Надым), обе пробы воды отобраны из не глубоких частных скважин (глубиной 16 и 25 м соответственно), эксплуатирующихся первый от поверхности четвертичный водоносный комплекс, который имеет тесную гидравлическую связь с поверхностными водами. Данные, представленные в таблице 1 свидетельствуют о том, что воды, отобранные из водопроводов в городах Сургут,

**ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

Таблица 1

Основные физико-химические показатели состава питьевых вод территории исследований

| Компонент | Пункт опробования | | | | | | | | | | ПДК |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|--|------|
| | Водопроводная вода | | | | | | | | Частные скв. | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| | Тип вод | | | | | | | | | | |
| | HCO ₃ ⁻ -CaMg | СНCO ₃ ⁻ -Na | Cl-Na | СНCO ₃ ⁻ -Ca | HCO ₃ ⁻ -CaNaMg | HCO ₃ ⁻ -Na | HCO ₃ Cl-Na | HCO ₃ Cl-Na | HCO ₃ ⁻ -Ca | HCO ₃ ⁻ -CaNH ₄ | |
| pH | 6,9 | 7,0 | 6,6 | 6,1 | 6,5 | 7,0 | 7,3 | 7,4 | 5,5 | 6,3 | 6-9 |
| Об. ж., мг-экв/л | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,3 | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,2 | 7 |
| HCO ₃ ⁻ , мг/л | 32,9 | 75,0 | 14,0 | 18,3 | 25,5 | 164,7 | 363,1 | 217,8 | 20,5 | 17,7 | |
| SO ₄ ²⁻ , мг/л | 1,2 | 2,7 | 0,9 | 9,9 | 3,0 | – | < 0,5 | < 0,5 | 5,0 | 3,4 | 500 |
| Cl ⁻ , мг/л | < 0,5 | 85,6 | 53,0 | 14,4 | 0,6 | 14,0 | 106,9 | 65,5 | 4,5 | < 0,5 | 350 |
| Ca ²⁺ , мг/л | 5,6 | 5,1 | 7,0 | 12,3 | 3,9 | 10,0 | 7,5 | 7,2 | 7,3 | 2,8 | |
| Mg ²⁺ , мг/л | 1,9 | 3,5 | 3,3 | 1,6 | 1,6 | 7,1 | 4,8 | 5,2 | 1,0 | 0,6 | 50 |
| Na ⁺ , мг/л | 3,1 | 71,0 | 24,7 | 3,4 | 3,4 | 45,3 | 189,0 | 103,9 | 2,6 | 1,5 | 200 |
| K ⁺ , мг/л | 0,5 | 2,1 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 1,4 | 2,3 | 1,5 | 0,5 | 0,5 | |
| NO ₂ ⁻ , мг/л | < 0,2 | – | – | – | – | – | 0,6 | < 0,2 | < 0,2 | – | 3,0 |
| NO ₃ ⁻ , мг/л | 1,0 | – | < 0,2 | 0,8 | < 0,2 | – | 5,3 | < 0,2 | 1,8 | – | 45 |
| NH ₄ ⁺ , мг/л | < 0,5 | – | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | 1,4 | < 0,5 | 1,7 | 1,5 |
| PO ₄ ³⁻ , мг/л | – | < 0,25 | – | – | – | – | – | < 0,25 | – | – | 3,5 |
| F ⁻ , мг/л | 0,13 | 0,23 | < 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,12 | 0,24 | 0,15 | < 0,1 | < 0,1 | 1,5 |
| Мин., мг/л | 47 | 245 | 104 | 62 | 39 | 243 | 679 | 403 | 43 | 28 | |
| Fe, мг/л | 0,05 | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,05 | 4,1 | 0,43 | 1,04 | 0,01 | 0,3 |
| Mn, мг/л | 5,8 | 24,3 | 172,5 | 70,3 | 6,7 | 6,0 | 48,5 | 35,7 | 364,2 | 69,5 | 100 |
| Li, мг/л | 1,2 | 1,4 | 0,8 | 2,5 | 4,3 | 7,5 | 8,7 | 6,4 | 0,5 | 1,5 | 30 |
| B, мг/л | 8,5 | 68,2 | 11,2 | 6,8 | 8,1 | 99,6 | 248,1 | 138,7 | 7,4 | 0,9 | 500 |
| Al, мг/л | – | 66,9 | 6,0 | 0,9 | 1,7 | – | 32,0 | 2,7 | 17,9 | 4,0 | 200 |
| Ti, мг/л | 0,8 | 2,5 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 1,3 | 1,0 | 3,3 | – | 0,4 | 100 |
| V, мг/л | 0,1 | 0,3 | 0,1 | – | – | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 100 |
| Cr, мг/л | 31,3 | 25,0 | 30,4 | 1,3 | 1,3 | 3,4 | 4,3 | 4,8 | 0,2 | – | 50 |
| Co, мг/л | – | – | 0,3 | – | – | 0,1 | 1,0 | 0,3 | 2,4 | 0,9 | 100 |
| Ni, мг/л | 0,2 | 0,3 | 1,3 | 0,9 | 0,1 | 0,6 | 1,9 | 0,6 | 2,9 | 2,5 | 20 |
| Cu, мг/л | 15,1 | 1,2 | 1,1 | 5,2 | 3,2 | 1,8 | 0,1 | 0,5 | 10,7 | 16,3 | 1000 |
| Zn, мг/л | 47,9 | 20,3 | 11,8 | 11,0 | 27,3 | 39,2 | 59,2 | 24,9 | 20,5 | 80,5 | 5000 |
| As, мг/л | 0,5 | 0,5 | 0,9 | – | – | – | 0,3 | 0,1 | – | 0,2 | 10 |
| Br, мг/л | 9,8 | 37,8 | 40,7 | – | – | 29,5 | 221,9 | 138,5 | 8,1 | – | 200 |
| Sr, мг/л | 27,6 | 13,0 | 23,0 | 22,1 | 24,5 | 104,1 | 111,6 | 82,3 | 25,7 | 14,1 | 7000 |
| Ba, мг/л | 2,0 | 0,7 | 1,3 | 15,9 | 3,8 | 5,8 | 14,7 | 6,2 | 64,6 | 5,0 | 700 |
| Pb, мг/л | 0,9 | 0,2 | 0,1 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 10 |

Примечание. Об. ж. – общая жесткость; Мин. – общая минерализация; «–» - не обнаружены при химическом анализе; скв. – скважина; ПДК – предельно-допустимая концентрация в соответствии с [11]; выделение жирным шрифтом и серым цветом – концентрации выше норматива; выделение жирным шрифтом – концентрации повышены.

Нефтеюганск и Пыть-Ях (ХМАО) имеют некоторую схожесть. В химическом составе этих вод наблюдаются повышенные или максимальные содержания HCO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, значений общей минерализации, компонентов азотной группы – NO₃⁻ и NH₄⁺, а также и некоторых микроэлементов – Fe, Li, B, Br, Sr.

При этом для элементов микрокомпонентного состава вод обнаружены не только повышенные содержания, но и превышения относительно установленных нормативов, к числу таких элементов принадлежат: Fe, Mn и Br (табл. 1). Как видно из таблицы, значительные превышения по железу (максимально в 13,5 раз) зафиксированы в водопроводной воде г. Пыть-Яха, в которой отмечено и самое максимальное содержание брома. Превышения относительно норматива также характерны для сопутствующего железу элемента – марганца, наибольшее значение которого составляет 364 мг/л (г. Надым, частная скважина, глубина 16 м), что выше ПДК в 3,5 раза. Разброс значений проанализированных показателей химического состава питьевых вод указывает на вероятность их загрязнения.

При этом приоритетными загрязнителями питьевой воды, подаваемой населению исследуемой территории, являются железо и марганец. Несоответствие нормативным показателям по этим компонентам в водопроводной воде централизованных систем водоснабжения, подразумевающих комплекс мероприятий по водоподготовке (качественной очистке, обеззараживанию, обезжелезиванию), может все же свидетельствовать о недостаточной подготовке воды перед подачей ее в сеть. Кроме того, существует проблема вторичного загрязнения питьевой воды в связи с неудовлетворительным санитарно-техническим состоянием распределительных сетей, о чем свидетельствуют опубликованные данные [1, 6, 8]. Так, на территории ЯНАО по состоянию на 2022 год среди отобранных из распределительной водопроводной сети проб питьевой воды на санитарно-химические показатели 13 % не соответствовали требованиям санитарных правил [8]. В 2021 году практически во всех муниципальных

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

образованиях ХМАО водопроводная вода также не соответствовала требованиям СанПиН [7]. При этом к основным причинам вторичного загрязнения, способствующих ухудшению качества питьевой воды, можно отнести: коррозию трубопроводов, высокий процент износа водопроводных сетей, возникновение аварийных ситуаций и несвоевременное их устранение, некачественное проведение работ аварийными службами, а также проводящееся не в полном объеме обеззараживание аварийных участков водопроводных сетей после ремонтных работ [8].

Таким образом, даже вода из централизованной распределительной сети, дойдя до конечного потребителя, не всегда соответствует нормативным требованиям. В связи с этим наряду с изучением химического состава воды на соответствие нормативам, предъявляемым для питьевых вод, важным аспектом является оценка возникновения возможных рисков для здоровья населения от употребления вод некондиционного качества на отдаленную перспективу.

На основе данных о содержании в водах Fe и Mn со сверхнормативными концентрациями, а также стандартных значений факторов экспозиции [10] для детской и взрослой возрастных групп были рассчитаны средние суточные дозы веществ при пероральном поступлении с питьевой водой. Полученные результаты и значение референтной дозы для перечисленных компонентов химического состава вод использовали для расчёта коэффициента опасности (HQ) (табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчетов коэффициента опасности по возрастным группам

| Компонент | Возрастная группа | Пункт опробования | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Fe | Дети | 0,01 | 0,02 | 0,002 | 0,002 | 0,01 | 0,01 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | 0,001 |
| | Взрослые | 0,005 | 0,01 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,005 | 0,4 | 0,04 | 0,1 | 0,001 |
| Mn | Дети | 0,003 | 0,01 | 0,1 | 0,03 | 0,003 | 0,003 | 0,02 | 0,02 | 0,2 | 0,03 |
| | Взрослые | 0,001 | 0,005 | 0,03 | 0,01 | 0,001 | 0,001 | 0,01 | 0,01 | 0,1 | 0,01 |

По данным, приведённым в таблице 2, видно, что потенциальный риск для детской возрастной группы создает железо, величина HQ в водах, отобранных в г. Пыть-Ях (ХМАО), приближается к единице. По результатам расчётов HQ в соответствии с классификацией, приведённой в руководстве по комплексной профилактике экологически обусловленных заболеваний на основе оценки риска [9], установлено, что в целом ситуация по марганцу и железу не вызывает опасения, так как значения коэффициента опасности для данных компонентов укладываются в диапазон минимального и допустимого уровней риска для обеих возрастных групп. Однако необходимо отметить, что при существующей проблеме вторичного загрязнения питьевой воды в связи с неудовлетворительным санитарно-техническим состоянием распределительных сетей вероятен риск фиксирования и более высоких концентраций железа в воде. Что, в свою очередь, повышает риск неблагоприятного прогноза в отношении развития заболеваний, которые могут возникнуть в результате хронического употребления вод с высоким содержанием железа. В частности, речь идет о таких заболеваниях неинфекционного характера, как: болезни кожи и подкожной клетчатки [2, 3, 4], болезни мочеполовой системы [3, 5, 12], органов пищеварения (гастрит, дуоденит, колит) [2, 3, 12, 13], болезни печени и органов дыхания [3], болезни эндокринной [3, 14] и костно-мышечной систем [3, 12], болезни крови и кроветворных органов [3], нейродегенеративные заболевания (болезнь Альцгеймера) [14, 15] и некоторые другие.

Выводы. По результатам проведенных исследований установлено, что специфической особенностью питьевых подземных вод территории исследований являются солевой состав (маломинерализованные ультрапресные воды с низкой жесткостью) и повышенные содержания таких металлов, как железо и марганец (нередко со значительным превышением нормативных показателей). Вариабельность содержаний элементов макрокомпонентного состава вод указывает на вероятность их антропогенного загрязнения. В целом уровни концентраций компонентов находятся в пределах установленных нормативов. Основными загрязнителями водопроводной воды являются железо и марганец, высокие содержания которых объясняются как природными условиями формирования химического состава подземных вод, так и особенностями водоподготовки на водозаборных станциях, а также вторичным загрязнением самих водопроводных систем. Оценка риска развития неканцерогенных эффектов для выбранных возрастных групп показала, что для детской (до 6 лет) возрастной группы все же существует потенциальный риск развития патологий неинфекционного характера таких, как болезни кожи, мочеполовой, эндокринной систем, органов пищеварения, нейродегенеративные заболевания и др.

Исследование выполнено за счет проекта фундаментальных научных исследований Российской академии наук №0266-2022-0016, Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Литература

1. Гигиеническая оценка содержания железа в водопроводной воде административных центров севера Тюменской области / В.В. Лапенко, Л.Н. Бикбулатова, Л.А. Миняйло, В.В. Харьков // Здоровье населения и среда обитания. – 2022. – Т. 30. – № 3. – С. 53–58.
2. Григорьев, Ю.И. Оценка риска загрязнения питьевой воды для здоровья детей Тульской области / Ю.И. Григорьев, Н.В. Ляпина // Гигиена и санитария. – 2014. – Т. 93. – № 3. – С. 23–26.
3. Егорова, Н.А. Влияние железа в питьевой воде на заболеваемость населения г. Орла / Н.А. Егорова, Н.В. Канатникова // Гигиена и санитария. – 2017. – Т. 96. – № 11. – С. 1049–1053.
4. Качество питьевой воды и заболеваемость atopической патологией у детей и подростков, проживающих в условиях йодного дефицита и антропогенного загрязнения окружающей среды / Д.А. Безрукова, А.А. Джумагазиев, А.Б. Мясичева, О.А. Шелкова // Экология человека. – 2010. – № 6. – С. 24–29.
5. Кику, П.Ф. Распространённость экологозависимых заболеваний мочеполовой системы в биоклиматических зонах Приморского края / П.Ф. Кику, Т.В. Горборукова, В.Ю. Ананьев // Гигиена и санитария. – 2013. – Т. 92. – № 5. – С. 87–91.
6. Лапенко, В.В. Эколого-физиологическая оценка химического состава водопроводной воды городов Ханты-Мансийск и Салехард / В.В. Лапенко, Л.Н. Бикбулатова, Е.М. Терникова // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2020. – № 3. – С. 159–167.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

7. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Ханты-Мансийском автономном округе-Югре в 2021 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Ханты-Мансийскому автономному округу-Югре, ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ханты-Мансийском автономном округе-Югре», 2022. – 194 с.
8. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Ямало-Ненецком автономном округе в 2022 году: Доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека в Ямало-Ненецком автономном округе», ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Ямало-Ненецком автономном округе», 2023. – 209 с.
9. Руководство по комплексной профилактике экологически обусловленных заболеваний на основе оценки риска. – М., 2017. – 68 с.
10. Р 2.1.10.1920–04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.
11. СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации (постановление от 28.01.2021 г. № 2, зарегистрировано в Минюсте России 29 января 2021 г. № 2296) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.
12. Скударнов, С.Е. Неинфекционная заболеваемость населения и риски для здоровья в связи с качеством питьевой воды / С.Е. Скударнов, С.В. Куркатов // Гигиена и санитария. – 2011. – Т. 90. – № 6. – С. 30–32.
13. Aamodt, G. The association between water supply and inflammatory bowel disease based on a 1990–1993 cohort study in southeastern Norway / G. Aamodt, G. Bukholm, J. Jahnsen, B. Moum, M.H. Vatn // American Journal of Epidemiology. – 2008. – V. 168(9). – P. 1065–1072.
14. Brewer, G.J. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans / G.J. Brewer // Chemical Research in Toxicology. – 2010. – V. 23(2). – P. 319–326.
15. Campbell, A. The role of aluminium and copper on neuroinflammation and Alzheimers disease / A. Campbell // Journal of Alzheimer's Disease. – 2006. – V. 10(2–3). – P. 165–172.
16. US EPA. Exposure Factors Handbook. (EPA/600/R-09/052F). – Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2011. – 1466 p.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И АНТРОПОГЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ХАБАРОВСКОМ ВОДНОМ УЗЛЕ Кулаков В.В.

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

Система вода-порода в водоносных горизонтах находится в условиях динамического равновесия, в котором накопление продуктов взаимодействия воды с минералами сдерживают протекание реакций, оставляя систему в практически неизменном состоянии [7]. Такая ситуация существует на природных объектах, не затронутых деятельностью человека. По-видимому, условия динамического равновесия несколько смещаются в сторону ускорения реакций на водозаборах, где водоподготовка питьевых вод ограничивается лишь откачкой воды, поскольку вынос продуктов реакций в процессе откачки становится более интенсивным. При использовании некондиционных подземных вод для питьевых нужд применяются различные методы водоподготовки, в том числе непосредственно в водоносном горизонте. В последнем случае на динамическое равновесие вода - порода в пласте оказывается воздействие, существенно изменяющее его параметры (рН, Eh и содержание Fe, Mn, и др.).

В области очистки подземных вод, содержащих избыточные концентрации нормируемых компонентов (Fe, Mn, As, Ni) эффективной технологией является внутрислоевая водоподготовка, успешно применяемая на ряде водозаборов в России уже более 30 лет, а за рубежом известная более 100 лет [2, 3]. В области водоподготовки питьевых вод, содержащих избыточные концентрации контролируемых компонентов, единственной безотходной технологией является внутрислоевая очистка подземных вод, успешно используемая на ряде водозаборов в России уже более 10 лет, а за рубежом известная более 100 лет.

В основу технологии заложена возможность искусственного создания вокруг водозаборных скважин биогеохимических зон с особыми окислительно-восстановительными условиями. В этих зонах насыщенная кислородом и освобожденная от избыточных концентраций углекислого газа вода закачивается в эксплуатационные скважины, через которые она инфильтруется в водоносный горизонт. Растворенный кислород окисляет избыточное количество железа и марганца, а очищенная подземная вода откачивается в сеть. Обезжелезивание и деманганация подземных вод наиболее активно происходят на границе вода-порода, где осуществляются химическая адсорбция, ионный обмен и микробиологические процессы.

Тунгусское месторождение подземных вод (рис.) расположено в Хабаровском водном узле в центральной части Среднеамурской депрессии, в междуречье Амура – Тунгуски, в 10 км западнее г. Хабаровска [2, 3].

В 1993 – 2006 годах МУП Водоканал г. Хабаровска ознакомился с более чем 30-летним опытом эксплуатации многих водозаборов с очисткой подземных вод от железа и марганца в пласте по технологиям SUBTERRA и VYREDOX в Германии, Швеции, Словакии и США. По результатам изучения и анализа опыта эксплуатации многих водозаборов с очисткой подземных вод в пласте в 2007 году была выбрана немецкая технология очистки подземных вод в пласте SUBTERRA. Эти установки, успешно работающие в Германии (с 1970-х годов), показали надежность и простоту управления технологическим процессом водоподготовки питьевых подземных вод [3].

Первый пусковой комплекс Тунгусского водозабора мощностью до 25 тысяч кубометров питьевой воды в сутки запущен в стадию пуско-наладочных работ 29 ноября 2011 года, а питьевая вода в город подается с июля 2012 года [2].

В геологическом строении территории [1] выделены наиболее древние палеозойские породы каменноугольные и пермские систем – метаморфизованные и рассланцованные глинистые, глинисто-алевритовые, глинисто-кремнистые, кремнисто-хлоритовые, хлорито-глинистые, филлитовидные и другие сланцы, а также спиллиты, диабазовые порфириты,

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

их туфо- и лавобрекчии. Мезозойский комплекс пород представлен скальными осадочными (аргиллит, алевролит, порфириды) и интрузивными породами (кварцевые диориты, гранодиориты, порфиридные граниты и гранит-порфиры).

Наибольшее площадное распространение на территории имеют кайнозойские осадочные породы Среднеамурской впадины, представленные угленосными палеогеновыми и неогеновыми уплотненными породами (глины, алевроиты, пески), а также четвертичными рыхлыми породами (галечники, пески, илы).

Гидрогеологические условия Хабаровского водного узла определяются его расположением в центральной части Среднеамурского артезианского бассейна [1, 2]. Палеозойский фундамент вскрывается скважинами на глубине 100 – 200 м. К нижней части гидрогеологического разреза чехла артезианского бассейна относятся палеогеновые и неогеновые отложения, представленные песками, пластами бурого угля, глин и слабосцементированных песчаников. Верхняя часть разреза чехла артезианского бассейна сложена плиоцен-голоценовыми рыхлыми образованиями приамурской свиты и плейстоцен-голоценовыми аллювиальными отложениями надпойменных и пойменных террас Амура и Тунгуски (пески, галечники, гравийники, супеси, изредка глины). Мощность водоносного горизонта плиоцен-голоценовых отложений приамурской свиты достигает 60 м. Подземные воды этого водоносного горизонта являются основным источником водоснабжения в районе г. Хабаровска. Глубина залегания уровней подземных вод от поверхности земли изменяется от 0,5 – 2 м в пойме р. Амур до 5-15 м на водоразделах междуречья.

Практически повсеместно водоносные горизонты перекрыты чехлом относительно водоупорных плиоцен-нижнеплейстоценовых отложений мощностью от 7 до 25 м, представленных глинами и суглинками. По окраинам Среднеамурской впадины и над выступами фундамента развиты глины и дресвянистые глины со щебнем.

В Хабаровском водном узле на Амуро-Тунгусском междуречье в районе Тунгусского водозабора с 2011 года осуществляется мониторинг за подземными водами водоносного горизонта плиоцен-нижнечетвертичных аллювиальных отложений. Наблюдательная сеть внешнего мониторинга вокруг водозабора состоит из 9 кустов скважин, оборудованных на 3 интервала гидрогеологического разреза.

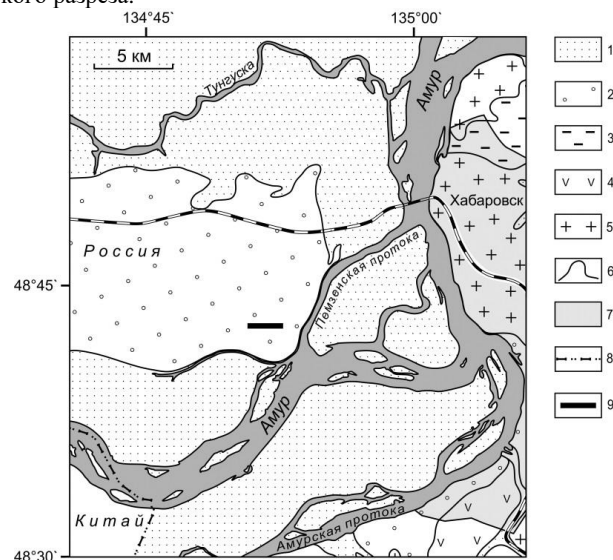


Рис. Гидрогеологическая схема Хабаровского водного узла

1 – плейстоцен-голоценовый аллювиальный водоносный горизонт; 2 – плиоцен-голоценовый аллювиальный водоносный горизонт приамурской свиты с покровными водоупорными отложениями; 3 – плиоцен-нижнеплейстоценовые относительно водоупорные отложения; 4 – мезозойская водоносная зона трещиноватости (метаморфизованные осадочные отложения фундамента артезианского бассейна); 5 – палеозойская водоносная зона трещиноватости (метаморфизованные отложения фундамента артезианского бассейна); 6 – границы геолого-гидрогеологических подразделений; 7 – площадь жилой и промышленной застройки Хабаровска; 8 – государственная граница Российской Федерации и Китайской Народной Республики; 9 – Тунгусский водозабор подземных вод

В 2013 году на р. Амур прошло катастрофическое за весь период наблюдений (более 120 лет) наводнение [6]. Минимальный уровень в конце зимнего меженного периода в апреле составил минус 0,12 м. Максимальный уровень в реке Амур у г. Хабаровска достиг отметки 8,08м, что на 1,5 - 2,5м выше исторически зафиксированного максимума. Слой поверхностных вод на Амуро-Тунгусском междуречье составил 0,2 – 1,0 м.

Уровни подземных вод в наблюдательных скважинах располагались ниже уровня поверхностных вод, затопивших территорию [5]. Разница в отметках уровней поверхностных и подземных вод на территории изменялась от 1,5 до 6,5 м. Наличие покровных суглинков на изучаемой территории обусловило затрудненный водообмен между поверхностными и подземными водами, в связи с чем активное влияние паводковых вод на подземную гидросферу не было отмечено [5].

По состоянию на конец 2020 г. можно сделать вывод об отсутствии на площади мониторинга значимого проявления депрессии напоров в продуктивной водоносной толще Тунгусского месторождения подземных вод [5].

Формирование состава подземных вод в междуречье рек Амура и Тунгуски происходит путем свободного водообмена. В вертикальном разрезе и по площади химический состав существенно не меняется, за исключением уменьшения с глубиной концентраций железа и марганца и некоторого роста концентраций кремния.

По составу подземные воды гидрокарбонатные натриево-кальциевые. Общая минерализация подземных вод составляет 127-176 мг/дм³. Величина рН изменяется в пределах от 5,8 до 6,3, Eh – от -30 до 50 мВ, органолептически

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

диагностируется наличие сероводорода. Концентрация кремнекислоты в воде изменяется от 30 до 65 мг/дм³ (14-20 мг/дм³ по Si), железа в форме Fe²⁺ от 15 до 30 мг/дм³, марганца от 1,4 до 2,1 мг/дм³, содержание нитритов не превышает 0,01 мг/дм³, нитратов 0,4 мг/дм³, фтора 0,04-0,15 мг/дм³, иона аммония до 1-2 мг/дм³ [2, 3].

Средняя концентрация двухвалентного растворенного железа в пределах значений от 25 до 30 мг/дм³, концентрация марганца в пределах от 2 до 3 мг/дм³. Естественный показатель pH около – 6,0 [3].

Биогеохимические процессы, происходящих в пласте, в результате регулярного насыщения подземных вод в скважинах кислородом через 3 недели работы привели к снижению концентраций железа до ПДК, а через 1,5 года работы привели к снижению концентраций марганца до ПДК и ниже [2, 9].

Содержание кремния в подземных водах характеризуется повышенными концентрациями в количествах от 10 до 19 мг/дм³, но четко прослеживается тренд его уменьшения по кустам наблюдательных скважин, приближенных к руслу Амура, в приречной зоне.

В природных водах территории с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа методом полного ионного тока были обнаружены различные органические соединения. Их абсолютный вклад в общий объем органических веществ был более высоким в подземных водах приречного куста наблюдательных скважин (65 – 75 компонентов). Максимальное количество компонентов было идентифицировано в апреле, которое было выше, чем в поверхностных водах Пемзенской протоки (45 компонентов). Количество идентифицированных органических компонентов составляет несколько десятков в каждой точке а их общий перечень превышает 130 наименований.

Подтопление территории в 2013 году при катастрофическом наводнении отразилось на уменьшении количества компонентов органического состава в водоносном горизонте. Не смотря на то, что приречный куст наблюдательных скважин расположен в зоне затопления поверхностными водами (на 3 м выше поверхности земли), в сентябре во всех скважинах количество определяемых компонентов органических веществ было ниже, в чем в Пемзенской протоке.

Во всех отобранных пробах подземных вод содержится высокая концентрация метана (0,2-0,9 мг/дм³). Всплеск содержания растворенного метана зафиксирован в июне 2014 года. В большинстве скважин количество углекислого газа в подземных водах составляет 30-50 мг/дм³. Кроме того, во всех исследуемых пробах подземных вод из наблюдательных скважин в районе Тунгусского водозабора был обнаружен сероводород.

После прохождения пика наводнения в подземных водах в зимний период 2013 – 2014 года отмечена тенденция увеличения концентрации железа от 7 – 10 до 20 – 30 мг/дм³, марганца от 0,4 - 0,5 до 0,8 – 2,0 мг/дм³ и примерно постоянные концентрации растворенного органического углерода (0,5 – 3,0 мг/дм³), кроме приречных кустов наблюдательных скважин. Прослежена тенденция уменьшения концентрации кремния.

Взаимодействие подземных вод с горными породами и поверхностными водами в естественных условиях формирования, а также при водоотборе на Тунгусском водозаборе, отражает динамику формирования ресурсов, заключающуюся в смене направления движения подземных вод в водоносном горизонте и изменению источников их формирования при эксплуатации, а также приводит к трансформации качественного состава подземных вод [5].

Исследования литологических характеристик водоносных пластов проводились в Инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН (г. Хабаровск, Россия) [4].

Особое внимание было уделено изучению распределения в песках сидерита и аморфного кремнезема, как потенциальных коагулянтов фильтров скважин.

Водоносные пески месторождения состоят из кварца (40-70 вес. %) и полевого шпата (анортит, альбит, ортоклаз, 20-50 вес. %), к которым в количестве первых процентов примешиваются халцедон, слюды и глинистые минералы. В виде единичных зерен встречаются гранат, пироксены, амфибол и акцессорные – циркон, рутил, сфен. Отмечаются слои, обогащенные растительными остатками и обломочным материалом гравийно-галечной размерности [5].

Содержание сидерита в песках варьирует от 0 до 14,35 вес. %, в целом увеличиваясь с глубиной. Сидерит кристаллизуется в поровом пространстве песков, иногда практически полностью закупоривая его бурой кристаллической массой с образованием конкреций. Концентрации железа и марганца в валовом составе песков варьируют в пределах 1,93-13,66 и 0,12-1,86 вес. %, соответственно, изменяются согласованно и коррелируются с количеством сидерита. Поскольку собственные минералы (окислы и гидроокислы) железа и марганца не обнаружены, предполагается, что они практически в полном объеме входят в состав сидерита.

В большинстве образцов водоносных песков присутствует аморфный кремнезем в виде тонкозернистых хлопьевидных агрегатов. Его содержание колеблется в пределах 5-15 вес. % и не зависит от близости точки опробования к эксплуатационной скважине.

Во всех пробах водоносных песков отмечается наличие тонкой фракции, состоящей из глинистого материала, аморфного кремнезема, тонкозернистого сидерита и микрообломков преимущественно полевошпатового состава. Ее компоненты имеют как первично осадочную природу, так и представляют собой продукты разрушения минералов песков при взаимодействии с подземными водами, циркулирующими в пласте.

Высвобождение кремнезема в процессе разрушения полевых шпатов и других минералов песков (пироксены, амфиболы, слюды), обеспечивает высокое содержание растворенного кремнезема в подземных водах междуречья Амура и Тунгуски, и наличие в составе тонкой фракции водоносного горизонта аморфного кремнезема [8].

Внутрипластовая подготовка питьевых подземных вод меняет условия взаимодействия воды с минералами водовмещающих пород водоносного горизонта вблизи от эксплуатационных скважин. Скорость и направление водотока в процессе инфильтрации (закачки) и откачки существенно меняются. Удаление из закачиваемой воды избытков углекислоты и добавление в нее кислорода кардинально меняют состав воды и ее свойства. В частности, Eh увеличивается до 250-500 mV. Динамическое равновесие в системе вода-порода водоносного горизонта меняется на явно неравновесное. Кроме того, вблизи эксплуатационных скважин существенные изменения происходят в бактериальном сообществе: насыщение воды кислородом приводит к резкому увеличению биомассы [9]. В результате вокруг эксплуатационных скважин формируются области – биогеохимические реакторы – в которых протекают процессы осаждения в водоносном горизонте из подземных вод железа и марганца [8].

Создание аэробных условий вокруг скважин стимулирует рост железомарганцевых бактерий [8, 9].

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Опытным путем установлено, что такой биогеохимический реактор вокруг скважин начинает работать «на полную мощность» по очистке воды от железа ($Fe < 0,3 \text{ мг/дм}^3$) через 7 дней, по очистке от никеля – 7 месяцев, а по очистке от марганца ($Mn < 0,1 \text{ мг/дм}^3$) только через 1,5 года

Минералогические исследования материала песчаной фракции из наблюдательных скважин показали, что в них в интервале расположения водозаборных фильтров эксплуатационных скважин окислы и гидроокислы железа и марганца отсутствуют. В то же время вблизи зон биогеохимических реакторов наблюдается значительное количество тонкокристаллического сидерита.

При регенерации скважин соляной кислотой из минералогических изменений достоверно зафиксировано резкое уменьшение в составе песков сидерита вплоть до его полного исчезновения в непосредственной близости от фильтров. Причиной этого является разложение сидерита при взаимодействии с соляной кислотой, закачиваемой в скважины в процессе их регенерации. Свидетельством растворения сидерита, поскольку других карбонатных минералов в отложениях аллювиальных отложений не обнаружено, являются мощные выбросы углекислого газа из ближайших наблюдательных скважин, расположенных на расстоянии до 6 м от эксплуатационной [8].

В агрессивной среде закачиваемых в эксплуатационные скважины насыщенных кислородом (при окислении) и кислотой (при регенерации) вод более интенсивно идет разложение и силикатных компонентов песков. Окисленные соединения железа, образующиеся при внутрипластовом окислении, под воздействием природных бескислородных подземных вод с высоким содержанием CO_2 и низкими значениями pH, преобразуются в Mn-содержащий сидерит. Таким образом, на Тунгусском водозаборе основным коллектором окисленных железа и марганца выступают не окислы и гидроокислы, а техногенный тонкокристаллический сидерит, накапливающийся на периферии реакционных зон. Железосодержащие силикаты в этом процессе не образуются.

После обработки соляной кислотой изучаемый материал песчаных отложений приобрел светло-бежевый цвет. Под оптическим микроскопом в нем различаются микрообломки кварца и полевых шпатов, тонкозернистая масса и состоящие из этих материалов композиты.

Нерастворимый в кислотах композит сложен песчинками и угловатыми микрообломками матричного материала, сцементированными тонкозернистым материалом. Во всех случаях обнаружения сцементированных песков из наблюдательных скважин, расположенных на расстоянии до 20 м от эксплуатационных, роль цемента выполнял сидерит. Такие композиты, состоящие из окатанных матричных песчинок и микрообломков полевых шпатов, пироксенов и кварца, сцементированных тонкозернистым алюмосиликатным материалом, являются основным компонентом, который заполняет поровое пространство водоносного горизонта в зоне фильтров в период эксплуатации водозаборных скважин.

В водоносном горизонте междуречья Амура и Тунгуски идут естественные процессы разрушения матричных минералов песков – полевых шпатов, пироксенов, сидерита, в меньшей мере – кварца. В результате этого разрушения в подземных водах месторождения формируются повышенные содержания Na, K, Al, Ca, Si, которые участвуют в образовании вторичных минералов – глинистых и аморфного кремнезема. Кроме того, образуются твердые продукты разрушения – микрообломки полевых шпатов, кварца, темноцветных минералов матрицы водоносного горизонта. Цементирование водоносных песчано-гравийных отложений в процессе геологического развития в той или иной мере происходит по всему разрезу изученных скважин.

В зонах биогеохимических реакторов при подготовке питьевых подземных вод в водоносном горизонте на участках эксплуатационных скважин к этим естественным продуктам взаимодействия подземных вод и горных пород добавляются окисленные формы железа и марганца, которые вместе с твердыми продуктами разрушения и глинистыми минералами образуют специфический нерастворимый в кислотах композит, участвующий в кольматаже при фильтрового пространства эксплуатационных скважин.

Литература

1. Геологическое строение и инженерно-геологические условия Хабаровска и его окрестностей [Текст]: монография / В. Г. Варнавский, А. Э. Даммер, И. М. Тюрин и др.; под ред. В. Г. Варнавского. – Хабаровск: Изд-во ИТИГ ДВО АН СССР, 1991. – 113 с.
2. Кулаков В.В. Тунгусское месторождение некондиционных подземных вод для водоснабжения Хабаровска – от выбора объекта до начала эксплуатации [Текст] / В.В. Кулаков // Гидрогеология сегодня и завтра: наука, образование, практика: Материалы международной научной конференции: Москва, 22-24 мая 2013 г.: к 60-летию со дня основания кафедры гидрогеологии МГУ им. Ломоносова. – М., МАКС Пресс – 2013. – С. 449 – 455.
3. Кулаков В.В. Использование внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца (на примере г. Хабаровск) [Текст] / В.В. Кулаков // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук – 2013 – № 2 (168). – С. 84 – 89.
4. Природные и техногенные процессы минералообразования в водоносном горизонте Амуро-Тунгусского междуречья [Текст] / В.В. Кулаков, Н.В. Бердников, В.О. Крутикова и др. // Тихоокеанская геология. – 2019. – Т. 38. – № 2. – С. 63 – 72.
5. Кулаков В. В. Взаимодействие подземных и поверхностных вод в зоне Хабаровского водного узла [Текст] / В. В. Кулаков, Р. С. Штенгелов, Д. В. Матвеев // Науки о земле и недропользование. – 2021. – Т. 44. – № 2. – С. 151–158. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-2-151-158>
6. Махинов А. Н. Наводнение в бассейне Амура 2013 года: причины и последствия [Текст] / Махинов А. Н., Ким В. И., Воронов Б. А. // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2014. № 2. С. 5–14.
7. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами [Текст] / С.Л. Шварцев // Геология и геофизика – 1991. – № 12. – С. 16-51.
8. Kulakov V.V. Hydrogeochemical processes in the Tunguska reservoir during in situ treatment of drinking water supplies [Text] / V.V. Kulakov, N.V. Berdnikov // Applied Geochemistry. 2020. – 120. – 104683. <http://www.elsevier.com/locate/apgeochem>.
9. Kulakov, V.V. Riverbank Filtration as an Alternative to Surface Water Abstraction for Safe Drinking Water Supply to the City of Khabarovsk, Russia [Text] / V.V. Kulakov, N.K. Fisher, L.M. Kondratieva, T. Grischek. In C. Ray and M. Shamrukh (eds.) // Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries. Springer Science + Business Media. 2011. – Т. 103. – С. 281-298.

**ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РОДНИКОВ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ
ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДА И ЮГО–ЗАПАДА ГОРОДА МОСКВЫ**

Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Филатова О.Р.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Родники, расположенные в границах особо охраняемых природных территорий (ООПТ) в черте городских агломераций, представляют особый интерес, поскольку традиционно используются жителями для питьевых целей. Многим родникам присвоен статус памятников природы [3, 4, 5]. С учетом отнесения родников к источникам нецентрализованного водоснабжения, контроль качества их вод является актуальной задачей и ее решению посвящен ряд научных работ [2, 9, 13].

Согласно Закону «Об особо охраняемых природных территориях в городе Москве», принятому в 2001 г. [3], в российской столице выделены 10 категорий особо охраняемых территорий: от национального и природного (природно-исторического) парка до памятников природы, городских лесов и водоохраных зон. Крупнейшими по площади ООПТ на западе и юго-западе Москвы являются природно-исторические парки (ПИП) «Битцевский лес» и «Москворецкий» и заказники «Теплый стан» и «Воробьевы горы» [4, 5].

ПИП «Битцевский лес», организованный в 1994 г., – вторая по величине ООПТ после парка «Лосиный остров». В непосредственной близости от него находится заказник «Теплый стан», созданный в 1998 году. Данные ООПТ расположены на юго-западе Москвы в центральной части Теплостанской возвышенности, относящейся к Москворецко-Окской полого-увалистой равнине, геологическое строение которой во многом определено развитием ледниковых покровов в плейстоцене. Рельеф возвышенности сильно расчленен глубокими долинами рек Чертановки, Городни, Битцы и их притоков, балками и оврагами.

Заказник «Воробьевы горы» основан в 1998 году в одноименной местности, расположенной в пределах уступа Теплостанской возвышенности, который на 70 метров возвышающийся над урезом Москвы-реки. Высокий и крутой склон речной долины расчленен глубокими балками. Характерная особенность заказника – широкое развитие оползневых террас. Почти на всем протяжении Воробьевы горы покрывает старый широколиственный лес. Корни мощных деревьев надежно закрепляют крутые склоны от размывания и эрозии.

ПИП «Москворецкий» (также созданный в 1998 г.) выделяется среди ООПТ Москвы наибольшим ландшафтным и биологическим разнообразием и включает в себя Строгинскую, Мневниковскую и Крылатскую поймы, Щукинский полуостров, Рублевский лес, зеленый участок Карамышевской набережной, Крылатские холмы и Фили-Кунцевский лесопарк.

В связи с сильной расчлененностью рельефа на территории рассматриваемых ООПТ наблюдаются многочисленные выходы подземных вод. Состав вод формируется при взаимодействии с вмещающими породами. Верхнюю часть геологического разреза описываемых территорий слагают отложения каменноугольной, юрской, меловой и четвертичной систем. Сильнотрещиноватые органогенные известняки каменноугольного возраста вскрыты скважинами на абсолютной отметке около 110 м. Выше по разрезу наблюдаются черные плотные глины оксфордского возраста и отложения волжского яруса верхней юры, представленные в верхней части песками с прослоями глин, а в нижней – плотными черными глинами мощностью до 15 м. На юрских терригенных отложениях залегают нижнемеловые толщи неокон-аптского возраста, представленные песками с незначительными прослоями глин, и глины альбского возраста. Перекрываются нижнемеловые толщи четвертичными флювиогляциальными, моренными и покровными отложениями [12].

Согласно крупномасштабному картированию гидрогеологических условий Москвы и области, проведенному сотрудниками Института геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН [4], в верхней толще в области распространения московской и донской морен водоносные горизонты и разделяющие их слабопроницаемые отложения объединяют в надморенный (межморенный) водоносный комплекс, а всю залегающую над юрскими глинами водоносную толщу – в надюрский водоносный комплекс. Надюрский водоносный комплекс распространен повсеместно и наиболее полно представлен именно на правом берегу р. Москвы на территории западного и юго-западного округов г. Москвы, где состоит из 5 и более водоносных горизонтов в четвертичных (аллювиальных, флювиогляциальных), меловых и верхнеюрских отложениях. В пойме р. Москвы и ее главных притоков надюрский комплекс содержит единственный водоносный горизонт в аллювиальных отложениях, залегающих непосредственно на каменноугольных отложениях. В местах отсутствия надморенного надюрский комплекс залегают первым от поверхности, на остальной территории имеет с ним тесную гидравлическую связь. В этой же работе отмечено, что подземные воды надморенного и надюрского комплексов загрязнены. В пределах селитебных районов и промзон воды отличаются высокой минерализацией, концентрацией хлоридов, сульфатов, тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Летом 2022 года нами было проведено опробование 19 каптированных родников, расположенных в пределах ООПТ западного и юго-западного округов Москвы. Все изученные родники дренируют надюрский водоносный комплекс. В ходе полевых обследований местоположение (координаты и абсолютную высоту) родников фиксировали с помощью GPS-приемника, измеряли дебит родника объемным способом, согласно [1], определяли температуру, pH и электропроводность с использованием портативных pH–метра PH–200 и кондуктометра COM–100 соответственно (табл. 1). Для определения содержания анионов воду отбирали в емкости из полиэтилена «под крышку». Для определения содержания главных катионов и микроэлементов пробы фильтровали через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0.45 мкм в пробирки из полипропилена вместимостью 15 мл и подкисляли фильтрат HNO₃ (ос.ч.) до pH <2. Содержание главных катионов (Ca, Mg, Na, K) и микроэлементов (Fe, Mn, Sr, Ba, Al, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Mo) анализировали методом ИСП–МС (масс–спектрометр ELAN–6100). Калибровку осуществляли по растворам мультиэлементного стандарта (набор ICP–MS–68A,B). Правильность измерений контролировали использованием внутреннего стандарта (Indium ICP Standard CertiPUR). Контроль точности проводили измерением стандартного раствора CRM–TMDW. Погрешность отдельных измерений не превышала 3 %.

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Таблица 1

Журнал отбора образцов воды из родников

| № пп | Координаты, с.ш., в.д. | Абс. высота, м | Описание места отбора | Номер образца | D | T | σ | pH |
|--|------------------------|----------------|--|---------------|------|----|------|-----|
| Природный заказник «Теплый стан» | | | | | | | | |
| 1 | 55,632539 37,504837 | 230 | Родник «Холодный» | P-1* | 0,14 | 15 | 940 | 6,5 |
| Природно-исторический парк «Битцевский лес» | | | | | | | | |
| 2 | 55,632277 37,556836 | 195 | Группа из трех родников в долине р. Чертановка (Серебряные родники) | P-2* | 0,02 | 15 | 680 | 6,4 |
| 3 | 55,631640 37,576758 | 185 | Родник на р. Чертановка, до впадения Дубининской речки | P-3 | 0,04 | 12 | 450 | 6,8 |
| 4 | 55,610351 | 240 | Новоясеневский родник в квартале 20 Битцевского леса. Два выхода | P-4-1* | 0,03 | 13 | 614 | 6,9 |
| 5 | 37,523160 | | | P-4-2* | 0,04 | 11 | 400 | 7,0 |
| 6 | 55,593238 37,558013 | 230 | Родник в квартале 22 Битцевского леса. 600 м к юго-востоку от дирекции природного парка, 400 м на юг от ул. Академика Янгеля | P-6* | 0,07 | 11 | 310 | 5,7 |
| 7 | 55,620651 37,523512 | 240 | Родник на территории усадьбы «Узкое» | P-7* | 0,04 | 10 | 419 | 7,1 |
| Природный заказник «Воробьевы горы» | | | | | | | | |
| 8 | 55,708469 37,548476 | 170 | Родник в 40 м ниже стелы Герцену и Огареву, 360 м на запад от фуникулера | ВГ-1* | 0,11 | – | 1099 | 7,3 |
| 9 | 55,713644 37,538813 | 150 | Облагороженный родник около велодрома ВМХ | ВГ-2* | 0,11 | – | 847 | 7,2 |
| 10 | 55,718170 37,537742 | 120 | Облагороженный родник в 400 м к северо-востоку от пересечения Мичуринского просп. и ул. Косыгина, в левом борту оврага | ВГ-3* | 1,5 | – | 889 | 7,0 |
| 11 | 55,708132 | 125 | Группа из двух родников в 180 м от пристани Ленинские горы | ВГ-4 | 0,5 | – | 1285 | 7,0 |
| 12 | 37,564730 | | | ВГ-5 | 0,4 | – | 1350 | 6,9 |
| Природно-исторический парк «Москворецкий» | | | | | | | | |
| 13 | 55,753650 37,423763 | 150 | Родник в 240 м на юго-запад от церкви Рождества Пресвятой Богородицы в тальвеге оврага Каменная Клетва | M-1* | 1,3 | 9 | 765 | 6,9 |
| 14 | 55,754826 37,429306 | 140 | Два родника в 200 м на юго-восток от церкви Рождества Пресвятой Богородицы, в 500 м на юго-запад от трибуны канала в правом борту оврага Каменная Клетва | M-2* | 0,05 | 10 | 1000 | 7,0 |
| 15 | 55,754841 37,429121 | 140 | | M-3* | 0,13 | 10 | 915 | 7,3 |
| 16 | 55,746011 37,435700 | 140 | Родник в 450 м вниз по течению р. Москвы от Крылатского моста, в 100 м от уреза воды в подножье оползневого склона | M-4* | 2,0 | 10 | 1410 | 7,0 |
| 17 | 55,741475 37,444985 | 150 | Родник в 800 м выше по течению р. Москвы от пристани Кунцево, в 150 м вверх по оврагу от уреза воды | M-5* | 2,0 | 10 | 920 | 6,8 |
| 18 | 55,768733 37,490352 | 125 | Два родника в 200 м ниже по течению р. Москвы от Карамышевского моста в 5 м от уреза воды, в тыловом шве поймы | M-6* | 0,14 | 15 | 1950 | 8,0 |
| 19 | 55,768674 37,490517 | 125 | | M-7* | 0,13 | 15 | 2050 | 8,0 |

Примечание: * – родник является памятником природы регионального значения; прочерк – информация отсутствует; D – дебит родника, л/с; T – температура, °C; σ – электропроводность воды, мкСм/см

Содержание Cl⁻ и HCO₃⁻ оценивали методами объемного титрования; NO₃⁻ и NH₄⁺ – методом потенциометрии; SO₄²⁻ методом рентгенофлуоресцентного анализа с предконцентрированием по методу высушенной капли [8].

Макрокомпонентный состав вод представлен в таблице 2. Расхождение сумм эквивалентных концентраций катионов и анионов не превышало 5 %. Для графического изображения использована диаграмма Пайпера [13], построенная с помощью модуля GSS программного пакета The Geochemist's Workbench (GWB) в варианте бесплатной версии GWB Community Edition [7] (рис. 1). Состав изученных вод соответствуют типам I (Ca–Mg–Cl–SO₄) и IV (Ca–Mg–HCO₃) на диаграмме Пайпера.

**ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

Таблица 2

Макрокомпонентный состав вод родников (мг/л)

| Номер образца | М | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ |
|---|------|------------------|------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|
| Природный заказник «Теплый стан» | | | | | | | | | | |
| Р-1 | 649 | 117 | 26 | 34 | 1,7 | 0,6 | 236 | 66 | 148 | 19 |
| Природно-исторический парк «Битцевский лес» | | | | | | | | | | |
| Р-2 | 418 | 58 | 18 | 42 | 4,3 | 1,0 | 116 | 36 | 140 | 4,3 |
| Р-3 | 407 | 68 | 17 | 10 | 0,8 | 0,3 | 269 | 28 | 12 | 2,2 |
| Р-4-1 | 503 | 83 | 24 | 10 | 0,3 | 0,2 | 300 | 34 | 39 | 12,9 |
| Р-4-2 | 343 | 50 | 16 | 12 | 1,2 | 0,2 | 216 | 29 | 15 | 4,3 |
| Р-6 | 211 | 32 | 9 | 12 | 1,1 | 0,3 | 58 | 54 | 31 | 14 |
| Р-7 | 326 | 60 | 13 | 7 | 0,6 | 0,3 | 197 | 29 | 11 | 8,9 |
| Природный заказник «Воробьевы горы» | | | | | | | | | | |
| ВГ-1 | 885 | 172 | 38 | 13,7 | 1,5 | 0,9 | 429 | 113 | 101 | 15,6 |
| ВГ-2 | 701 | 132 | 26 | 12,7 | 1,9 | 0,9 | 422 | 45 | 52 | 8,6 |
| ВГ-3 | 704 | 131 | 30 | 9,5 | 1,7 | 0,7 | 417 | 31 | 81 | 2,2 |
| ВГ-4 | 944 | 191 | 40 | 20,9 | 1,4 | 0,7 | 415 | 110 | 153 | 11,2 |
| ВГ-5 | 1026 | 208 | 40 | 20,8 | 1,4 | 0,7 | 431 | 149 | 162 | 12,3 |
| Природно-исторический парк «Москворецкий» | | | | | | | | | | |
| М-1 | 560 | 104 | 28 | 5 | 0,9 | 1,2 | 276 | 59 | 66 | 20 |
| М-2 | 795 | 148 | 37 | 9 | 0,9 | 0,8 | 404 | 132 | 50 | 13 |
| М-3 | 669 | 125 | 33 | 7 | 1 | 0,7 | 316 | 126 | 48 | 12 |
| М-4 | 930 | 173 | 58 | 22 | 1,4 | 0,9 | 316 | 124 | 224 | 11 |
| М-5 | 721 | 121 | 34 | 6 | 1,2 | 0,7 | 384 | 90 | 78 | 6 |
| М-6 | 1378 | 227 | 43 | 123 | 9 | 2,6 | 392 | 217 | 351 | 13 |
| М-7 | 1392 | 223 | 45 | 146 | 15 | 4,3 | 426 | 135 | 366 | 32 |
| ПДК | 1500 | – | – | – | – | 1,5 | – | 500 | 350 | 45 |
| ПВЗВ | 354 | 38,3 | 16,5 | 23,8 | 2,74 | – | 222 | 18,2 | 15,9 | 2,13 |

Примечание: М – минерализация, ПДК – предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, согласно [10]; ПВЗВ – среднее содержание в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата [11]

Концентрация микроэлементов в водах родников (табл. 3) находится, как правило, на уровне, характерном для подземных вод зоны выщелачивания умеренного климата [11], и за редким исключением не превышает ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Превышения ПДК питьевых вод [10] наблюдается для Fe (образцы ВГ-2, ВГ-3 и М-4) и Mn (образцы М-5 и М-6). Эти элементы в воде относятся к третьему классу опасности (умеренно опасные вещества), за величину ПДК приняты оценки по органолептическому показателю вредности (запах, цвет, вкус) и их аномалии периодически фиксируются в отдельных родниках Московского региона [2, 9, 13].

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

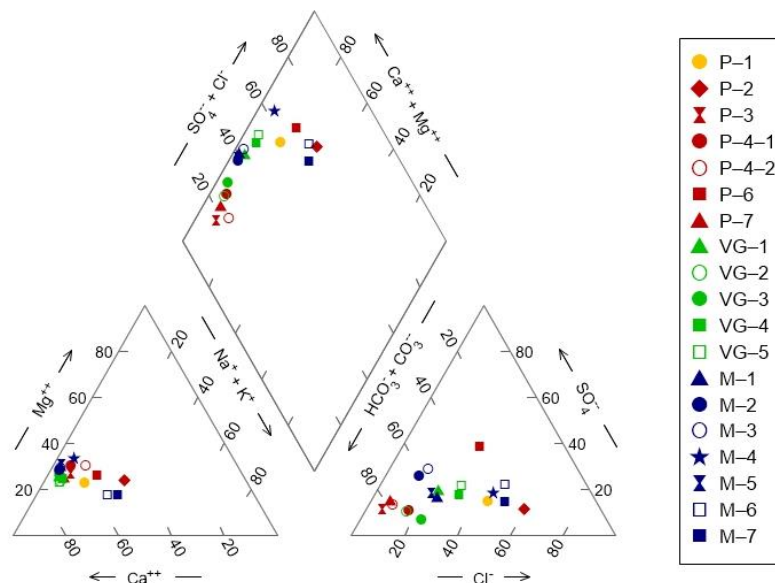


Рис. 1. Диаграмма Пайпера (%мг-экв) для макрокомпонентного состава вод родников (основа по [13])

Таблица 3

Содержание растворенных форм микроэлементов в водах родников (мкг/л)

| | Fe | Mn | Sr | Ba | Al | Ti | Co | Ni | Cu | Zn | Pb | As | Mo |
|--|------------|------------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ПДК | 300 | 100 | 7000 | 700 | 200 | 100 | 100 | 20 | 1000 | 5000 | 10 | 10 | 70 |
| ПВЗВ | 689 | 59 | 185 | 25,3 | 165 | 8,82 | 0,34 | 3,45 | 4,85 | 42,8 | 3,1 | 1,64 | 0,89 |
| Природный заказник «Теплый стан» и природно-исторический парк «Битцевский лес» | | | | | | | | | | | | | |
| Мин | <50 | 0,3 | 77 | 18 | 7,5 | 0,75 | 0,10 | 1,35 | 0,27 | 2,4 | 0,08 | 0,30 | 0,05 |
| Макс | <50 | 17 | 250 | 143 | 27 | 1,43 | 0,47 | 7,83 | 2,93 | 9,8 | 0,29 | 0,96 | 0,94 |
| Природный заказник «Воробьевы горы» | | | | | | | | | | | | | |
| Мин | 117 | 1,0 | 254 | 5,4 | 34 | 1,29 | 0,19 | 3,34 | 0,58 | 4,2 | 0,41 | 0,93 | 0,25 |
| Макс | 926 | 67 | 359 | 67 | 160 | 4,57 | 0,42 | 9,30 | 1,95 | 30 | 1,79 | 2,58 | 1,64 |
| Природно-исторический парк «Москворецкий» | | | | | | | | | | | | | |
| Мин | 36 | 2,2 | 187 | 39 | 4,3 | 1,27 | 0,20 | 3 | 0,02 | 1,0 | 0,11 | 0,54 | 0,22 |
| Макс | 344 | 313 | 671 | 121 | 76 | 4,56 | 4,48 | 12 | 7,08 | 94 | 1,47 | 2,42 | 1,37 |

Примечание: ПДК – предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, согласно [10]; ПВЗВ – среднее содержание в подземных водах зоны выщелачивания умеренного климата [11]; жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК

Согласно проведенным исследованиям воды всех опробованных родников ООПТ «Битцевский лес» и заказника «Теплый стан» по гидрохимическим показателям соответствуют установленным нормативам; два из пяти родников заказника «Воробьевы горы» и три из семи родников ПИП «Москворецкий» характеризуются повышенными содержаниями Fe или Mn в воде (до 3 ПДК).

Литература

1. Завершинский, А. Н. Рекомендации по изучению, охране и благоустройству родников. [Текст]: учеб.–метод. Пособие / А. Н. Завершинский, А. В. Можаров, А. В. Рязанов– Тамбов: ТГУ им. Г.Р. Державина, 2020. – 38 с.
2. Лиманцева, О. А. Условия формирования химического состава родниковых вод на территории Москвы и прогноз его изменения под влиянием техногенной нагрузки [Текст]: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Лиманцева Оксана Анатольевна. – Москва, 2004. – 23 с.
3. Об особо охраняемых природных территориях в городе Москве [Электронный ресурс]: закон города Москвы от 26.09.2001 № 48 (ред. от 08.07.2022). – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/3630351>.
4. Официальный сайт МосПрирода [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mospriroda.ru/>.
5. Официальный сайт ООПТ России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.oopt.aari.ru/oopt/>.
6. Оценка условий взаимосвязи водоносных горизонтов на основе крупномасштабного картирования геологического строения и гидрогеологических условий г. Москвы [Текст] / И. А. Позднякова, И. А. Коженикова, И. А. Костикова, Л. С. Томс // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2012. – № 6. – С. 527–539.
7. Программный пакет The Geochemist's Workbench (GWB) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gwb.com>.
8. Рентгенофлуоресцентный анализ сульфат-иона в водных растворах по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра [Текст] / Т. Н. Лубкова, О. А. Липатникова, О. Р. Филатова, И. В. Балыкова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2022. – № 2. – С. 59–67.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

9. Савенко, А. В. Микроэлементы в водах родников Москвы [Текст] / А. В. Савенко, В. С. Савенко, О. С. Покровский // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2020. – № 1. – С. 69–80.
10. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.
11. Шварцев, С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. [Текст] / С. Л. Шварцев, – М.: Наука, 1998. – 367 с.
12. Швец, В. М. Родники Москвы [Текст] / В. М. Швец, А. Б. Лисенков, Е. В. Попов. – М.: Научный мир, 2002. – 160 с.
13. Piper, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [Text] / A. M. Piper // Transactions, American Geophysical Union. – 1944. – V. 25(6). – P. 914–928.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА НА ПРИМЕРЕ БАЙДАРСКОЙ ДОЛИНЫ (КРЫМСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Максимова А.А.^{1,2}, Пыряев А.Н.^{2,3}, Хвощевская А.А.⁴

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Проблема питьевого водоснабжения на планете стоит давно и нарастает с каждым годом в связи с изменением климата. Вместе с этим возникает острый дефицит ресурсов пресных подземных вод для питьевого водоснабжения населения. В связи с этим необходимо проводить детальные исследования в области гидрогеохимии и иметь полное представление как о качестве природных вод, так и об условиях их формирования.

Крымский полуостров является одним из крупнейших курортных мест России. Проблема питьевого водоснабжения резко бросается в глаза, так как необходимы большие запасы чистой воды для обеспечения ей как местных жителей, так и туристов. Областью питания основных эксплуатируемых водоносных горизонтов выступает главная гряда Крымских гор с наивысшей точкой (г. Роман Кош) высотой 1545 м [4]. С гидрогеохимической точки зрения природные воды рассматриваемого региона являются слабо изученными [1-3, 11, 12]. Именно поэтому необходимо изучить распределение химических элементов в системе вода-порода, чтобы определить, какие элементы поступают в раствор из вовлеченных пород, и предположить, что может привноситься из-за активной деятельности человека, так как на изучаемой территории развито животноводство, сельское хозяйство, а также ведутся строительные работы в крупных масштабах.

В настоящей работе рассмотрены природные воды Байдарской долины. Изучаемая территория находится в юго-западной части Крымского полуострова и занимает 128 км², территориально относится к Балаклавскому району Севастопольской городской агломерации. Долина с южной и восточной стороны примыкает к главной гряде Крымских гор (Форос, Ат-Баш, Ай-Петри и другие) (рис. 1).

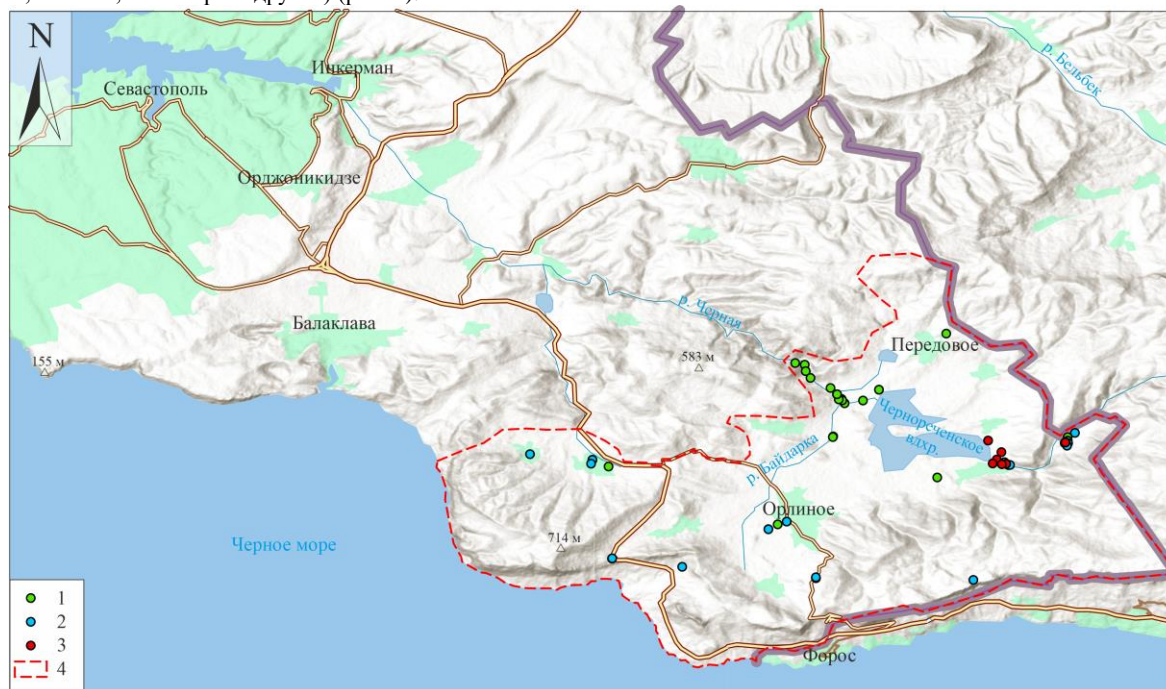


Рис. 1. Местоположение объектов исследования

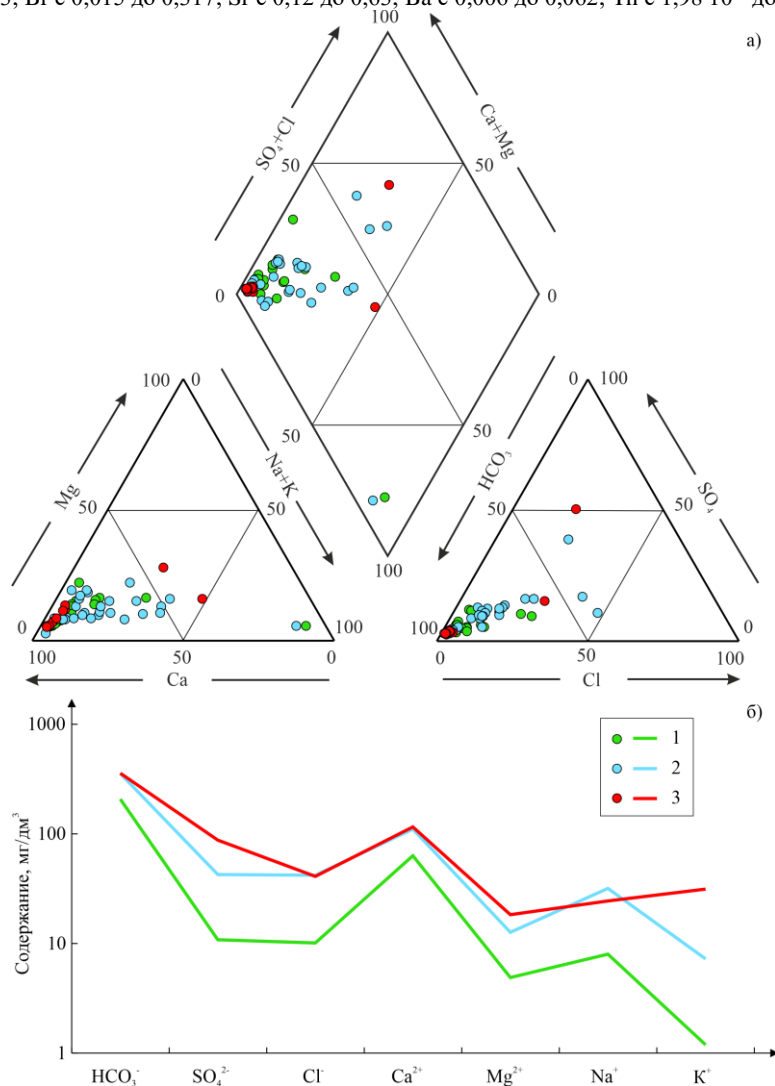
1 – поверхностные воды; 2 – грунтовые; 3 – подземные; 4 – граница Байдарской долины

В полевые сезоны 2018 – 2022 гг. отобрано 61 проба природных вод: поверхностные – 24 шт.; грунтовые – 27 шт.; подземные – 10 шт. Воды изучались в ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР ТПУ с помощью методов титриметрии, ионной хроматографии, ИСП МС. Химический тип воды представлен по оттеночному принципу (более 10 %-экв). Состав стабильных изотопов кислорода и водорода вод был выполнен в Аналитическом центре многоэлементных и изотопных

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН на масс-спектраторе изотопных отношений Finnigan™ MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II с помощью разработанных методик [6-8, 10]. Измерения проводились относительно стандартов VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях δD и $\delta^{18}O$ [9]. Погрешность измерений при анализе кислорода и водорода не превышала 0,2 ‰ и 2 ‰ соответственно. Водовмещающие породы изучались методом ИСП МС в химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск.

Ввиду особенностей протекания процессов формирования химического состава природных вод и роли в них водовмещающих горных порода разделим изученные воды Байдарской долины на три группы: 1) поверхностные; 2) грунтовые; 3) подземные. Воды первой группы характеризуются преимущественно гидрокарбонатным кальциевым составом (рис. 2а) с величиной общей минерализации 207 – 619 мг/дм³ и содержанием кремния 0,24 – 5,93 мг/дм³. Геохимические параметры среды отвечают переходной и окислительной обстановке с Eh +73,0 – +225,6 мВ, pH 7,5 – 8,9 и содержанием растворенного кислорода 3,38 – 12,25 мг/дм³. С ростом минерализации возрастают концентрации следующих элементов и соединений (мг/дм³): HCO₃⁻ со 120 до 440; Cl с 3,6 до 36,0; Ca с 3 до 128; K с 0,4 до 3,3; B с 0,006 до 0,074; Si с 0,24 до 5,93; Vг с 0,015 до 0,317; Sr с 0,12 до 0,63; Ba с 0,006 до 0,062; Th с 1,98·10⁻⁶ до 2,50·10⁻⁵.



**Рис. 2. Диаграмма Пайпера химического состава природных вод Байдарской долины (а); диаграмма Шоллера основного ионного состава природных вод (б)
Условные обозначения см. на рис. 1**

Воды второй группы также соответствуют гидрокарбонатному кальциевому составу, величина общей минерализации изменяется от 303 до 1269 мг/дм³, что соответствует умеренно пресным и слабосоленатым водам с содержанием кремния 0,27 – 8,00 мг/дм³. Воды характеризуются переходными и в большей мере окислительной геохимической обстановкой (Eh +5,8 – +209,3 мВ), по водородному показателю нейтральные (pH 7,1) и слабощелочные (pH 8,4), концентрации растворенного кислорода варьируют от 2,22 до 7,83 мг/дм³. С ростом минерализации увеличиваются концентрации следующих элементов и соединений (мг/дм³): HCO₃⁻ с 208 до 537; SO₄ с 6 до 183; Cl с 2,9 до 197,0; Ca с 5 до 180; Mg с 2 до 39; Na с 3 до 117; K с 0,3 до 57,8; Li с 0,0003 до 0,0371; B с 0,005 до 0,277; Si с 0,27 до 8,00; Cr с 0,0005 до 0,007; Vг с 0,014 до 0,210; Ba с 0,005 до 0,166; U с 8,67·10⁻⁵ до 0,0035.

В третью группу включены воды из скважин Родниковского водозабора и из села Колхозное. Первые HCO₃ Ca состава, во-вторых значительно возрастает роль сульфатов и хлоридов HCO₃-Cl Na-Ca и SO₄-HCO₃ Ca-Mg-Na. Воды Родниковского водозабора умеренно пресные и собственно пресные (минерализация 359 – 606 мг/дм³). Геохимические

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

параметры изменяются от восстановительных до окислительных с $Eh -34,5 - +180,5$ мВ, $pH 7,4 - 7,8$, $O_{2\text{раств.}} 1,19 - 8,80$ мг/дм³. С ростом минерализации увеличиваются концентрации следующих элементов и соединений (мг/дм³): HCO_3^- с 262 до 512; Cl^- с 3 до 219; Mg с 3 до 104; Na с 2 до 136; B с 0,002 до 0,566; Ti с 0,0003 до 0,004; V с 0,0003 до 0,0017; Mn с $3,17 \cdot 10^{-5}$ до 0,573; Fe с 0,050 до 2,058; Co с $1,65 \cdot 10^{-5}$ до 0,0087; Br с 0,011 до 0,319; Sr с 0,143 до 2,342.

Стоит отметить, что в большинстве изученных вод (кроме поверхностных) установлены высокие концентрации нитратов. Так, для грунтовых вод содержание NO_3^- варьирует от 0,56 до 190 мг/дм³, для подземных – 2,34 – 116 мг/дм³. Высокие значения нитратов выявлены в селах Гончарное, Резервное и Колхозное, что, связано с земледелием и животноводством, развитыми на этих территориях.

Взаимодействие в системе вода – горная порода позволяет наиболее полно изучить механизмы формирования вод и вторичного минералообразования, источники поступления химических элементов в раствор и роль различных факторов в формировании состава вод [5]. В данной работе рассмотрен не только этот процесс, но и взаимодействие между водами, циркулирующими на разных глубинах.

Так, на рисунке 3 отчетливо видно, что воды наследуют состав вмещающих отложений, которые представлены микритовыми известняками. Также по расчетам коэффициентов концентрации (Kki), которые показывают отношение элемента в воде к этому же элементу в породе не выявлено значимых величин концентрирования, но можно отметить, что к накоплению в растворе стремятся для поверхностных вод – Mn ($Kki = 0,003$) и Sb ($Kki = 0,001$); для грунтовых – Li ($Kki = 0,002$), Zn ($Kki = 0,002$), Mo ($Kki = 0,001$), Sb ($Kki = 0,001$), Ba ($Kki = 0,001$); для подземных Li ($Kki = 0,002$), Zn ($Kki = 0,002$), Mo ($Kki = 0,002$). По данным расчетов коэффициентов водной миграции (по А.И. Перельману) установлено, что в водах сильной миграционной способностью обладают Li , Zn , Sr , Mo , Sb , Ba ; средней – P , Cr , Mn , Ni , Cu , Se , Sn , Pb , U .

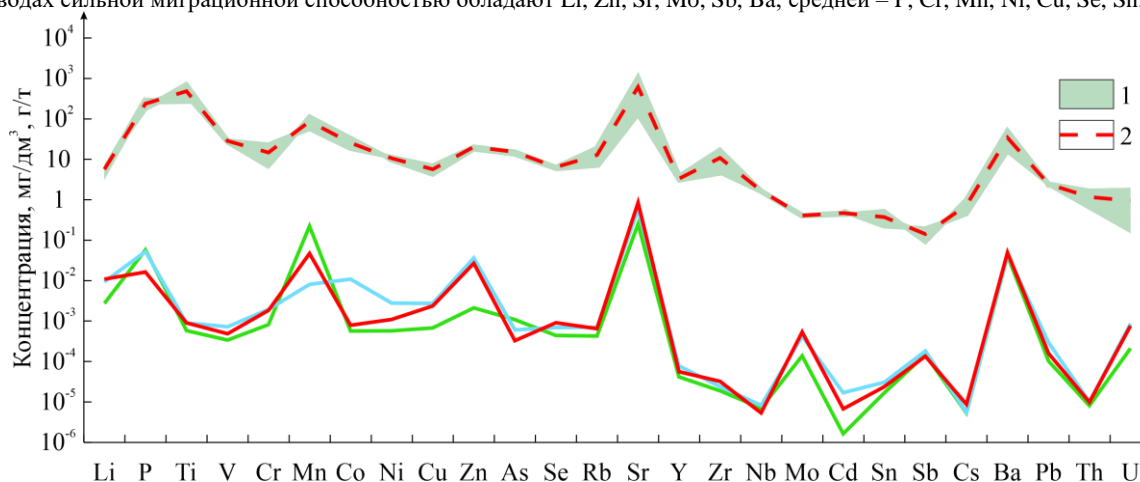


Рис. 3. Спектры распределения химических элементов в природных водах Байдарской долины и водовмещающих породах.

1 – распределение химических элементов в водовмещающих породах; 2 – среднее по породам; остальные условные обозначения см. на рис. 1

Взаимодействие между подземными, грунтовыми и поверхностными водами можно наблюдать на диаграмме Шоллера (рис. 26). Установлено, что распределение содержаний основного ионного состава для грунтовых и подземных вод близко, поверхностные воды, повторяют распределение ниже залегающих вод. Это также подтверждается и изотопным составом изученных природных вод (рис. 4).

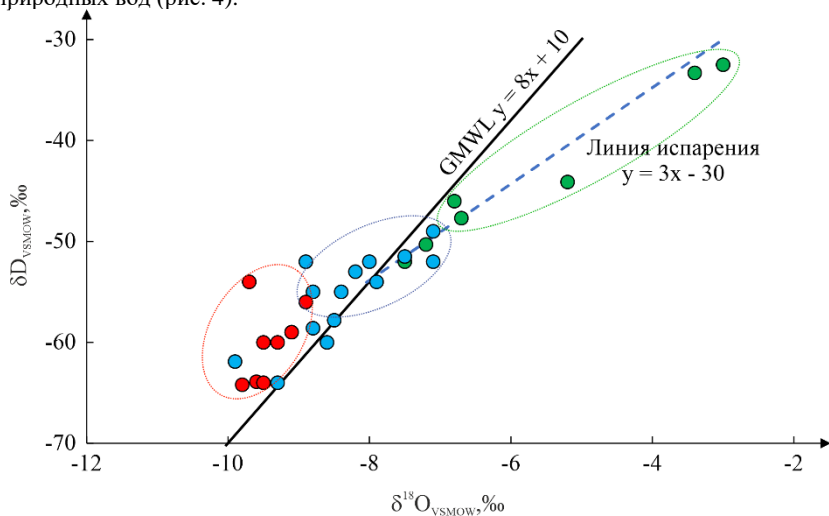


Рис. 4. Изотопный состав природных вод Байдарской долины
Условные обозначения см. на рис. 1

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

При изучении изотопного состава кислорода и водорода выявлено, что наиболее изотопно тяжелыми являются поверхностные воды (δD -52 – -32 ‰; $\delta^{18}O$ -7,5 – -3,0 ‰), далее грунтовые (δD -64 – -49 ‰; $\delta^{18}O$ -9,9 – -7,1 ‰) и самый легкий изотопный состав у подземных вод (δD -64 – -54 ‰; $\delta^{18}O$ -9,8 – -8,9 ‰). Как можно заметить изотопный состав некоторых грунтовых вод, а именно Скельского источника, схож с подземными водами [12]. Такое поведение D и O может говорить о том, что уровень залегания этих вод сопоставим.

В результате проведенных исследований установлено, что практически все изученные природные воды имеют HCO_3 Ca состав с величиной общей минерализации 207 – 2083 мг/дм³. Геохимические параметры среды изменяются от восстановительных (Eh -34,5 мВ) до окислительных (Eh +225,6 мВ), по водородному показателю воды делятся на нейтральные (рН 7,1 – 7,5) и слабощелочные (рН 7,6 – 8,9), причем к последним относятся в основном только поверхностные воды, содержание $O_{2\text{раств}}$ изменяется от 1,19 до 12,25 мг/дм³. Выявлены высокие содержания марганца (до 2,89 мг/дм³), стронция (до 2,34 мг/дм³) и бария (до 0,17 мг/дм³). Были рассчитаны коэффициенты концентрации и водной миграции в зависимости от вмещающих пород. В водах не выявлено значимых величин концентрирования химических элементов. Сильной миграцией в растворе обладают Li, Zn, Sr, Mo, Sb, Ba. Можно проследить унаследованность химического состава воды от поверхностных вод к породам, что наглядно показывает изотопия H и O. В процессе фракционирования стабильных изотопов при инфильтрации за счет процессов взаимодействия в системе вода-порода идет облегчение изотопного состава воды от -32 ‰ до -64 ‰ для δD и от -3,0 ‰ до -9,9 ‰ $\delta^{18}O$.

Литература

1. Изотопный состав атмосферных осадков и карстовых источников северо-западного склона Крымских гор / Ю.В. Дублянский, А.Б. Климчук, Г.Н. Амеличев, С.В. Токарев, К. Шпётль // Спелеология и карстология. – 2012. – №9. – С. 14-21.
2. Геохимия природных вод урочища Кастрополь (Южный берег Крымского полуострова) / А.А. Максимова, Д.А. Новиков, А.А. Хвощевская, М.Ю. Коростелев // Устойчивое развитие горных территорий. – 2022. – Т. 14. – № 3. – С. 391–400.
3. Миньковская Р.Я., Ингеров А.В. Гидрохимическая характеристика рек севастопольского региона / Р.Я. Миньковская, А.В. Ингеров // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2010. – № 22. – С. 265-281.
4. Новиков Д.А. Оценка качества подземных вод верхнеюрских отложений юго-западных районов Крымского полуострова для целей питьевого и сельскохозяйственного водоснабжения / Д.А. Новиков, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 4. – С.52-57
5. Шварцев С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода-порода / С.Л. Шварцев // Вестник Российской академии наук. – 2012. – Т. 83. – №3. – С. 242-251.
6. Epstein S., Mayeda T. Variation of O 18 content of waters from natural sources / S. Epstein, T. Mayeda // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1953. – V. 4 (5). – P. 213–224.
7. Evans M.N., Selmer K.J., Breeden III B.T., Lopatka A.S., Plummer R.E. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ carbonate and cellulose stable isotope analyses/ M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // Geochem. Geophys. Geosyst. – 2016. – V. 17. – P. 3580–3588.
8. Górká M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jedrysek M.-O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂ / M. Górká, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczebak, M.-O. Jedrysek // Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – P. 294–301.
9. International Atomic Energy Agency [Электронный ресурс]. – Режим доступа <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx>
10. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods / S.T. Nelson // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2000. – V. 4. – P. 1044–1046.
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) / L.A. Nichkova, D.A. Novikov, A.V. Chernykh, F.F. Dultsev, G.A. Sigora, T.Yu. Khomenko // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 98. – № 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 ($\delta^{18}O$, δD и $\delta^{13}C$) in natural waters of the Baydar valley (Crimean Peninsula) / D.A. Novikov, L.A. Nichkova, A.V. Chernykh, F.F. Dultsev, A.N. Pyryaev, G.A. Sigora, T.Yu. Khomenko // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 98. – № 01038.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

Моисеева Ю.А.^{1,2}, Пургина Д.В.^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
²Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

В последние несколько десятилетий Северный Ледовитый океан и Арктический регион в целом привлекает внимание многих ученых в связи с глобальными климатическими изменениями и высокой чувствительностью региона к внешним воздействиям. По последним данным температура воздуха в Арктике увеличилась более чем в два раза по сравнению со средним глобальным значением за последние два десятилетия [11], где так же выявлены рекордно высокие значения температуры вечной мерзлоты. В данном аспекте такие температурные изменения ведут к высокой скорости деградации вечной мерзлоты, которая сопровождается обрушением больших массивов береговых склонов, что в свою очередь привносит в морскую экосистему огромные запасы органического вещества, включая биогенные элементы и тяжелые металлы. Вместе с тем основным источником поступления тяжелых металлов в моря является речной сток. Реки способны транспортировать в море огромное количество тяжелых металлов в растворенном и во взвешенном состоянии на несколько километров [2, 4, 7 и др.]. В связи с происходящими изменениями более глубокое понимание процессов, контролирующих поступление и круговорот тяжелых металлов в природных водах, имеет решающее значение для оценки и прогнозирования воздействия изменения климата на арктическую экосистему.

В данной работе, рассматриваются особенности поведения тяжелых металлов на участке моря Лаптевых, подверженному влиянию разгрузки р.Лены. В таких зонах, где происходит смешение речных и морских вод формируются

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

особые гидрохимические условия [2-4, 7 и др.]. На границе река-море происходят изменения физических и химических свойств воды, геохимических условий среды, перераспределение химических элементов между растворенными и взвешенными формами. Высокая степень загрязненности речных вод, тяжелыми металлами, ведет к увеличению их концентраций в зоне смешения и выпадению с последующим накоплением их в переходной зоне [3, 4]. В море Лаптевых ежегодно поступает 760 км³ пресной воды, где на долю речного стока Лены приходится 70 % от общего стока [1, 5, 12].

Тяжелые металлы, поведение и количество которых определяется климатическими, географическими и геологическими особенностями бассейна реки, включаются в интенсивные биогеохимические процессы на геохимическом барьере река-море и имеют важное значение для понимания процессов биогенной миграции тяжелых металлов в океане. Например, железо регулирует примерно 30 % биологической продуктивности в мировом океане, контролируя фотосинтез [6]. Кроме железа биологически релевантные металлы, такие как Mn, Cu, Ni, Zn, Cd, Co являются сопутствующими факторами в широком спектре микробиологических процессов. Однако, в отдельности или совместно металлы могут ограничивать рост фитопланктона, а в высоких концентрациях вызывать токсический эффект [10].

Изучение поведения тяжелых металлов морских вод юго-восточной части моря Лаптевых проводилось во время научно-исследовательской экспедиции на НИС «Академик Мстислав Келдыш» осенью 2019 года (78-й рейс). Район исследования занимает средний шельф (20–50 м) моря Лаптевых – станции 6490-6512 (рис.). Отбор проб воды проводился с применением комплекса ROSETTE 1015, оснащенного двенадцатью десятилитровыми батометрами Нискина (General Oceanic), и CTD-зонда Seabird SBE 911Plus с дополнительными датчиками, которые позволяли определять соленость и температуру. Для определения тяжелых металлов пробы морских вод были проанализированы в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

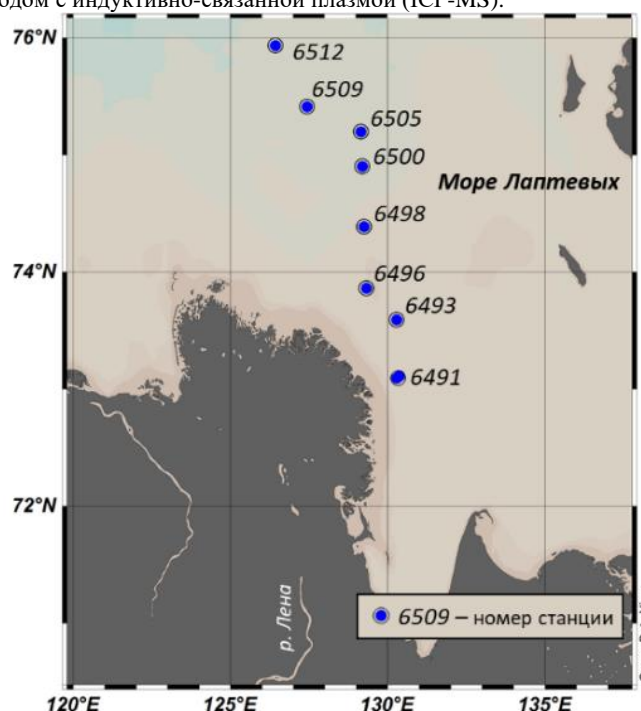


Рис. Карта-схема расположения станций отбора проб воды

На данном участке исследования температура вод изменялась от -1,5 до 4,4°C в зависимости от влияния речных вод, то есть от удаленности прибрежной зоны и с глубиной, когда соленость увеличивалась. Минимальные значения солености были обнаружены на станциях 6491-6496 (14-33‰) вблизи дельты реки Лена, на севере района исследования её значения достигали 21-33 ‰ (станции 6509-6512). Средняя величина pH составляла 8,0-8,4. Общая щелочность изменяется обратно пропорционально солёности: значения увеличиваются с глубиной, при этом на северных станциях района исследования происходят минимальные изменения её величины 2,01-2,29 мг-экв/л, в сравнении с придельтовым участком, где в среднем значения общей щелочности по станциям изменяются в пределах 1,36-2,26 мг-экв/л.

В работе рассматриваются группа тяжелых и переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) и металлоидов (As, Sb, Se). Средние концентрации тяжелых металлов для исследуемой акватории представлены в таблице.

Концентрация железа по мере удаления от дельты Лены к кромке шельфа незначительно уменьшается (средняя концентрация Fe на среднем шельфе 0,36 мг/л). В глобальном цикле железа придельтовые участки играют важную роль, поскольку здесь происходит изменения физико-химических параметров водной среды, а значит и подвижности речного железа за счет коагуляции, седиментации и окислительно-восстановительных процессов [8]. Рассматривая поведение Mn (0,00002-0,04 мг/л) с глубиной на северных станциях с глубиной его концентрация уменьшается, но при этом средние значения приблизительно одинаковы для станций придельтовой части. Стоит отметить, что в результате диффузионного подтока Mn из обогащенных им иловых вод восстановленных осадков в толщу эстуарных вод, образуются аморфные частицы, которые выносятся в открытое море [3]. В результате этого Mn и некоторые элементы, участвующие в биогеохимическом цикле (Cd, Cu, Zn, Ni) оказываются способными с большей легкостью, чем другие элементы, преодолеть зону геохимического барьера.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Сложное распределение получено для Pb (0,00006-0,001 мг/л), концентрация которого постепенно уменьшается от прибрежной зоны и к центральной части разреза вновь возрастает и затем резко снижается с последующим выходом его содержания на постоянный уровень. Сравнивая средние концентрации Cr (0,0001-0,0024 мг/л), Ni (0,002-0,15 мг/л), Zn (0,0002-0,045 мг/л) и Cd (0,00001-0,0001 мг/л) по мере удаления от влияния речных вод к кромке шельфа имеют незначительные колебания и не имеют определенной направленности. Такое поведение возможно объясняется тем, что данные элементы преимущественно участвуют в постоянном цикле жизнедеятельности морских организмов.

Таблица

Средние концентрации тяжелых металлов среднего шельфа моря Лаптевых и кларк концентраций морских и речных вод

| Элемент | Средний шельф моря Лаптевых | Среднее для Арктических рек Евразии [10] | К _{мор} | К _{реч} |
|---------|-----------------------------|--|------------------|------------------|
| | мг/л | | | |
| Cr | 0,0005 | – | 0,00025 | 0,001 |
| Mn | 0,015 | 0,026 | 0,0001 | 0,01 |
| Fe | 0,36 | 0,13 | 0,005 | 0,04 |
| Co | 0,0001 | 0,00001 | 0,00003 | 0,0003 |
| Ni | 0,03 | 0,001 | 0,0005 | 0,0025 |
| Cu | 0,0006 | 0,001 | 0,00025 | 0,007 |
| Zn | 0,0035 | 0,004 | 0,001 | 0,02 |
| As | 0,006 | – | 0,002 | 0,002 |
| Se | 0,09 | – | 0,0001 | 0,0002 |
| Sb | 0,0001 | – | 0,000003 | 0,001 |
| Cd | 0,00007 | 0,008 | 0,00007 | 0,0002 |
| Pb | 0,0004 | – | 0,00003 | 0,001 |

Рассматривая группу металлоидов (As, Se, Sb), средние концентрации мышьяка составляют 0,006 мг/л, где максимальное содержание 0,012 мг/л наблюдается в северной части области исследования, а минимальное 0,003 мг/л в придельтовой зоне. Концентрация селена и сурьмы имеет мозаичный характер распределения по вертикали и на протяжении всего района исследования 0,003-0,23 мг/л и 0,00001-0,0002 мг/л, соответственно.

Сравнивая концентрации некоторых тяжелых металлов зоны смешения речных Ленских и морских вод моря Лаптевых с другими Арктическими реками Евразии [9] (табл.), то можно выделить элементы, концентрация которых выше на среднем шельфе моря Лаптевых: Fe, Co, Ni. Для остальных элементов эти концентрации приблизительно равны или не известны. Различия в химическом составе речных вод и их устьевых областей всегда связано с особенностями регионального геохимического фона. Преимущественно все значения средних концентраций тяжелых металлов, за исключение Fe, As и Se меньше кларка концентрации для речных вод и больше кларка концентрации для морских вод (табл.), то есть полученные в результате концентрации некоторых тяжелых металлов находятся на границе речных и морских вод.

Выявленные повышенные концентрации тяжелых и металлоидов на среднем шельфе моря Лаптевых вблизи разгрузки р. Лена свидетельствуют о том, что большое поступление этих элементов выносится с речным стоком на сотни километров. Повышенное содержание некоторых тяжелых и переходных металлов, поступающих с речным стоком, могут рассматриваться как загрязнение морской среды, но с другой стороны, их накопление на морском дне может привести к потенциальному формированию рудоносных залежей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 21-77-30001 и в рамках Государственного задания РФ «Наука». Проект FSWW-2023-0008.

Литература

- Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с
- Гордеев В.В. Микроэлементы в воде, взвеси и донных осадках Обской губы, Енисейского залива и дельты Лены и прилегающих областей Карского моря, и моря Лаптевых// Система моря Лаптевых и прилегающих морей Арктики / Отв. ред. Лисицын и др.): Изд-во Московского Университета. – 2009. – С. 202–224.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река-море. М.: ИП Матушкина И.И. – 2012. – 452 с.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5-6. – С. 721–744
- Пивоваров С.В. Химическая океанография Арктических морей России. СПб: Гидрометеиздат. 2000. 86 с.
- Breitbarth E. Iron biogeochemistry across marine systems – progress from the past decade [Text] / Breitbarth E., Achterberg E.P., Ardelan M.V., Baker A.R., Bucciarelli E., Chever F., Croot P.L., Duggen S., Gledhill M., Hassellöv M., Hassler C., Hoffmann L.J., Hunter K.A., Hutchins D.A., Ingri J., Jickells T., Lohan M.C., Nielsdóttir M.C., Sarthou G., Schoemann V., Trapp J.M., Turner D.R. and Ye, Y. // Biogeosciences. V. 7. – P. 1075–1097.
- Gervasio M.P., An Underestimated Contribution of Deltaic Denitrification in Reducing Nitrate Export to the Coastal Zone (Po River–Adriatic Sea, Northern Italy [Text] / Gervasio M.P., Soana E., Vincenzi F., Castaldelli G. // Water (Switzerland). – 2022. – V. 14 (3). – No. 501.
- Holemann J.A., Near bottom water warming in the Laptev Sea in response to atmospheric and sea-ice conditions in 2007 [Text] / Holemann J.A., Kirillov S., Klagge T. T., Novikhin A., Kassens H., Timokhov L. // Polar Res. – 2011. – V. 30. – 6425
- Holmes, R. M., McClelland, J. W., Tank, S. E., Spencer, R. G. M., & Shiklomanov, A. I. (2019). Arctic Great Rivers Observatory. Water quality dataset, Version 20190904. Retrieved from: <https://arcticgreatrivers.org/data>
- Mackey K.R.M, Rapid and gradual modes of aerosol trace metal dissolution in seawater / Mackey K.R.M, Chien C-T, Post AF, Saito M.A., Paytan A // Frontiers in Microbiology. 2015. – V. 5. – 794. doi:10.3389/fmicb.2014.00794

11. Meredith, M., M. Sommerkorn, S. Cassotta, C. Derksen, A. Ekaykin, A. Hollowed, G. Kofinas, A. Mackintosh, J. Melbourne-Thomas, M.M.C. Muelbert, G. Ottersen, H. Pritchard, and E.A.G. Schuur, Chapter 3. 2019: Polar Regions. In: IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate eds. H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, M. Tignor, E. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Nicolai, A. Okem, J. Petzold, B. Rama, N.M. Weyer In press. P. 203–320
12. Shiklomanov A.I., Lammers R.B. Changing discharge patterns of high-latitude rivers. In Climate vulnerability: understanding and addressing threats to essential resources; Pielke R., Ed.; Elsevier, 2013. – P. 161–175. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384703-4.00526-8>.

**К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД
В МАССИВЕ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМЫХ АРХЕЙСКИХ ПОРОД В ЮЖНОЙ ЧАСТИ
ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА
Озерский А.Ю.**

**АО «Красноярская горно-геологическая компания», Красноярск, Россия
Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия**

Введение

Изучение массива архейских водонепроницаемых пород в пределах Канского выступа Енисейского кряжа проводилось с целью обоснования строительства подземного сооружения для окончательной изоляции отвержденных радиоактивных отходов (РАО). Строительство подземного сооружения планируется на примерно полукилометровой глубине в виде системы шахт и штреков. Участок, получивший название «Енисейский», был выявлен в результате длительных геолого-геофизических исследований на Нижне-Канском гранитоидном массиве и в его складчатом обрамлении. В результате экспертизы результатов геологического изучения в Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) Роснедра участок недр был признан потенциально пригодным для опытной изоляции РАО [1, 7].

При геологическом захоронении РАО особое место отводится изучению подземных вод, так как они играют важную роль в оценке долговременной безопасности объекта захоронения РАО. С одной стороны, подземные воды являются фактором, обуславливающим обводнение подземного сооружения. С другой стороны, подземные воды, при определенных условиях, являются средой для миграции радионуклидов от участка захоронения. Поэтому для прогнозирования безопасности объекта необходимы достоверные данные как о геофильтрационной среде, обуславливающей миграцию радионуклидов, так и о геохимической обстановке формирования состава подземных вод, определяющей условия растворения, миграции и осаждения веществ. Исследования гидрогеологических условий участка выполнялись в 2009-2016 гг. АО "Красноярскгеология" на поисковой и оценочной стадиях геологоразведочных работ, а также при инженерных изысканиях.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования является массив высоко метаморфизованных архейских пород, относящийся к Ангаро-Канскому террейну юго-западного складчатого обрамления Сибирского кратона. Енисейский участок расположен в 50...60 км северо-восточнее Красноярска, его площадь составляет несколько сотен га. Глубина исследований достигала 700 м. Основным видом работ при изучении массива было бурение 20 разведочных скважин до глубин 500...700 м общим объемом 10,3 тыс. п. м, а также их геофизический каротаж объемом 9,6 тыс. п. м. В скважинах был обсажен только верхний интервал до глубины 150 м, остальная часть скважин изучалась и опробовалась в открытых стволах. Одна из скважин (ПР-1) была обсажена глухими трубами до кровли целевого интервала (глубина кровли 490 м), предназначенного для захоронения РАО. Для гидравлической изоляции целевого интервала в этой скважине затрубное пространство было заполнено глиной. Целью бурения и испытаний скважины ПР-1 было получение достоверных данных по химическому и изотопному составу подземных вод целевого интервала.

Гидрогеологические работы включали 229 поинтервальных откачек во всех скважинах, в интервалах примерно через 50 м и иногда – через 20 м, а также 8 кустовых откачек из полных стволов скважин. Изоляция опробуемых интервалов проводилась двумя пакерами, при откачках выполнялись измерения уровня при понижении и восстановлении уровня, а также дебита. Результаты опытно-фильтрационных работ были обработаны графоналитическим методом [8]. В конце откачек было отобрано 242 пробы воды, проанализированные полным химическим анализом, часть проб была подвергнута химическим анализам на нормируемые компоненты, в них также определялись α - и β -активность и изотопный состав. Анализы выполнялись в нескольких различных аккредитованных лабораториях, изотопный состав был исследован И.В. Токаревым (Ресурсный центр РДМИ, Научный парк СПбГУ). Фоновые характеристики гидрогеологических условий были рассчитаны как медианные значения показателей. Это связано с тем, что распределения геофильтрационных и гидрогеохимических показателей отличаются от гауссовского. Распределение коэффициентов фильтрации близко в логнормальному [7], а концентрации большинства растворенных компонентов имеют более сложное, зачастую бимодальное, распределение. Именно медианы позволяют дать наиболее достоверные оценки аналитических выборок с неизвестным характером распределения [10]. В данных условиях, с относительно небольшими объемами выборок и неизвестными распределениями, медиана является наиболее обоснованной альтернативой среднему арифметическому, так как она устойчива к аномальным концентрациям и обеспечивает наиболее достоверную оценку фона. При статистических расчетах концентрации компонентов, находящиеся ниже порога чувствительности метода анализа, были заменены на половину величины порога чувствительности [5], за исключением карбонатного иона, порог чувствительности которого был принят за аналитический ноль (отсутствие данного компонента).

Оценка равновесий основных ионов и насыщенности ими подземных вод проводилась на по их активностям. Вычисление активностей ионов было выполнено с использованием известной формулы Дебая-Хюккеля с предварительным расчетом ионной силы растворов [3]. Надо сказать, что вычисленные коэффициенты активностей, показывающие

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

отношение активностей ионов к аналитическим концентрациям, невелики. Для одновалентных ионов они изменяются от 0,90 до 0,96, а для двухвалентных – от 0,79 до 0,87. Таким образом, для условий подземных вод массива активности ионов в изученных подземных водах несущественно отличаются от аналитических концентраций. При анализе равновесий и построении линий насыщения использовались произведения растворимости равные $10^{-8,34}$ для кальцита и $10^{-16,8}$ для доломита [2,9].

Результаты исследований и их обсуждение

Породный массив участка сложен нижнеархейскими гнейсами атамановской серии. Гнейсовая толща пронизана дайками метадолеритов, мощность которых изменяется от первых до 40 метров. Породы образуют крыло пологой антиклинальной складки, погружающееся под углами $5^{\circ} \dots 20^{\circ}$ в северо-восточном направлении. В минеральном составе гнейсов преобладают кварц, плагиоклазы, биотит, мусковит, гранат, калиевые полевые шпаты, кордиерит, силлиманит. Основными минералами метадолеритов, слагающих около 20 % массива, являются средний плагиоклаз, роговая обманка, диопсид, актинолит, кварц.

Проведенные исследования показали, что участок недр, предназначенный для геологического захоронения РАО, представляет собой классический гидрогеологический массив, сложенный в основном формально водонепроницаемыми породами. К последним, согласно ГОСТ 25100-2020 [4], относят грунты с коэффициентами фильтрации (K_f) ниже 0,005 м/сут. Лишь в верхней части гидрогеологического массива обнаружено несколько слабопроницаемых зон с коэффициентами фильтрации до 0,3 м/сут.

Взаимодействие с водой ограничивается не только низкой растворимостью силикатной матрицы пород, но также и их чрезвычайно низкими открытой пористостью и проницаемостью. Открытая пористость гнейсов (0,35 %) почти в 1,5 раза выше пористости метадолеритов (0,25 %). Общая водоотдача пород, определенная по данным откачек, составляет 0,25...1,6 % поэтому даже такой весьма небольшой объем открытого порового пространства является значимым в общей обводненности массива.

Таблица

Фоновые показатели вертикальной геофильтрационной и гидрогеохимической поясности массива

| Показатели | Единицы измерения | Пояса гидрогеологического массива | | | | Скважина ПР-1 (целевой интервал) |
|--------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| | | Верхний | Средний | Нижний | Глубинный | |
| Базис дренирования | – | Местный (р. Шумиха) | Региональный (Енисей) | Глобальный (океан) | Ниже глобального | |
| Абс. отметка | м БС | >300 | 300-120 | 120-0 | <0 | +5 – -70 |
| K_f | м/сут | 0,0023 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0004 | 0,00002 |
| HCO_3^- | мг/дм ³ | 207,4 | 234,9 | 235,5 | 219,6 | 207,4 |
| Cl ⁻ | мг/дм ³ | 3,7 | 5,8 | 5,6 | 3,9 | 1,8 |
| SO_4^{2-} | мг/дм ³ | 10,3 | 21,2 | 12,3 | 12,6 | 11,2 |
| Ca^{2+} | мг/дм ³ | 45,0 | 36,9 | 56,4 | 45,2 | 42,7 |
| Mg^{2+} | мг/дм ³ | 10,1 | 7,6 | 10,3 | 9,7 | 10,2 |
| Na^+ | мг/дм ³ | 10,9 | 24,2 | 21,7 | 19,1 | 27,3 |
| K^+ | мг/дм ³ | 2,3 | 2,7 | 2,3 | 2,6 | 2,3 |
| $Fe_{общ}$ | мг/дм ³ | 0,23 | 3,12 | 2,20 | 2,97 | 0,16 |
| CO_2 своб. | мг/дм ³ | 4,4 | 4,4 | 5,7 | 8,8 | 1,8 |
| SiO_2 | мг/дм ³ | 5,9 | 6,1 | 6,7 | 6,9 | 5,3 |
| Минерализация | мг/дм ³ | 331,6 | 376,3 | 385,8 | 364,8 | 323,1 |
| $\delta^{18}O$ | ‰ SMOW | -16,4 | -14,4 | -18,3 | -17,7 | -18,2 |
| δ^2H | ‰ SMOW | -126 | -111 | -134 | -133 | -134 |
| 3H | Бк/л | 4,0 | 0,12 | 0,24 | 0,35 | 2,77 |

На первоначальной стадии исследований по особенностям вертикального распределения коэффициента фильтрации была выявлена глубинная геофильтрационная поясность массива, характеризующаяся постепенным снижением K_f от поверхности до регионального базиса дренирования – уровня русла Енисея (табл.). Слабопроницаемые породы с аномально высокими и «ураганными» значениями K_f встречаются исключительно выше регионального базиса дренирования. Глубже проявляется незакономерно флуктуирующий геофильтрационный «фон», медиана которого равна 0,0004 м/сут, а максимальные значения K_f никогда не превышают 0,005 м/сут.

Зоны тектонических нарушений в пределах изученной части массива в большинстве случаев «залечены» вторичными минералами и не имеют явных отличий фильтрационных свойств по сравнению с окружающими монолитными породами.

Таким образом, изученный массив архейских метаморфических пород является практически водонепроницаемым геологическим телом с крайне ограниченными возможностями взаимодействия пород с водной средой. Анализы водных вытяжек показали, что породы массива характеризуются крайне низкой растворимостью, которая в среднем равна 550 мг/кг (0,055 %). Вытяжки имеют щелочную реакцию с pH от 7,8 до 9,2 и, в среднем, гидрокарбонатный калиево-натриевый состав. Состав водных вытяжек и закономерности его изменений с глубиной по поясам показывают, что ведущим процессом формирования состава подземных вод является углекислотное гидролитическое выщелачивание алюмосиликатов, причем наиболее подвержены гидролизу калиевые и натриевые полевые шпаты [6].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Закономерности формирования химического подземных вод, выявленные при изучении водных вытяжек из пород, находят свое отражение в гидрогеохимических условиях массива. Минерализация подземных вод изменяется от 140 до 641 мг/дм³, при медиане 371 мг/дм³. Медиана водородного показателя pH составляет 7,6, а Eh равен -44,8 мВ. Таким образом, в массиве преобладают щелочные воды с восстановительной обстановкой. По газовому составу подземные воды относятся к углекисло-азотным (N₂=77,6; CO₂=16; O₂=5,9 об.%). Углекислый газ, вероятно, имеет реликтовое метаморфическое происхождение, что подтверждается ростом концентраций свободной углекислоты с глубиной (табл.).

Средний состав подземных вод верхнего пояса гидрокарбонатный кальциевый, ниже он сменяется на натриево-кальциевый. В вертикальном разрезе массива также проявляются некоторые поясные гидрогеохимические изменения, однако их контрастность невелика. Главной особенностью вертикальной поясности химического состава является существенное отличие глубинного пояса от трех верхних. В глубинном поясе и, особенно, в хорошо изолированном целевом интервале скважины ПР-1 минерализация существенно ниже, чем в верхней части массива, что отражает устойчивость глубинных пород пояса к растворению и гидролитическому разложению силикатов.

Для верхнего и среднего поясов массива характерно присутствие изотопически тяжелых вод, тогда как в нижнем и глубинном поясах обнаруживаются относительно более легкие по изотопному составу воды, не имеющие признаков фракционирования за счет замерзания (табл.).

При наличии некоторой слабовыраженной гидрохимической поясности основное значение в миграции и осаждении растворенных веществ во всех поясах принадлежит карбонатно-кальциевой системе. Концентрации прочих ионов очень малы и не играют ведущей роли в формировании гидрогеохимических условий массива. Поэтому состояние подземных вод было оценено по их равновесию с кальцитом и доломитом. Оценка показала, что вода во всех пробах сильно пересыщена этими минералами, которые должны бы заполнить все трещины в массиве (рис.). При этом в керне скважин наблюдалось заполнение карбонатами только лишь отдельных трещин, но оно не носило массового характера.

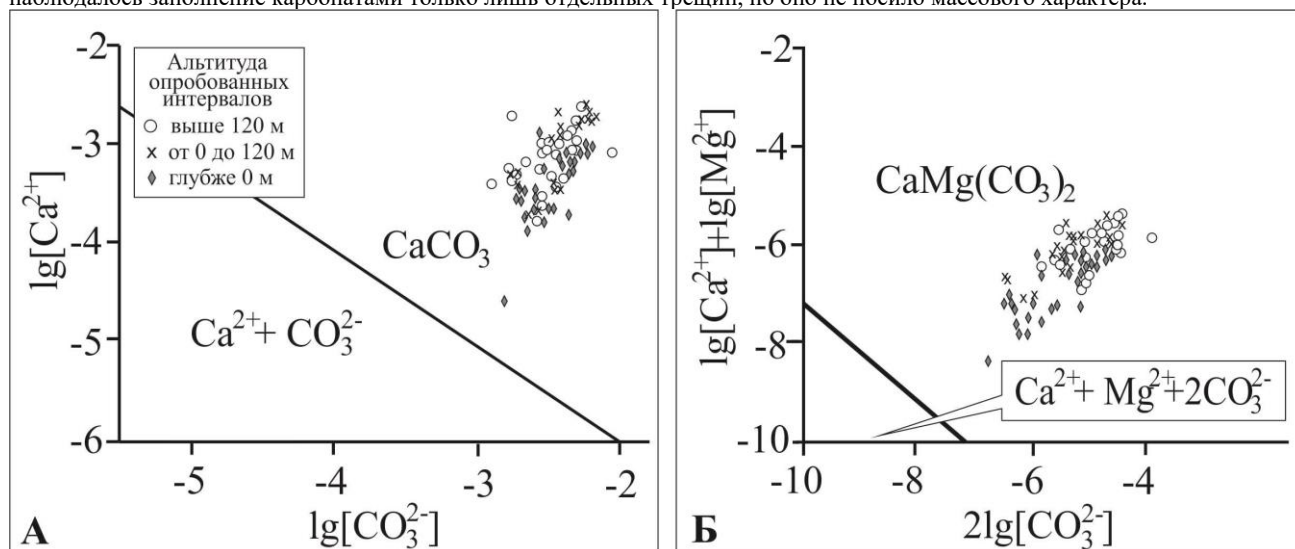


Рис. Равновесие подземных вод с кальцитом (А) и доломитом (Б)

Причину наблюдаемого неравновесного химического состава воды мы видим в особенностях методики отбора проб. Поинтервальное опробование водоносных горизонтов с использованием пакеров методически оправдано в пластовых структурах, при установке пакеров в водоупорные слои, разделяющие горизонты. Для условий гидрогеологических массивов, в которых выдержанные и протяженные водоупорные слои отсутствуют, пакеры разобщают лишь внутрискважинное пространство, но они не способны гидравлически отделить опробуемый интервал от других интервалов, расположенных выше или ниже. Учитывая крайне низкую обводненность пород массива, при откачке воды из интервала, расположенного между пакерами, к нему сразу же возникает приток по трещинам, как правило, из вышележащих и лучше обводненных частей массива.

Данное явление подтверждается поступлением в опробуемые интервалы на всех глубинах техногенного изотопа трития, который в обычной обстановке присутствует лишь в самых приповерхностных слоях. При этом в условиях водопонижения количество трития, поступающего в глубокие горизонты, тем больше, чем глубже расположен опробуемый интервал и чем хуже его фильтрационные свойства (табл.). Внедрение подземных вод из верхних интервалов в нижние подтверждалось также утяжелением изотопного состава воды при длительной откачке из целевого интервала в скважине ПР-1.

Таким образом, поинтервальные пробы воды характеризуют не интервалы опробования, а воду смешанного состава воды из данного интервала и воды, поступившей из интервалов, расположенных выше. Этот смешанный состав формируется непосредственно во время откачки, поэтому вода в пробах характеризуется неравновесными условиями и нестабильным составом.

Притоки подземных вод из верхних интервалов в нижние внесли искажения не только в химический состав воды, они также повлияли на расчеты фильтрационных параметров. В расчетные формулы графоаналитического метода входит дебит откачки, поэтому дополнительные притоки сверху в опробуемые интервалы привели к возрастанию дебитов и, как следствие, – к завышенным оценкам водопроницаемости пород.

Таким образом, использование традиционных методов испытания и опробования скважин при интервальных откачках обусловили некоторые искажения полученных результатов. Для изучения гидрогеологических массивов, в которых отсутствует возможность совершенной и надежной гидравлической изоляции изучаемых интервалов, применение

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

традиционных методов пакерных испытаний не способно обеспечить получение достоверных данных по химическому составу подземных вод и проницаемости пород.

Вместе с тем, полученные данные нельзя считать совершенно недостоверными. Большое количество интервальных испытаний и отобранных проб дают возможность получить статистически обоснованные оценки химического состава для отдельных, достаточно крупных, фрагментов массива, которыми и являются рассмотренные здесь геофильтрационные и гидрохимические пояса. Наиболее близким к реальному составу подземных вод целевого интервала мы считаем состав воды из скважины ПР-1, хотя эта вода также неравновесна и в ней присутствует приповерхностный тритий.

Вопрос использования полученных гидрохимических данных для прогнозного моделирования миграции радионуклидов мы считаем дискуссионным. С одной стороны, все полученные результаты анализов подземных вод относятся не к интервалу вероятной миграции, а представляют собой продукт смешения глубинных вод с приповерхностными в неясных пропорциях. С другой стороны, других результатов анализов мы не имеем, а возможность получения абсолютно точных знаний о составе подземных вод на глубине целевого интервала невелика.

К позитивному фактору следует отнести выявленное неравновесное состояние подземных вод и их способность к осаждению главных растворенных ионов – карбонатов кальция. Это говорит о слабой активности подземных вод в отношении массопереноса двухвалентных катионов, что может быть благоприятным для ограничения водной миграции радионуклидов.

Выводы и рекомендации

1. Блок архейских кристаллических пород, предназначенный для захоронения РАО, представляет собой гидрогеологический массив формально водонепроницаемых пород, обладающих крайне низкой пористостью и проницаемостью. Тем не менее, в массиве до изученной глубины содержится весьма небольшое количество подземных вод, потенциально способных обеспечивать водную миграцию радионуклидов, а также создавать обводнение подземного сооружения.

2. Формирование химического состава подземных вод происходит в результате углекислотного гидролитического выщелачивания силикатных минералов, главным образом, плагиоклазов и полевых шпатов. В результате формируются щелочные пресные гидрокарбонатные кальциевые и натриево-кальциевые воды с преимущественно восстановительной обстановкой.

3. Подземные воды в проанализированных пробах характеризуются отсутствием равновесия карбонатно-кальциевой системы, они пересыщены карбонатами щелочноземельных металлов и способны к осаждению кальцита и доломита.

4. Перенасыщение подземных вод главными ионами возникает в условиях отбора проб при смешении подземных вод опробуемого интервала и притока подземных вод из верхних интервалов. Приток вод в опробуемые интервалы сверху надежно подтверждается присутствием трития в пробах на всю глубину изучения массива.

5. Поступление вод сверху в опробуемые интервалы обусловлено гидрогеологической структурой массива, а также недостатками методики опробования, неспособными обеспечить гидравлическую изоляцию изучаемого интервала. В результате точный состав подземных вод на целевой глубине захоронения отходов остается неизвестным, что ограничивает возможность формирования достоверных прогнозов долговременной безопасности.

6. Для получения точных сведений о химическом составе подземных вод глубоких интервалов в дальнейших исследованиях на разведочной стадии работ могут быть рекомендованы применение анализаторов с установкой их в опробуемые и надежно изолированные интервалы. Также может быть рекомендована активизация притоков из изучаемых интервалов путем перфорации или гидроразрыва пород.

Литература

1. Выбор расположения и обоснование пригодности участка для создания подземной исследовательской лаборатории на Нижнеканском массиве горных пород [Текст] / Н. Ф. Лобанов, В. П. Бейгул, П. В. Лопатин, А. Ю. Озерский // Горный журнал. – 2015. – № 10. – С. 59–63.
2. Гаррелс, Р. М. Растворы, минералы, равновесия: пер. с англ. [Текст] / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст – М.: Мир, 1968. – 368 с.
3. Горев, Л. Н. Методика гидрохимических исследований [Текст] / Л. Н. Горев, В. И. Пелешенко. – Киев, Вища школа, 1985. – 215 с.
4. ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. Издание официальное [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2020. – 38 с.
5. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений [Текст] / Утверждено Мингео СССР 22.06.1982. – М.: Недра, 1983. – 191 с.
6. Озерский, А.Ю. Формирование химического состава подземных вод в массиве водонепроницаемых архейских пород в южной части Енисейского кряжа [Текст] / А. Ю. Озерский // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск. – Изд-во НТЛ. – 2012. – С. 158–161.
7. Озерский, А. Ю. Гидрогеологические исследования при изысканиях для подземного строительства в пределах массива кристаллических пород в южной части Енисейского кряжа [Текст] / А. Ю. Озерский, В. А. Караулов // Инженерные изыскания. – 2012. – № 11. – С. 52–59.
8. Синдаловский, Л. Н. Справочник аналитических решений для интерпретации опытно-фильтрационных опробований [Текст] / Синдаловский Л. Н. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2006. – 769 с.
9. Langmuir, D. The Geochemistry of Some Carbonate Ground Waters in the Central Pennsylvania [Text] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1971. – 35. – P. 1023–1045.
10. Rock, N. M. S. Numerical Geology [Text] / N. M. S. Rock. – Berlin, Springer Verlag, 1988. – 427 p.

**СУБМИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ МОНГУН-ТАЙГИНСКОГО МАССИВА
(ЮГО-ЗАПАДНАЯ ТУВА)**

Оргильянов А.И.¹, Аракчаа К.Д.², Пырьев А.Н.^{3,4}, Крюкова И.Г.¹, Сметанина И.В.⁵

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия*

²*Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем
и управления Республики Тыва, Кызыл, Россия*

³*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия*

⁴*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

⁵*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

ВВЕДЕНИЕ. Оздоровительное воздействие на человеческий организм различных природных факторов, в первую очередь минеральных вод, давно известно народам Центральной Азии. Минеральные источники для жителей Монголии, Бурятии, Тувы являются священными, лечебные процедуры на них проходят с благословения шаманов и/или буддийских лам-врачей. В настоящем сообщении приводится характеристика ряда проявлений лечебных вод территории Монгун-Тайгинского кожууна (района) Республики Тыва по материалам исследований, проведенных летом 2022 г. В процессе работ были отобраны пробы воды на химический (в т.ч. микроэлементный) и изотопный (водород, кислород) анализы. Кроме этого, проводилось определение содержания в воде растворенного гелия и радона. Химические анализы произведены в лаборатории гидрогеологии и ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН; микрокомпоненты (ICP-MS) – в Институте Геохимии СО РАН (г. Иркутск) и Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Определение изотопного состава воды выполнено в лаборатории Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, г. Новосибирск). Содержание гелия определялось с помощью прибора ИНГЕМ-1 (ИЗК СО РАН). Содержание радона измерялось радиометром альфа-активных газов РГА-01, уровень гамма-излучения – дозиметром-радиометром МКС-01СА1М (Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем и управления Республики Тыва, г. Кызыл).

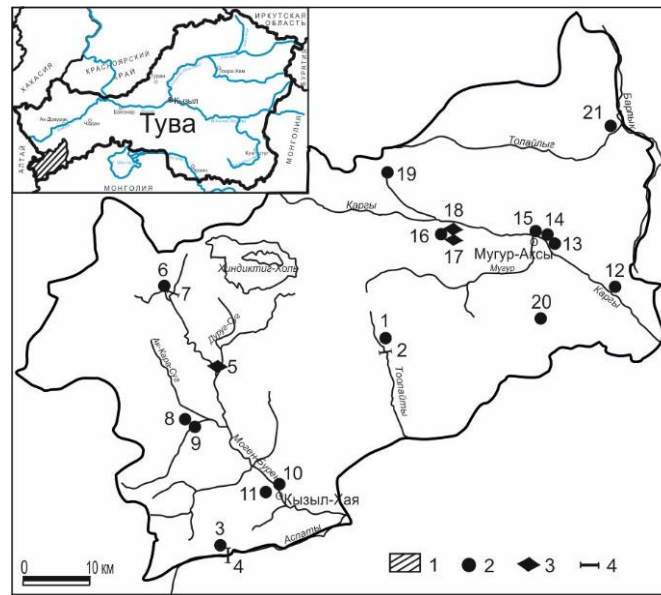
Лечебные воды территории массива относятся к так называемому субминеральному типу. В составе таких вод не содержатся соответствующие действующим нормативам концентрации бальнеологически активных веществ, но многолетний опыт свидетельствует о несомненном терапевтическом эффекте при их применении. Особенности лечения на отдельных аржаанах описаны в монографии [2].

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ. Монгун-Тайгинский высокогорный массив является орографическим узлом на стыке Западного Саяна, Алтая и Западного Танну-Ола. Наивысшая точка района (г Монгун-Тайга) возвышается над уровнем моря на 3970 м. В районе этой вершины развиты современные ледники, а на более низких отметках распространены моренные отложения, свидетельствующие о гораздо больших масштабах прошлых оледенений. Территория района отличается почти полным отсутствием леса и широким распространением высокогорных тундр, лугов и степей [5]. Климат характеризуется резкой континентальностью с большими колебаниями суточных температур. Среднегодовая температура воздуха около минус 5 °С. В год выпадает около 150 мм осадков, причем 85 % в теплый период.

В геологическом строении района основное участие принимают осадочные и вулканогенные породы девона (песчаники, алевролиты, туфы). Около ¼ территории занимают интрузивные образования различного возраста (от нижнего кембрия до девона). Кайнозойские отложения представлены ледниковыми, аллювиальными и озерными осадками. Тектонические нарушения имеют в основном субширотное простирание [1, 9].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. Всего было обследовано 15 источников (аржаанов) и 3 озера (рис. 1). Температура воды источников низкая, от 0,6 до 5,8 °С, в озерах вода прогрелась до 13-17 °С за счет солнечного излучения. Минерализация воды аржаанов составила 126-400 мг/л, основным анионом воды источников является гидрокарбонат, а среди катионов в большинстве отмечалось преобладание кальция. В двух аржаанах с повышенной минерализацией (750 и 812 мг/л) среди катионов преобладал магний. В воде озер Ак-Холь (большое и малое) основную долю составили ионы хлора и натрия. Для оценки условий формирования химического состава вод применялись геохимические коэффициенты. Этот метод широко используется в исследованиях томской школы гидрогеохимии (Копылова Ю.Г., Новиков Д.А., Гусева Н.В. и др.). В соответствии с этим изученные проявления субминеральных вод можно разделить на несколько групп (табл.1). Основную группу составляют воды, минеральный состав которых формируется за счет процессов окисления и растворения сульфидных минералов. Отношения SO_4/Cl здесь превышают 10, коэффициенты Ca/Si находятся в диапазоне 4,5-14,7; Mg/Si – 0,18-1,7; Na/Si – 0,49-3,42. Более низкие величины сульфат-хлорных отношений характерны для вод, формирующихся за счет процессов гидролиза алюмосиликатов в породах с повышенным содержанием кальция и магния. (Ca/Na – 1,61-2,74; Mg/Na – 0,27-2,52). Третью группу представляют воды озер, которые так же, как и подземные воды, имеют бальнеологическое значение. Состав воды оз. Дустуг-Холь сформировался в условиях континентального засоления. Здесь отмечается пропорциональное концентрирование сульфатных и хлоридных солей ($SO_4/Cl = 0,86$, т.е. близко к 1). Воды в котловине оз. Ак-Холь (т. 16, 17, 18) относятся к типу выщелачивания солей с низкими величинами отношения SO_4/Cl (0,18-0,33), что свидетельствует о дополнительном к испарительному концентрированию поступлении хлора из вмещающих пород.

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**



**Рис. 1. Карта района исследований. 1 – исследуемая территория.
Точки опробования: 2 – источники; 3 – озера; 4 – реки**

Таблица 1

Оценка условий формирования химического состава изученных вод

| № на карте | Источник | t воды, °С | M, мг/л | Геохимические коэффициенты | | | | | | | |
|---|----------------------------------|------------|---------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------------|
| | | | | Ca/Si | Mg/Si | Na/Si | Mg/Na | Si/Na | Ca/Na | rNa/rCl | SO ₄ /Cl |
| Окисление сульфидных минералов | | | | | | | | | | | |
| 1 | Куу-Даг | 1,9 | 214 | 9,33 | 1,34 | 1,01 | 1,33 | 0,99 | 9,27 | 4,50 | 31,0 |
| 3 | Аспаты | 0,8 | 126 | 13,3 | 0,18 | 0,77 | 0,23 | 1,29 | 17,1 | 2,33 | 15,1 |
| 8 | Ала-Тайга | 5,8 | 165 | 14,2 | 2,80 | 0,38 | 7,43 | 2,65 | 37,7 | 0,75 | 13,0 |
| 9 | Кодур-Баштыг | 4,5 | 169 | 14,7 | 3,28 | 0,42 | 7,78 | 2,37 | 35,0 | 1,0 | 14,2 |
| 11 | Мозугу-Бажи | 1,6 | 252 | 10,2 | 5,0 | 0,60 | 8,40 | 1,68 | 17,1 | 2,0 | 23,2 |
| 12 | Кара-Суур | 3,5 | 750 | 4,52 | 17,0 | 3,42 | 4,98 | 0,29 | 1,32 | 3,57 | 12,9 |
| 15 | Доргун | 4,9 | 326 | 6,69 | 3,34 | 2,37 | 1,41 | 0,42 | 2,82 | 4,75 | 10,3 |
| 19 | Чанагаш-Доргун | 2,6 | 173 | 8,92 | 2,50 | 0,49 | 5,10 | 2,04 | 18,2 | 2,0 | 13,2 |
| 21 | Кожечей | 2,9 | 354 | 14,8 | 5,13 | 0,81 | 6,34 | 1,23 | 18,3 | 4,33 | 57,5 |
| Гидролиз алюмосиликатов | | | | | | | | | | | |
| 6 | Куш-Уялыг-Шын | 1,8 | 140 | 10,3 | 2,09 | 2,50 | 0,83 | 0,40 | 4,12 | 2,0 | 1,28 |
| 10 | Дериш | 2,9 | 335 | 8,69 | 1,47 | 5,40 | 0,27 | 0,19 | 1,61 | 2,9 | 1,83 |
| 13 | Кызыл-Хая | 5,4 | 411 | 5,22 | 3,17 | 2,13 | 1,49 | 0,47 | 2,46 | 3,32 | 8,76 |
| 14 | Шоргун | 5,4 | 371 | 5,55 | 2,73 | 2,03 | 1,35 | 0,49 | 2,74 | 4,19 | 9,29 |
| 20 | Ажыг-Суг | 0,6 | 812 | 11,5 | 11,9 | 4,74 | 2,52 | 0,21 | 2,42 | 2,86 | 7,02 |
| Испарительное концентрирование и выщелачивание солей | | | | | | | | | | | |
| 5 | Оз. Дустуг-Холь | 17,3 | 474 | 9,16 | 5,33 | 5,13 | 1,04 | 0,20 | 1,79 | 1,33 | 0,86 |
| 16 | Источник у оз. Ак-Холь (большое) | 3,1 | 627 | 6,69 | 2,42 | 20,8 | 0,12 | 0,05 | 0,32 | 1,86 | 0,23 |
| 17 | Оз. Ак-Холь (большое) | 14,4 | 1641 | 1,92 | 5,35 | 60,6 | 0,09 | 0,02 | 0,03 | 1,65 | 0,33 |
| 18 | Оз. Ак-Холь (малое) | 13,4 | 4083 | 5,16 | 27,5 | 491 | 0,06 | 0,002 | 0,01 | 1,54 | 0,18 |

Лечебным фактором субминеральных вод источников Монгун-Тайгинского массива при их низкой общей минерализации, скорее всего, являются микроэлементы, содержащиеся в них. Концентрации таких элементов как литий, бор, хром, мышьяк, селен, стронций, молибден, цезий, барий, уран превышают кларки для подземных вод зоны гипергенеза [8]. Очень высокие содержания этих и других микроэлементов, более чем на порядок превышающие кларковые значения, отмечены в пене, отобранной с поверхности воды оз. Ак-Холь (малое). Источником этих элементов являются водовмещающие горные породы, в толще которых происходит циркуляция выпавших метеорных вод.

Для выяснения генезиса природных вод используются методы изотопной геохимии. Анализ изотопного состава вод (табл. 2) показал, что для источников, в среднем, характерны более низкие содержания изотопов D и ¹⁸O в сравнении с водами рек и озер региона. Из рисунка 2 видно, что большинство точек, отвечающих содержанию дейтерия и кислорода-18 в водах, лежат близко к глобальной линии метеорных вод Крейга [12], следовательно, имеют атмосферное происхождение. Из данных, представленных на рисунке 2 также видно, что ряд точек имеет выраженные изотопные кислородные сдвиги [13] относительно линии Крейга, достигающие 2 ‰. В наибольшей степени этот эффект проявляется

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

для вод источников Дериш и Куш-Уялыг-Шын, одноименной реки и озера Дустуг-Холь. В целом, величина изотопного кислородного сдвига невелика и, вероятно, может быть обусловлена эффектом испарения вод [11] при их накоплении в поверхностных водоемах, либо до их инфильтрации – в случае источников подземных вод, поскольку изотопный обмен кислорода вод с окружающими породами [16] для таких низкотермальных условий представляется сомнительным. В свою очередь, насыщение вод источников легкими изотопами относительно рек и озер, очевидно, связано с некоторым различием в сезонности их питания [7]. Здесь же отметим, что на текущий момент взаимосвязи между географическим расположением источников вод и их изотопным составом установлено не было. По-видимому, необходим больший объем выборки материала.

Таблица 2

Изотопный состав водорода и кислорода воды

| Водопункт и его № на карте | Источники | | | | | | | | реки | | | озеро |
|--------------------------------|--------------|-------------|------------|-------------------|---------------|------------|------------------|----------------|---------------|------------|-------------------|-----------------|
| | Коктэй-Булаг | Куу-Даг, №1 | Аспаты, №3 | Куш-Уялыг-Шын, №6 | Ала-Тайга, №8 | Дериш, №10 | Мозуту-Бажи, №11 | Кара-Суур, №12 | Тоолай-ты, №2 | Аспаты, №4 | Куш-Уялыг-Шын, №7 | Дустуг-Холь, №5 |
| Абс. отм., м | 1566 | 2275 | 2293 | 2169 | 2369 | 1934 | 2168 | 1761 | 2368 | 2248 | 2165 | 2058 |
| $\delta^{18}\text{O}$ vsmow, ‰ | -16,1 | -16,8 | -15,8 | -11,9 | -17,9 | -16,3 | -14,9 | -15,9 | -15,9 | -15,3 | -10,2 | -10,6 |
| δD vsmow, ‰ | -120,6 | -123,7 | -114,4 | -100,4 | -131,7 | -126,0 | -107,3 | -119,8 | -116,1 | -110,7 | -90,5 | -98,5 |
| Дехс | 8,2 | 10,7 | 12,0 | -5,2 | 11,5 | 4,4 | 11,9 | 7,4 | 11,1 | 11,7 | -8,9 | -13,7 |

Значения дейтериевого эксцесса (дехс) [15] – близки к равновесным. Исключение составляют воды, подверженные эффектам испарения и ряд проб, отобранных из «западного» локального района (№ на карте 5, 6, 7). Отклонение значений дехс в область значений менее 10 указывает на неравновесные условия формирования влаги, питающей метеорные воды [10], что может быть обусловлено резко-континентальным климатом исследованного региона и, соответственно, изменяющимися относительной влажностью и температурой.

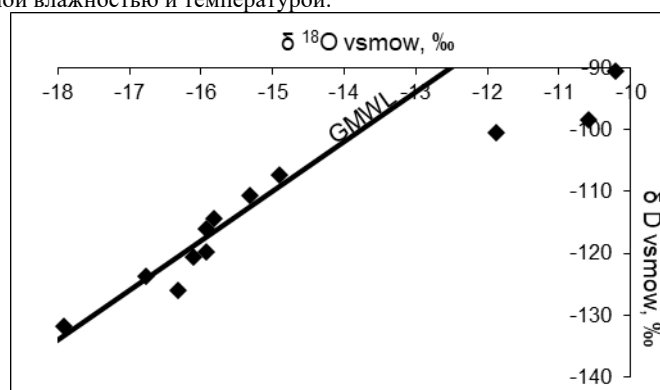


Рис. 2. Соотношение содержаний изотопов водорода и кислорода

Указанные водопункты, несмотря на высокие абсолютные отметки, располагаются в пределах обширной межгорной котловины, на относительном удалении от преобладающих хребтов. Отметим также, что для изученных вод не характерно проявление высотного эффекта [14] – корреляции между изотопным составом вод и абсолютными отметками местности не наблюдается. Вероятно, это может быть связано с низкой долей зимних (снежных) осадков в питании исследованных источников, поскольку для осадков теплого периода проявление высотного эффекта – крайне мало [3], а для изученной области, как уже упоминалось ранее, осадки теплого периода года являются преобладающими. Изученные воды слабо связаны с зонами тектонических нарушений, о чем свидетельствует относительно низкое содержание водорастворенного гелия (табл. 3).

Таблица 3

Содержание гелия в воде изучаемой территории

| Источник | Содержание He, мл/л | Отношение к фону | Источник | Содержание He, мл/л | Отношение к фону | Источник | Содержание He, мл/л | Отношение к фону |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|-----------------------|------------------|----------------|-----------------------|------------------|
| Куу-Даг | $8,31 \times 10^{-5}$ | 1,6 | Дериш | $2,64 \times 10^{-4}$ | 5,08 | Доргун | $5,5 \times 10^{-5}$ | 1,06 |
| Аспаты | $5,2 \times 10^{-5}$ | 1 | Мозуту-Бажи | $5,2 \times 10^{-5}$ | 1 | Чанагаш-Доргун | $5,2 \times 10^{-5}$ | 1 |
| Куш-Уялыг-Шын | $3,07 \times 10^{-4}$ | 5,9 | Кара-Суур | $5,35 \times 10^{-5}$ | 1,03 | Ажыг-Суг | $1,36 \times 10^{-4}$ | 2,62 |
| Ала-Тайга | $5,2 \times 10^{-5}$ | 1 | Кызыл-Хая | $5,2 \times 10^{-5}$ | 1 | Кожечей | $9,94 \times 10^{-5}$ | 1,14 |

Известно, что наличие гелиевых аномалий позволяет судить о проницаемости разломов, выводящих в близповерхностные горизонты глубинные воды [6]. На исследуемой территории в большинстве источников содержание гелия не превышает значение атмосферного фона, следовательно, можно исключить глубинное питание рассматриваемых вод. Незначительные превышения фона в отдельных источниках объясняются генерацией гелия в приповерхностной зоне, сложенной породами, обогащенными радиоактивными элементами.

В обследованных субминеральных лечебных источниках были определены содержания радона и гамма-излучение территорий их водопроявления (табл. 4).

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Таблица 4

Содержание радона и уровень γ -излучения в водах изучаемой территории

| Источник | γ , мкR/час | Содержание Rn, Бк/л | Источник | γ , мкR/час | Содержание Rn, Бк/л | Источник | γ , мкR/час | Содержание Rn, Бк/л |
|---------------|-----------------------|------------------------|-------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Кок-Тей-Булак | 15 | 1,3 | Дериш | 22 | 26,0 | Источник у оз. Ак-Холь | 18 | 1,5 |
| Куу-Даг | 26 | 26,7 | Мозуту-Бажи | 26 | 5,3 | Чанагаш-Доргун | 25 | 40,6 |
| Аспаты | 34 | 25,8 | Кара-Суур | 16 | 24,0 | Ажыг-Суг | 29 | 75,0 |
| Куш-Уялыг-Шын | 24 | 27,2 | Кызыл-Хая | 22 | 26,8 | Кожечей | 27 | 80,0 |
| Ала-Тайга | 27 | 2,7 | Шоргун | 16 | 15,4 | | | |
| Кодур-Баштыг | 18 | 1,3 | Доргун | 22 | 116,0 | | | |

По радону обследованные воды можно подразделить на три группы: с содержанием радона до 10 Бк/л (практически не обладающие лечебным действием), в пределах от 15,4 до 40,6 (возможно обладающие лечебным действием) и в пределах от 75 до 116 Бк/л (перспективные для изучения лечебного действия). В России минимально действующей лечебной концентрацией радона считается 185 Бк/л, условно действующей – 111 Бк/л [4]. В соответствии с этим, к лечебным водам с условно действующей концентрацией радона можно отнести источник Доргун (116 Бк/л).

Значение гамма-излучения в водах территории не превышают 29 мкR/час, что соответствует нормальной радиологической обстановке.

Среди изученных источников территории наибольшей популярностью у населения пользуются Аспаты, вода которого помогает при лечении глазных заболеваний, Ала-Тайга с бактерицидными свойствами воды, Мозуту-Бажи и Доргун, помогающие при заболеваниях опорно-двигательного аппарата, а также грязевые отложения оз. Ак-Холь [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Состав субминеральных вод Монгун-Тайгинского массива формируется в результате взаимодействия в системе «вода-порода». Роль глубинных процессов здесь незначительна. Основным бальнеологическим фактором предполагаются повышенные содержания микроэлементов, источником которых являются водовмещающие породы. Анализ изотопного состава кислорода и водорода, а также низкое содержание растворенного гелия свидетельствует о метеорном происхождении этих вод без их инфильтрации на большие глубины. Для источников подземных вод, в большинстве случаев, характерно меньшее содержание изотопов D и ^{18}O . На текущий момент не установлено какого-либо влияния географического положения и абсолютной отметки местности на состав стабильных изотопов в водах. Для более широкого применения этих вод в лечебной практике необходимо проведение клинических исследований непосредственно на источниках, разработать методики лечения на конкретных аржаанах с указанием показаний и противопоказаний, как это было выполнено в других районах Республики Тыва. Роль гидрогеохимии в этих исследованиях заключается в выявлении компонентов состава либо их сочетаний, оказывающих лечебное воздействие на организм человека, несмотря на неполное соответствие существующим нормативным документам.

Работа выполнена в рамках Базового проекта НИР (Гос. задание) № 0280-2021-0008.

Литература

1. Александров Г.П. Геологическая карта СССР, М 1:200000. Серия Западно-Саянская. Лист М-46-ХIII. Объяснительная записка / Г.П. Александров, Ю.С. Гуляев, Г.Г. Сотникова, П.П. Вальдю. – М., 1974. – 116 с.
2. Аракчаа К.Д. Лечебные воды Монгун-Тайги: общая характеристика и перспективы освоения / К.Д. Аракчаа. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2013. – 66 с.
3. Васильчук Ю.К. Высотный градиент распределения $\delta^{18}O$ и δD в атмосферных осадках и в снежном покрове высокогорных районов / Ю.К. Васильчук, Ю.Н. Чижова // Криосфера Земли, 2010, т. XIV, No 1, с. 13–21.
4. Гусаров И.И. Радонотерапия / И.И. Гусаров. – М.: Медицина, 2000. – 200 с.
5. Носин В.А. Природные районы Тувинской области / В.А. Носин // Природные условия Тувинской автономной области: Труды тувинской комплексной экспедиции, вып. 3. – М.: АН СССР, 1957. – С. 240–264.
6. Писарский Б.И. Газовый состав подземных минеральных вод Монголии / Б.И. Писарский, Д. Ганчимэг. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2007. – 106 с.
7. Пыряев А.Н. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим / А.Н. Пыряев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 5. – С. 148–157.
8. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 367 с.
9. Яковлев Б.А. Геологическая карта СССР, М 1:200000. Серия Алтайская. Лист М-45-XXIV. Объяснительная записка / Б.А. Яковлев, Е.В. Девяткин. – М., 1961. – 76 с.
10. Benetti M. Deuterium excess in marine water vapour: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation / M. Benetti, G. Reverdin, C. Pierre, L. Merlivat, C. Risi, H. C. Steen-Larsen, and F. Vimeux // J. Geophys. Res. Atmos., 2014. 119, – P. 584–593, doi:10.1002/2013JD020535.
11. Chafoug D. Hydrochemical and isotopic characterization of groundwater in the Ghis-Nekor plain (northern Morocco) / D. Chafoug, A. El Mandour, M. Elgettafi, M. Himi, I. Chouikri, A. Casas // Journal of African Earth Sciences 139 (2018) – P.1–13.
12. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters [Text] / H. Craig // Science. – 1961. – V. – 133. – P. 1702–1703.
13. Craig H. Isotopic Composition and Origin of the Red Sea and Salton Sea Geothermal Brines [Text] / H. Craig // Science. – 1966. – V. 154. – P. 1544–1548.
14. Dansgaard W. The abundance of in atmospheric water and water vapour / W. Dansgaard // Tellus. – V. 5, № 4, November 1953. – P. 461–469.
15. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation / W. Dansgaard // Tellus. – 1964. – V. 16. – № 4. – P. 436–468.
16. Shoedarto R.M. Specifying recharge zones and mechanisms of the transitional geothermal field through hydrogen and oxygen isotope analyses with consideration of water-rock interaction / R.M. Shoedarto, Y. Tada, K. Kashiwaya, K. Koike, I. Iskandar // Geothermics V. 86 (2020), 101797.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИДРОХИМИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ТУРАНО-БУРЕЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Павлов А.А., Брагин И.В., Челноков Г.А., Харитонов Н.А.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

В пределах Восточно-Буреинского блока известны три группы источников термальных вод: месторождения Кульдур и Быссинское и термопроявление Тырминское. Кульдурское месторождение используется с 1960х годов и к сегодняшнему дню довольно хорошо изучено [4]. В то время как Быссинские и Тырминские термальные воды остаются изучены слабо ввиду своей труднодоступности. В связи с этим, в данной работе будет дано краткое описание, геолого-гидрогеологические условия, и современные данные по гидрохимии Тырминских и Быссинских термальных вод, кроме того, будет рассчитана температуры глубинных резервуаров.

Известность Тырминский термальный источник получил в 1910 годы, когда в Турано-Буреинском районе проводились поисковые геологические работы по выявлению полезных ископаемых. Первые гидрогеологические работы на источнике, включавшие в себя также отбор пробы газа и термометрические поиски в пределах термального выхода, были окончены в 1940 г. Н.М. Богатковым. В 1980 году в рамках исследования термальных источников вдоль БАМ были проведены ревизионно-оценочные работы в районе выхода терм [2]. Первые данные по микрокомпонентному составу вод были опубликованы В.В. Кулаковым в 2011 году в рамках изучения геохимии подземных вод Приамурья [3]. Результаты мониторингового гидрохимического опробования 2015 года были опубликованы В.П. Шестёркиным в 2020 [8]. Первые сведения о водах Быссинского источника были собраны в 1916 году русским ученым Сумгиным М.И, который сам произвел исследование источника. В 1970 – 1971 гг. Стойбинской партией произведено поисковое бурение. В 1976 году источник обследовался отрядом спецпартии Геоминвод. Последующие изучения гидрогеологов проводились в 1990 г., которые были посвящены в том числе бурению и защите запасов термальных вод. Таким образом, в 1993 году Быссинское проявление термальных вод получило статус месторождения.

Тырминский термоминеральный источник представлен несколькими выходами термальных вод в виде небольших (2 x 2 x 0.7м) купелей в первой пойменной террасе на левом берегу р.Тырмы в 86 км выше впадения её в Буреинское водохранилище, в тридцати километрах вниз по течению от пос. Тярма. Административно источник относится к Верхнебуреинскому району Хабаровского края. Структурно термальные воды Тырминского источника приурочены к пересечению зоны дробления северо-северозападного простирания, которая проходит вдоль русла реки Тярмы, с субширотной (продуктивной зоной). Быссинское месторождение термоминеральных вод находится в Селемджинском районе Амурской области, в 160 км от устья реки Бысса. Площадь источника составляет около 0.68 км². Район Быссинского месторождения термоминеральных вод приурочен к Туранскому гидрогеологическому массиву и расположен в северной части Турано-Буреинской провинции азотных щелочных терм. Район месторождения представляет собой порово-трещинную дренажную систему с водоупорным слоем многолетнемерзлых пород в кровле, приуроченного к эмбриональной рифтогенной структуре субширотного простирания. Подземные воды поступают в данную систему через проницаемое основание и борта структуры. В непосредственной близости к району естественной разгрузки термоминеральных вод, последние имеют повсеместное распространение.

Автомобильной дороги к Тырминскому источнику нет. Добраться можно на лодке по реке Тярма в период с мая по сентябрь и по льду на автомобиле повышенной проходимости с декабря по март. До Быссинского источника есть дорога, используемая посетителями источника на автомобилях повышенной проходимости в зимний период, в летний период на источник добираются на лодке по реке Бысса. Термальные воды источников используются местным населением в виде ванн.

Поскольку современное бальнеологическое заключения на использование воды нет, большие, страдающие заболеваниями суставов и кожных покровов, самостоятельно назначают себе лечение по аналогии с Кульдурским типом вод [6], к которому исследованные источник и относятся.

В геологическом строении территории выхода Тырминского и Быссинского источника похожи: участвуют преимущественно интрузивные породы – разновозрастные гранитоиды кислого состава. Вмещающими породами Тырминского источника являются каледонские гнейсированные и катаклазированные граниты палеозойского возраста [1, 2]. Непосредственно в области разгрузки гидротерм плагиогранитами сложен небольшой массив площадью 8 км², имеющий в плане округлую форму (рис.). На территории района Быссинского термального месторождения водопроводящий слой расположен в палеозойских и триасовых гранитоидах, нарушенных различного рода разломами, основным из которых является субширотный разлом, повторяющий направление течения реки. Выше водопроводящие слои перекрыты слоем многолетнемерзлых пород, препятствующих разубоживанию термальных вод. (рис.). Питание термальных вод в основном формируются за счёт инфильтрации метеорных вод, собираемых с больших площадей на высокогорье. Это всё создаёт уникальные условия формирования запасов воды.

Пробоотбор вод источников производился нами в ходе полевых работ в марте 2022 года, для Быссинского источника был произведен еще один пробоотбор в октябре 2022 года. На месте производились замеры параметров температуры, рН, Eh, TDS. Пробы воды фильтровались через фильтр 0.45 мкм и отбирались в 50 мл пробирки. На микрокомпоненты и катионы пробы подкислялись концентрированной азотной кислотой из расчёта 2 мл кислоты на 50 мл пробы. Весь отобранный материал анализировался в центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Катионы и анионы определялись на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-10, микрокомпоненты – на масс-спектрометрах Agilent 7700x и ICAP6500 Duo. Результаты анализов приведены в таблице. Для оценки температур глубинного резервуара, в котором происходит формирование геохимического облика термальных вод, нами были использованы кремневые (халцедоновый и кварцевый) и катионный Na-K геотермометры, доказавшие свою эффективность [7]:

$$\text{Халцедоновый геотермометр: } T = \frac{1032}{4.69 - \log [\text{SiO}_2]} - 273.15 \text{ [9]}$$

$$\text{Кварцевый геотермометр: } T = \frac{1309}{5.19 - \log [\text{SiO}_2]} - 273.15 \text{ [10]}$$

$$\text{Кварцевый геотермометр с учётом потери пара: } T = \frac{1522}{5.75 - \log [\text{SiO}_2]} - 273.15 \text{ [10]}$$

$$\text{Na-K геотермометр: } T = \frac{1217}{1.438 + \log \left[\frac{\text{Na}}{\text{K}} \right]} - 273.15 \text{ [11].}$$

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

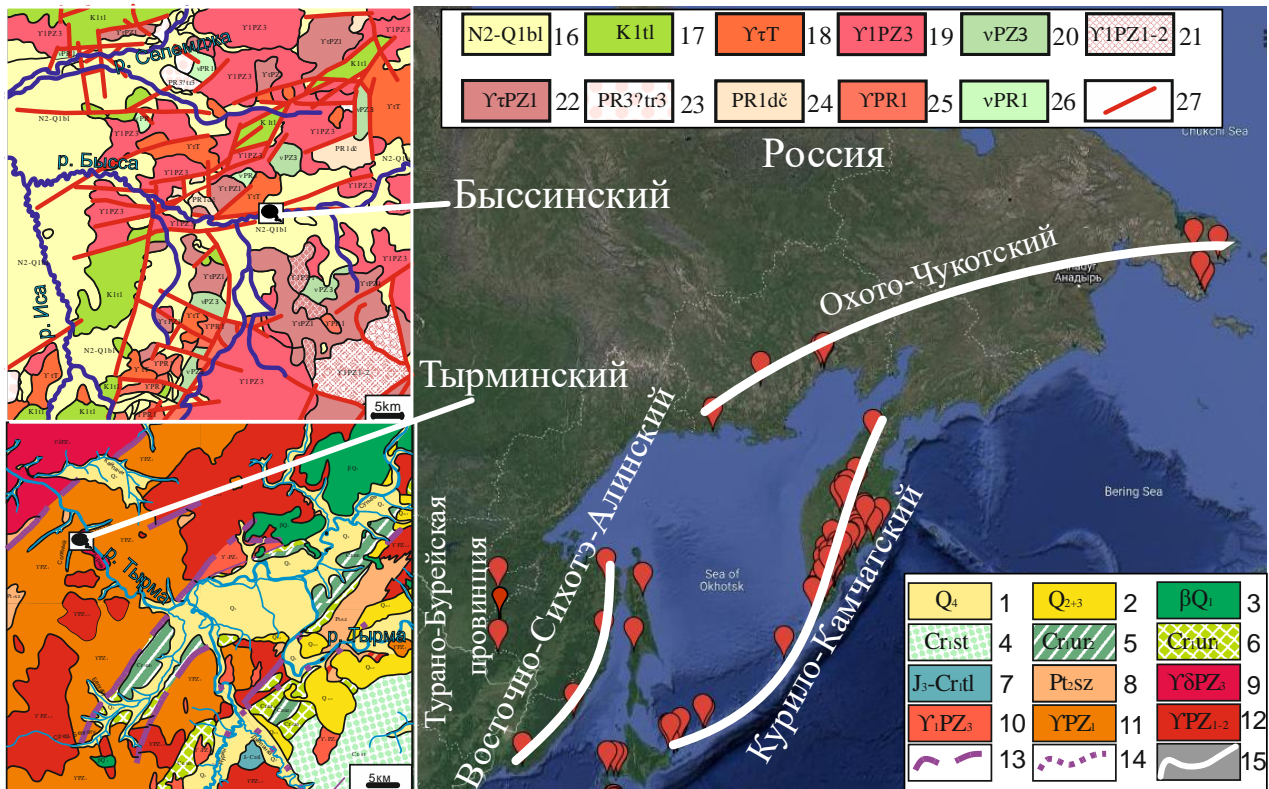


Рис. Геологические карты термальных источников Турано-Бурейской провинции

Условные обозначения 1. Современный отдел. Галечники, пески, суглинки. 2. Средний и верхний отделы объединенные. Галечники, пески, суглинки. 3. Нижний отдел. Базальты. 4. Станолирская свита. Порфириды, лавобрекчии, туфы. 5. Верхнеуральская подсвита. Конгломераты, песчаники с прослоями алевролитов и туффитов. 6. Нижнеуральская подсвита. Конгломераты, песчаники. 7. Верхний отдел юрской системы и нижний отдел меловой системы объединенные, Талмжанская свита. Песчаники полимиктовые, аркозовые разнозернистые, гравелиты, туфы, кварцевых порфиров, туффиты. 8. Верхний протерозой. Союзнинская свита. Кристаллические сланцы биотитовые, графитовые и двуслюдяные, мраморы, кварциты. 9. Гранодиориты. 10. Порфиридовидные и равнозернистые биотитовые граниты. 11. Биотитовые и двуслюдяные мелко – и среднезернистые граниты. 12. Порфиридовидные биотитовые и роговообманково – биотитовые граниты. 13. Линия тектонического контакта предполагаемая. 14. Линия тектонического контакта, скрытая под аллювием. 15. Вулканоогенные пояса. 16. Плиоцен и нижнечетвертичные отложения. Белогорская свита. Пески, глины, галечники, илы. 17. Нижний отдел. Талданская свита. Андезиты и их туфы, андезито – базальты, песчаники, конгломераты, туфоконгломераты, туфопесчаники, алевролиты, дресвяники и пласты каменных углей. 18. Граниты розовые лейкократовые – и крупнозернистые, порфиридовидные гранодиориты; дайки аплитов, пегматитов и гранитов. 19. Граниты серые биотитовые средние – и крупнозернистые, порфиридовидные гранодиориты; дайки аплитов, пегматитов и гранитов. 20. Габбро, габбро – диориты, диориты. 21. Граниты биотитовые мелко – и среднезернистые катаклазированные; дайки пегматитов и гранитов. 22. Граниты биотитовые и лейкократовые, плагиограниты и гранодиориты катаклазированные; дайки гранитов. 23. Туранская серия. Толща серицитизированных и рассланцованных песчаников, конгломератов – брекчий, гравелитов, конгломератов, микросланцев, слюдяно-полешипат-кварцевых сланцев и кварцитов. 24. Дичунская свита. Амфиболиты, роговообманковые, биотитовые и двуслюдяные гнейсы, роговообманковые кристаллические сланцы, кварциты и мрамор. 25. Граниты биотитовые мелко – и среднезернистые гнейсовидные, 26. Габбро и габбро – диабазы; дайки диабазовых порфиритов и перидотитов. 27. Тектонические контакты достоверные и предполагаемые [1, 2]

Согласно полученным данным, Тырминские термальные воды являются ультрапресными (TDS <0.2 г/л), фторидно-гидрокарбонатными, натриевыми щелочными, кремнистыми. Воды Быссинского термального источника являются пресными (TDS <0.4 г/л) фторидно-хлоридно-гидрокарбонатными, натриевыми, щелочными, кремнистыми. Вариации содержания основных элементов, кроме фтора, опробованных разными методами в разное время находятся в пределах погрешности методов. Фтор отлично определяется ионной хроматографией и наличие его обусловлено кислыми интрузивными породами, в которых формируется термальный источник. У Тырминского источника по причине отсутствия влияния осадочных пород на состав вод количество сульфат-иона достаточно низкое. Воды месторождения Кульдур являются фторидно-гидрокарбонатными, натриевыми, щелочными кремнистыми то по минерализации также являются пресными (TDS <0.4 г/л). При сравнении химического состава вод в пределах Турано-Бурейской провинции видно, что Тырминский источник является более пресным и холодным (31-36°C), однако значение pH достаточно велико (9.4). Это объясняется прежде всего тем, что на данной площади не привлекались буровые мощности и не производился подсчет запасов Быссинское же месторождение по своим характеристикам более ближе к Тырминскому месторождению

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

с температурой (39-42°C) и значением рН (9,7), на источнике проводилось бурение и подсчет запасов, но источник практически не использовался, и несмотря на это, по содержанию кремния и основных элементов (особенно калия и фтора) воды месторождений довольно интересны для дальнейших исследований. В тоже время воды месторождения Кульдур являются более горячими (72°C) но значение рН более низкие (7,9). Эти параметры могут быть связаны с тем, что источник достаточно давно исследован и постоянно используется, но в тоже время содержание кремния в воде значительно больше, что связано с интенсивным растворением альбита, повышенная же концентрация фтора также является следствием растворения водовмещающих пород [6]. Рассчитанные температуры глубинного резервуара Быссинского месторождения 112.2 °С для кварцевого геотермометра, при этом Na-K геотермометр даёт значение 123.1 °С, у халцедонового геотермометра значение 83 °С. Для Тырминского месторождения Na-K геотермометр даёт значение 135.6 °С. Значения кварцевого 112.9 °С и халцедонового 84 °С. Учитывая среднее значение геотермического градиента 30 °С на 1 км, расчётная глубина циркуляции термальных вод Быссинского, а также Тырминского источника может достигать 3–4 км. Однако, стоит отметить, что локальное значение термоградиента может существенно отличаться от среднего по территории.

Таблица

Гидрохимические характеристики термальных вод Турано-Бурейской провинции

| | ед. изм. | Тырминский | | | Быссинский | | Кульдур |
|----------------------------------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|---------|
| | | 2022 | 2020 [6] | 2011 [3] | 2022 | 2011 [3] | 2020[6] |
| Т изм | °С | 34.2 | 31.8 | 36.8 | 39.2 | 42 | 72 |
| Т халцедон* | | 84 | 69 | 48 | 83 | 87 | 111 |
| Т Na-K* | | 135.6 | 147.4 | 112 | 123.1 | 116.5 | 123 |
| Т кварц* | | 112.9 | 100 | 83 | 112.2 | 115.8 | 137.7 |
| рН | | 9.4 | 8.8 | 9.0 | 9,7 | 9.3 | 7.9 |
| Eh | мВ | -220 | - | - | -307 | - | -243 |
| [Na ⁺] | мг/л | 53.6 | 40 | 63.2 | 60.2 | 67.8 | 85.9 |
| [K ⁺] | | 1.55 | 1.4 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 2.0 |
| [Ca ²⁺] | | 0.74 | 1.7 | 1.8 | 1.5 | 3.2 | 1.7 |
| [F ⁻] | | 10.3 | - | - | 9.9 | 8 | 16.8 |
| [Cl ⁻] | | 11.4 | 9.9 | 10.1 | 26.9 | 36 | 30.5 |
| [SO ₄ ²⁻] | | 9.37 | 10.3 | 9.1 | 22.9 | 16 | 16.1 |
| [HCO ₃ ⁻] | | 82.3 | 95 | 103 | 59.4 | 38 | 134.5 |
| Si | | ppm | 31.5 | 23.3 | 15.1 | 31 | 33.4 |

Таким образом, полученные данные позволяют сформулировать некоторые тезисы, касающиеся условий формирования термальных вод Турано-Бурейской провинции. На территории Дальнего Востока термопроявления зачастую приурочены к омоложенным разломным зонам областей мезозойских и палеозойских складчатостей (Байкальский рифт, Сихотэ-Алинь, Охотско-Чукотский пояс, Малый Хинган). Источником водной составляющей здесь являются метеорные воды. Источник тепла зачастую находится на значительной глубине (6 – 10 км) и зачастую связан с мезозойскими и кайнозойскими интрузивами, формирующими «глубинный резервуар» термальных вод. Неотектонические подвижки, а также проработанность трещин и разломов обуславливают глубокое погружение подземных вод в зоне загрузки, а также свободный выход в зоне разгрузки.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В. Кулакову за помощь в получении фондовых материалов по месторождениям Тьрма и Бысса. Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00664 «Геохимия и условия формирования термальных вод вне современных вулканических районов Востока Евразии», <https://rscf.ru/project/22-27-00664/>.

Литература

- Андреев А.И. Отчет о результатах детальной разведки Быссинского месторождения термоминеральных вод с подсчетом эксплуатационных запасов на 10.03.1993г.
- Батюков С.И., Чаплыгина Л.И., Артеменко Э.Г. Отчёт о проведении общих поисков гидротерм в восточной части зоны БАМ за 1979 – 80 гг. Хабаровск, 1980. 72с.
- Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья. – Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254с.
- Кулаков, В. В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья / В. В. Кулаков // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33, № 5. – С. 66-79.
- Минеральные воды Дальнего востока / НИИ мед. климатолог.и восстановит. леч. – Владивосток. Филиал ДНЦ физиолог и патолог. дыхания СО РАМН; Под ред. Е.М. Иванова, Э.А. Эдаковой, М.В. Антонюк. – Владивосток, 1999. – Ч. 1 – 2. – 457 с.
- Харитоновна Н.А., Лямина Л.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Карабцов А.А., Тарасенко И.А., Накамура Х., Иватори Х. Химический и изотопный состав азотных термальных вод месторождения Кульдур (ЕАО, Россия). Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология, 2020, №5, С. 77 – 91.
- Чудаев О.В., Чудаева В.А., Брагин И.В. Геохимия термальных вод Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. –2008. – Т. 27. – № 6. – С. 73–81
- Шестеркин В.П. Геохимия Тырминского термального источника. Региональные проблемы, 2020. Т. 23, №1. С. 13 – 16.
- Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland III. Chemical geochemistry in geothermal investigations // Geochim. Cosmochim. Acta 1983. V. 47. P. 567 – 577.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

- Fournier, R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 1977, 5, 41 – 50.
- Fournier, R.O. A revised equation for the Na-K geothermometer. *Geothermal Resource Council Transections* 1979, 3, 221 – 224.

ПОДМЕРЗЛОТНЫЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ НАТРИЕВЫЕ ВОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ

Павлова Н.А., Федоров М.А., Федоров А.А.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Россия

В Центральной Якутии в водоносных комплексах, залегающих первыми под многолетнемерзлыми породами, преимущественно содержатся пресные и слабосоленоватые воды хлоридно-гидрокарбонатного и сульфатно-гидрокарбонатного натриевого состава. Гидрокарбонатные натриевые воды (здесь и далее к этому химическому типу отнесены воды, в которых доли гидрокарбонат-иона и ионов натрия превышают 75 %) распространены ограничено. Их минерализация изменяется от 0.7 до 3 г/л, pH варьирует в пределах 7.5-9.3, а температура не превышает 3.5°C. Целью исследований являлось изучение распространения в Центральной Якутии гидрокарбонатных натриевых холодных вод. Интерес к этим водам обусловлен как с точки зрения оценки перспектив их использования в питьевых и лечебных целях, так и выявления условий, способствующих формированию их специфического состава.

При характеристике геолого-гидрогеологических условий и гидрохимии подмерзлотных вод использованы материалы изысканий геологических организаций, проводивших работы в Центральной Якутии для водоснабжения различных хозяйственных объектов, а также результаты исследований авторского коллектива, полученные в рамках гидрогеологического мониторинга водозаборных скважин. Пробы воды исследовались методами титриметрии и капиллярного электрофореза в геохимической лаборатории Института мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН. Определение в них суммарной концентрации фторидов проводилось потенциометрическим методом с использованием фторидного ионселективного электрода.

Район исследований расположен в пределах Якутского артезианского бассейна. Мощность осадочного чехла бассейна достигает 1-4 и более км и сокращается до 538 м в районе Якутского сводового поднятия [10, 14]. Породы до глубины 170 до 600 м проморожены. Под руслом р. Лены, ее крупными притоками и под отдельными озерами мощность мерзлой толщи значительно сокращается, вплоть до образования сквозных таликов. В соответствии с общим положим наклоном отложений чехла к внутренней части бассейна, по направлению с юга-востока на север и северо-запад под многолетнемерзлой толщей происходит смена водоносных комплексов. В южной части региона первыми регионально выдержанными водоносными комплексами являются верхнепротерозойский, нижнекембрийский, среднекембрийский, сложенные карбонатными породами. На широте г. Якутска подмерзлотные воды вскрыты скважинами в юрских терригенных отложениях, а севернее развит меловой терригенный водоносный комплекс. Выраженные литологические водоупоры между водоносными комплексами отсутствуют [11, 14].

В подмерзлотных водоносных горизонтах Центральной Якутии гидрокарбонатные натриевые воды впервые были вскрыты скважинами под толщей многолетнемерзлых пород мощностью 173-260 м в трещиноватых закарстованных карбонатных отложениях среднего кембрия в котловине термокарстового оз. Абалах на Лено-Амгинском междуречье [11]. Пьезометрический уровень подмерзлотных вод установился на 21 м выше поверхности земли. Основными ионами, определяющими химический состав и физические свойства воды, являются гидрокарбонат-ионы (HCO_3^-) в концентрации 1013-1049 мг/дм³, содержание хлорид-ионов (Cl^-) изменяется в пределах 71-89 мг/дм³, а сульфат-ионов (SO_4^{2-}) – 12-31 мг/дм³. Из катионов в подмерзлотных водах, вскрытых у оз. Абалах, преобладают натрий-ионы (Na^+) суммарно с калий-ионами (K^+) в концентрации 408-437 мг/дм³. Содержание ионов магния (Mg^{2+}) и кальция (Ca^{2+}) составляет соответственно 10-11 мг/дм³ и 8-14 мг/дм³. По основным химическим показателям вода относится к маломинерализованной (1,6 г/л) гидрокарбонатной натриевой, со слабощелочной реакцией (pH 7.9-8.1). В соответствии с принятыми критериями оценки минеральных вод, подземная вода «Абалахская» является аналогом майкопского типа [2]. Оцененные запасы Абалахского месторождения минеральных подземных составляют 750 м³/сут [8].

Предпосылки наличия подземных вод аналогичного химического состава имеются и на других участках. Так, рядом скважин, расположенных на смежной территории, вскрыты подмерзлотные гидрокарбонатные натриевые воды с минерализацией 1,0-2,0 г/дм³, которые также приурочены к среднекембрийским известнякам и доломитам. Глубина залегания кровли водоносного комплекса 200-253 м (табл. 1).

Подземные воды высоконапорные, их уровни устанавливаются выше или вблизи поверхности земли. Для основания отнесения этих вод к группе минеральных вод майкопского типа, помимо минерализации, являются концентрации гидрокарбонатов в пределах 700-1200 мг/дм³, хлоридов – 10-120 мг/дм³, сульфатов – <50 мг/дм³, натрия – 400-500 мг/дм³, содержание кальция и магния <20 мг/дм³. Содержание перечисленных макроэлементов соответствует кондициям, установленных для лечебно-столовых вод.

Площадь, на которой выявлены гидрокарбонатные натриевые воды кембрийских карбонатных отложений, пространственно приурочена к Суольской тектонической депрессии, расположенной в пределах Якутского поднятия, между Якутским, Улах-Анским и Таттинским выступами фундамента. Суольская котловина ограничена системой тектонических нарушений и отличается сложной геокриологической обстановкой. Вне зоны влияния тектонических разломов глубина залегания подошвы многолетнемерзлых пород, установленная при бурении скважин, изменяется от 260 до 340 м. В верховьях р. Суолы и на междуречье рек Тамма-Суола мощность многолетнемерзлой толщи сокращается до 80–150 м. Под озерами, приуроченными к пересечению трещиноватых зон новообразованных разломов, имеются талики. Гидравлическая связь таликовых вод с подмерзлотными подтверждается высокими пьезометрическими уровнями последних, которые часто устанавливаются в скважинах выше уровня воды в озере.

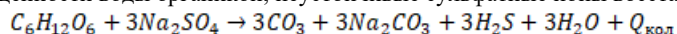
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Таблица 1

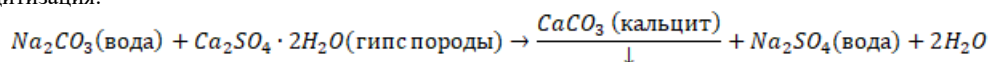
Характеристика подмерзлотных гидрокарбонатных натриевых вод

| Участок и интервал залегания водоносного комплекса, м | Пьезометрический уровень | | Формула ионного состава |
|---|--------------------------|--------------|---|
| | Глубина залегания, м | Абс. отм., м | |
| Среднекембрийский водоносный комплекс | | | |
| Абалах 173-260 | +21 | 179 | $M_2 \frac{HCO_3(85-88)Cl(10-13)SO_4(1-2)}{(Na+K)(93-94)Mg_4Ca(2-3)} pH8.0$ |
| Табага 225-235 | +4,5 | 165 | $M_2 \frac{HCO_3 93Cl 15SO_4 2}{(Na+K)95Mg_2Ca_2} pH8.1$ |
| Ломтука 253-266 | 9 | 145 | $M_1 \frac{HCO_3 98Cl 15SO_4 1}{(Na+K)96Mg_2Ca_2} pH7.6$ |
| Бютейдах 200-250 | +4,4 | 164 | $M_1 \frac{HCO_3 84Cl 17SO_4 7}{(Na+K)89Mg_7Ca_4} pH8.3$ |
| Сатагай 226-250 | +16,3 | 197 | $M_1 \frac{HCO_3 89Cl 16SO_4 5}{(Na+K)90Mg_5Ca_5} pH8.1$ |
| Нижнеюрский водоносный комплекс | | | |
| Якутск | 155 | -57 | $M_1 \frac{HCO_3(77-80)Cl(18)}{Na(96-97)} pH78.8 - 8.9$ |
| Нижне-среднеюрский водоносный комплексы | | | |
| Марха 250-420 | 129 | -31 | $M_1 \frac{HCO_3(82-92)Cl(8-15)SO_4 1}{(Na+K)99-100} pH8.9 - 9.0$ |
| Тулагино 380-500 | 123 | -27 | $M_1 \frac{HCO_3(81-85)Cl(12-15)}{(Na+K)99} pH7.9 - 8.4$ |

Среднекембрийские известняки и доломиты, содержащие гидрокарбонатные натриевые воды, часто обогащены битумом. Как было показано Н.П. Анисимовой [1], в подмерзлотных горизонтах в условиях анаэробной среды и обогащенности воды органикой, неустойчивые сульфатные ионы восстанавливаются до сероводорода по известной схеме:



При воздействии гидрокарбоната натрия, образующегося в процессе десульфатизации, на гипс породы происходит ее кальцитизация:



Образующийся сульфат натрия снова подвергается десульфатизации с образованием соды. Процесс восстановления сульфатов сопровождается выделением тепла и, соответственно, повышает температуру подмерзлотных вод. Возможно, этот процесс является одним из факторов, ускоряющим деградацию многолетнемерзлой толщи снизу и, наряду с тектоническим фактором, определяет сокращение ее мощности до 170-250 м, тогда как на смежной территории породы заморожены до глубины 350-450 м.

Подмерзлотные гидрокарбонатные натриевые воды вскрыты отдельными скважинами также в районе выступа кристаллического фундамента Якутского сводового поднятия в г. Якутске и его окрестностях (п. Марха и у с. Тулагино). Здесь на породах архея (глубина ~560-600 м) залегают мезозойские отложения, а породы кембрийского возраста отсутствуют [10]. Гидрокарбонатные натриевые воды приурочены к средне- и нижнеюрским водоносным комплексам, сложенным песчаниками и алевролитами. В г. Якутске они вскрыты скважинами на глубине 320-330 м, в районе п. Марха на глубине 250-270 м, а в с. Тулагино – 380 м. В отличие от подземных вод Суольской котловины, в районе выступа Якутского сводового поднятия в подмерзлотных водоносных горизонтах отмечается дефицит гидростатических давлений. Пьезометрические уровни подземных вод устанавливаются на абсолютных отметках близких к нулю или даже отрицательных, что свидетельствует об условиях высокой закрытости водоносных комплексов.

Минерализация подмерзлотных вод в г. Якутске около 1 г/дм³, а в п. Марха и у с. Тулагино составляет 1.2-1.5 г/дм³. Воды обладают повышенной щелочностью (рН 7.5-8.9). Гидрокарбонатный натриевый состав является, вероятно, следствием их взаимодействия с алюмосиликатными минералами водовмещающих отложений. Согласно С.Л. Шварцеву и др. [3], формированию гидрокарбонатных натриевых (содовых) подземных вод способствуют гидролиз алюмосиликатов в процессе которых происходит насыщение водного раствора кальцием. С момента достижения равновесия воды с кальцитом последний осажается в виде карбонатов, а в растворе концентрируется натрий. При гидролизе молекула воды разлагается на ионы Н⁺ и ОН⁻. Первые связываются с глинами, а ионы ОН⁻ в отсутствие углекислоты накапливаются в растворе и способствуют увеличению его рН. Содообразование может возможно в любых горных породах, которые содержат натрий [13].

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

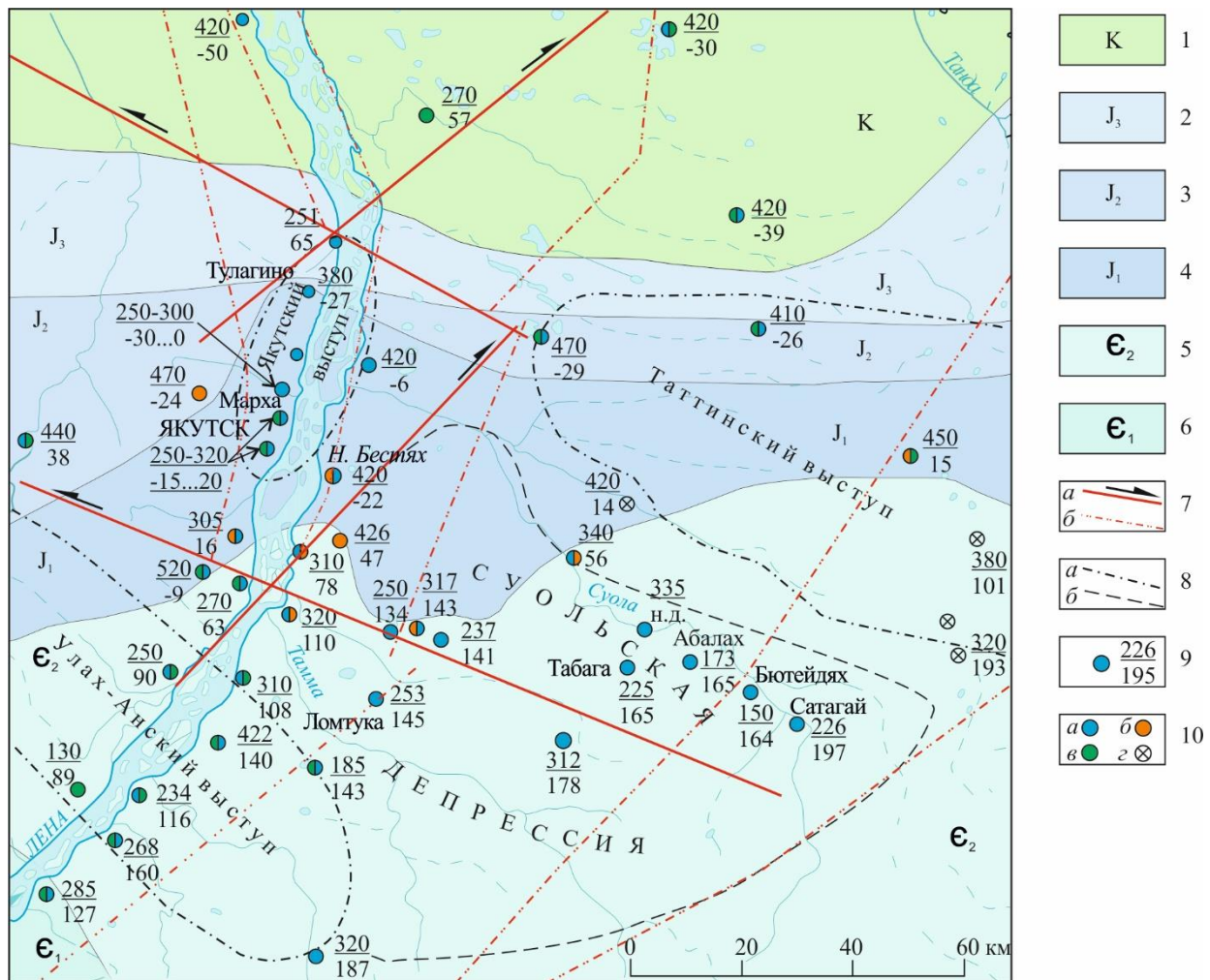


Рис. Схематическая гидрогеологическая карта Центральной Якутии.

1 – 6 – подмерзлотные водоносные комплексы и их индексы: 1 – меловой, 2 – верхнеюрский, 3 – среднеюрский, 4 – нижнеюрский, 5 – среднекембрийский, 6 – нижнекембрийский; 7 – разрывные нарушения: а – сдвиги, б – сбросы; 8 – тектонические структуры: а – выступы, б – депрессии; 9 – гидрогеологическая скважина, в числителе – глубина залегания кровли водоносного комплекса, в знаменателе – пьезометрический уровень подмерзлотных вод; 10 – анионный состав подмерзлотных вод: а – гидрокарбонатный, б – сульфатный, в – хлоридный, г – смешанный.
Составлено по материалам [4, 10] с дополнениями

Кроме того, избирательное накопление гидрокарбонат-ионов и ионов натрия в относительно маломинерализованных подмерзлотных водах может быть следствием криогенного метаморфизма подземных вод и горных пород. В сарганскую эпоху мощность многолетнемерзлых пород в районе г. Якутска была на ~230 м больше современной [10]. В работах Р.С. Кононовой, Анисимовой Н.П., С.М. Фотиева показано, что при промерзании пресных вод в первую очередь выпадают в осадок менее растворимые карбонаты кальция [1, 6, 12]. В условиях низких температур насыщение маломинерализованных растворов кальцием достигается довольно быстро. Это наглядно подтверждают скопления кальцита на наледях, а также на ледяных образованиях карстовых карбонатных и гипсовых пещер [2, 5, 15, 16]. В результате осаждения кальцита при вымораживании пресного раствора в его химическом составе становятся преобладающими ионы гидрокарбоната и натрия. О совместных процессах кальцитизации водовмещающих пород и избирательного концентрирования ионов натрия в подмерзлотных водоносных комплексах в эпохи похолоданий свидетельствуют включения кальцита в кернах скважин и гидрокарбонатный натриевый состав подземных вод водоносных комплексов, ранее подвергшихся многолетнему промерзанию [1, 12]. Обогащение подземных вод ионами натрия может происходить и при протаиванию многолетнемерзлых пород снизу. При их деградации процесс криогенного опреснения приводит к уменьшению минерализации подмерзлотных вод и обогащению их ионами натрия [6].

Подмерзлотные гидрокарбонатные натриевые воды Центральной Якутии в природном качестве не могут использоваться в хозяйственно-питьевых целях из-за повышенных концентраций фтора и лития. При этом они могут представлять потенциальный интерес в бальнеологии как минеральные воды без специфических биогенно-активных компонентов. Ограничение их в питьевых лечебных целях может быть связано с лимитированием концентрации фтора, содержание которого согласно действующих требований безопасности к минеральным водам, не должно превышать 5 мг/дм³ в столовых минеральных водах с минерализацией до 1 г/дм³, 10 мг/дм³ в лечебно-столовых с минерализацией более 1 г/дм³ и 15 мг/дм³ в лечебных минеральных водах.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Как известно, накопление фтора в воде сильно зависит от концентрации ионов кальция, т.к. фторид кальция труднорастворим. Это наглядно прослеживается и в подмерзлотных водах Центральной Якутии: чем больше соотношение Na^+/Ca^{2+} , тем выше содержание фтора (табл. 2).

В Суольской тектонической депрессии в среднекембрийском водоносном горизонте подмерзлотные гидрокарбонатные натриевые воды содержат фтор в количестве 3.2-4.8 мг/дм³, что показывает их потенциальную пригодность для использования в качестве столовых минеральных вод. Однако следует учитывать, что при их эксплуатации концентрация фтора может возрасти. Этот вывод следует из расчета произведения растворимости флюорита. По справочным данным, при температуре 5-10°C (близкой к фактической в природных условиях) произведение растворимости флюорита равно $2.3 \cdot 10^{-11}$ [7]. Для подмерзлотных вод Суольской котловины оно составляет $2.3 \cdot 10^{-12}$. Таким образом, в подземных водах среднекембрийского водоносного горизонта сохраняется возможность накопления фтора.

В районе Якутского свода в подмерзлотных водах ниже- и среднеюрского терригенного водоносного комплекса концентрация фтора достигает 10-15 мг/дм³ [9]. Поэтому они могут рассматриваться как лечебные не для питьевого использования. Рассчитанное произведение активностей концентраций ионов фтора и кальция в этих водах составляет $(1.6-3.0) \cdot 10^{-11}$. Следовательно, здесь подземные воды насыщены или близки к насыщению фторидом кальция и существуют условия для его осаждения из раствора. Содержание остальных лимитируемых микрокомпонентов в рассматриваемых подмерзлотных водах не превышает норм, установленных для минеральных вод.

Таблица 2

Содержание фтора в подмерзлотных вод Центральной Якутии в зависимости от их химического состава

| Индекс геологического возраста водоносного комплекса | Анионный состав воды | Минерализация, г/дм ³ | Na^+/Ca^{2+} | Пределы содержания F, мг/дм ³ |
|--|--|----------------------------------|----------------|--|
| К | HCO ₃ Cl-HCO ₃ ** | 0.5-1.2 | 23 | 1.6-4.0 (2.0) |
| J ₂ | HCO ₃ | 1.3-1.5 | 378 | 10.0-12.4 (11.7*) |
| J ₁ | HCO ₃ | 0.7-0.9 | 220 | 1.6-12.2 (7.6) |
| | Cl-HCO ₃ | 0.9-1.2 | 130 | 3.2-9.5 (4.9) |
| | Cl-SO ₄ -HCO ₃ | 1.0-1.4 | 115 | 3.6-9.0 (6.9) |
| J ₁ -Є ₂ | HCO ₃ | 0.7-0.9 | 76 | 3.5-4.6 (4.1) |
| | Cl-HCO ₃ | 0.8-1.3 | 91 | 1.5-5.0 (3.6) |
| | SO ₄ -Cl-HCO ₃ | 1.0-1.4 | 48 | 2.6-4.2 (3.6) |
| Є ₂ | HCO ₃ | 0.7-2.9 | | 3.2-4.8 (4.1) |
| | Cl-HCO ₃ | 0.9-1.9 | 103 | 1.7-4.4 (2.6) |
| Є ₁ -PR ₂ _{jud} | SO ₄ | 4.0-4.3 | 1.0 | 1.6-1.8 (1.7) |

* в скобках – среднее значение; **анионы расположены в порядке возрастания их концентрации (%мг-экв).

Таким образом, в Центральной Якутии подмерзлотные гидрокарбонатные натриевые воды имеют полигенное происхождение. На их формирование в карбонатных водоносных комплексах оказывают влияние процессы восстановления сульфатов, в терригенных породах – гидролиз алюмосиликатов. В обоих случаях эти процессы происходят на фоне криогенного метаморфизма горных пород и подземных вод. К сожалению, последнему обстоятельству уделяется весьма ограниченное внимание при изучении гидрокарбонатных натриевых подземных вод на территориях, подвергшихся в эпохи похолоданий многолетнему промерзанию пород.

Литература

1. Анисимова, Н.П. Криогидрогеохимические особенности мерзлой зоны [Текст] / Н .П. Анисимова. – Новосибирск: Наука, 1981. – 153 с.
2. Базарова, Е.П. Криогенные минералы пещер р. Вижай (Северный Урал) [Текст] / Е .П. Базарова, О. И. Кадебская, Е. А Цурихин // Вестник Пермского университета. Геология, 2018 т. 17, № 1, с. 11-17. DOI:10.17072/psu.geol.17.1.11.
3. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 2: Система вода – порода в условиях зоны гипергенеза [Текст] / С. Л. Шварцев, Б. Н. Рыженко, В. А. Алексеев и др. – Новосибирск: СО РАН, 2007. – 389 с.
4. Имаева, Л.П. Сейсмоструктурная активизация новейших структур Сибирского кратона [Текст] / Л. П. Имаева, В. С. Имаев, Б. М. Козьмин // Геотектоника. 2018. – № 6. – С. 36–54.
5. Кадебская, О.И. Минеральные образования пещеры Победа (Башкортостан), связанные с формированием и оттаиванием многолетнего льда [Текст] / О. И. Кадебская, И.И. Чайковский // Известия РАН. Серия географическая. 2014. – №3. – С. 66-72. <https://doi.org/10.15356/0373-2444-2014-3-66-72>.
6. Кононова, Р.С. Гидрохимическая зональность подземных вод как один из показателей палеомерзлотных условий [Текст] / Р. С. Кононова // Международная конференция по мерзлотоведению. Доклады и сообщения. – Якутск, 1973. – Вып. 5. – С. 90–94.
7. Крайнов С.Р., Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии [Текст] / С. Р. Крайнов, Ю. В. Шваров, Д. В. Гричук и др. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
8. Минеральная вода "Абалахская" как природный фактор в терапии заболеваний органов пищеварения [Текст] / С. Л. Сафонова, Э. А. Емельянова, А. А. Платонова, А. А. Филиппов. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2012. – 132 с.
9. Павлова, Н. А. Особенности распределения фтора в подмерзлотных водах Центральной Якутии [Текст] / Н. А. Павлова, С. В. Федорова // Криосфера Земли. – 2022. – т. XXVI. – № 2. – С. 41–50.
10. Подземные воды Центральной Якутии и перспективы их использования [Текст] / В. Т. Балобаев, В. В. Шепелев, В. И. Скунин и др. – Новосибирск: Филиал ГЕО ИСО РАН, 2003. – 174 с.
11. Федоров А.А. Особенности изучения и использования минеральных вод Центральной Якутии [Текст] / А. А. Федоров, М. А. Федоров // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

- по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). – Якутск: Изд-во Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, 2015. – С. 177–180.
12. Фотиев, С.М. Криогенный метаморфизм пород и подземных вод (условия и результаты) [Текст] / С. М. Фотиев. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2009. – 279 с.
 13. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза [Текст] / С. Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
 14. Шепелев, Н.Г. Моделирование гидрогеологических условий подмерзлотного водоносного комплекса для территории г. Якутска [Текст] / Н. Г. Шепелев, О. В. Макогонова. // Наука и образование. – 2010. – № 2 (58). – С. 21–26.
 15. Munroe, J. Cryogenic cave carbonate and implications for thawing permafrost at Winter Wonderland Cave, Utah, USA. [Текст] J. Munroe, K. Kimble, C. Spötl, et al. // Sci Rep. – 2021. – №11. – 6430. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85658-9>
 16. Richter, D. K. Cryogenic and non-cryogenic pool calcites indicating permafrost and non-permafrost periods: A case study from the Herbstlabyrinth-Advent Cave system (Germany) [Текст] / D. K. Richter, P. Meissner, A. Immenhauser, U. Schulte, I. Dorsten // The Cryosphere. – 2010. – №4(4). – P. 501–509. DOI: 10.5194/tc-4-501-2010.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРОЧИЩА «ПЕСКИ», ЗАБАЙКАЛЬЕ

Паламарчук В.А.^{1, 2, 3}, Лебедева Л.С.⁴, Павлова Н.А.⁴

¹Институт геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН, Москва, Россия

²ГАУ ЯНАО «Научный центр изучения Арктики», Салехард, Россия

³Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

⁴Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия

В Восточной Сибири в песчаных эоловых отложениях широко распространены водоносные таликовые зоны мощностью от 5 до 100 и более метров [1, 2, 6]. Впервые гидрогеологические условия таких территорий изучены в 70-80-ые гг. прошлого столетия [1, 2, 6]. Тогда было отмечено, что к дюнным массивам приурочены месторождения пресных подземных вод, которые могут быть использованы для хозяйственно-питьевого водоснабжения населенных пунктов [1, 6]. К настоящему времени эти месторождения подземных вод так и не введены в эксплуатацию. Проблема наличия пресной питьевой воды на территории криолитозоны до сих пор является актуальной. Большие потребности в воде требуют новые месторождения и предприятия, все чаще возникающие в связи с активным развитием арктических территорий. Как было отмечено выше, подземные воды песчаных массивов могут стать необходимыми источниками водоснабжения. Поэтому изучение дюнных массивов криолитозоны является практически значимым. Кроме того, для понимания развития этих азональных объектов, важно изучить реакцию подземной гидросферы песчаных пустынь на произошедшие за последние десятилетия климатические колебания.

С целью оценки современного состояния и качества подземных вод дюнных массивов криолитозоны Восточной Сибири авторами продолжены работы по исследованию химического состава подземных вод урочища «Пески» в Забайкалье. Где в июле 2022 года проведено рекогносцировочное обследование родников, поверхностных вод и наледей (рис. 1).

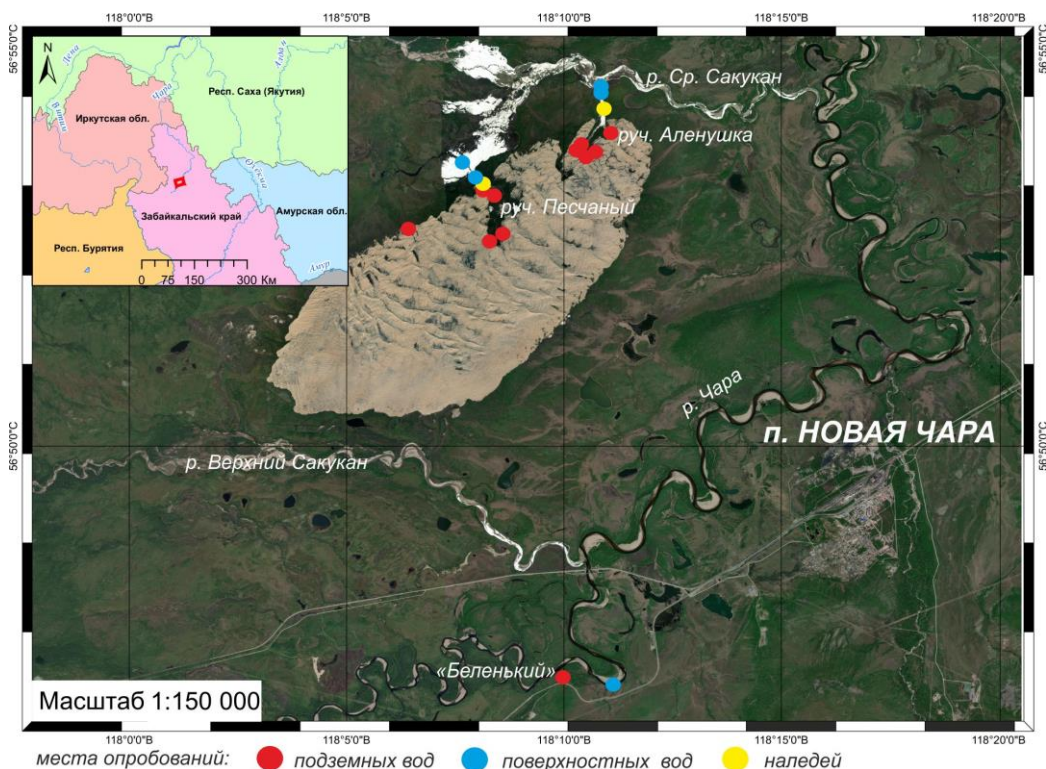


Рис. 1. Расположение объекта исследований и участков геохимического опробования

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

В ходе гидрохимических исследований было отобрано 22 водных проб, из них: 10 – из очагов разгрузки подземных вод урочища «Пески» и 3 – из образуемых ими ручьев, 6 – из наледей руч. Аленушка и Песчаный, 3 – из рр. Чара, Средний Сакукан и родника «Беленький». Химический анализ отобранных проб воды выполнен в лаборатории подземных вод и геохимии криолитозоны Института мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН методами титриметрии и капиллярного электрофореза.

Мерзлотно-гидрогеологические условия. Урочище «Пески» находится в области сплошного распространения многолетнемерзлых пород мощностью 500 м [2]. Под песчаным массивом доказано наличие талика [2, 3, 6, 7], тип которого до сих пор остается спорным. Согласно исследованиям [2, 6, 7], в пределах исследуемого урочища развит сквозной талик, и многолетнемерзлые породы отсутствуют на всем поле развееваемых песков, при этом некоторыми учеными [3] доказано наличие глубокозалегающих мерзлых толщ во впадинах байкальского типа, в том числе и под урочищем «Пески».

Мощность слоя сезонного промерзания перевиваемых песков достигает в среднем 5,0-6,5 м и увеличивается от центра массива к его периферии [5]. Средняя годовая температура песчаных отложений на подошве слоя годовых амплитуд имеет положительное значение, не превышая 0,5°C [5]. Средняя летняя температура пород на глубине 15 м, по данным скважины, заложенной на гребне дюны, в период 1986-2019 гг. стабильно составляет 2°C, а на подошве слоя сезонного промерзания в последнее десятилетие наблюдается слабый рост среднегодовых температур пород [9].

В гидрогеологическом отношении песчаный массив развит в пределах Чарского артезианского бассейна. В верхней части разреза урочища «Пески» выделяют два водоносных комплекса. Первый от поверхности водоносный комплекс приурочен к толще современных эоловых (vQ) и верхнечетвертичных озерно-аллювиальных отложений (alQ_{III}²), представленных мелкозернистыми песками. Глубина залегания уровня подземных вод в летнее время изменяется от земной поверхности в пониженных участках до 15-25 м на барханах. Питание комплекса осуществляется преимущественно атмосферными осадками в летнее время. Разгрузка подземных вод происходит по периферии массива в виде многочисленных мелкодебитных родников и высачивания воды [6]. Второй водоносный комплекс развит в верхнечетвертичных флювиогляциальных отложениях (fQ_{III}²) зырянского времени. Водовмещающие породы представлены валунными галечниками, залегающими в интервале глубин от 35-80 до 75-120 м. В кровле и подошве водоносного комплекса залегают тонкозернистые пылеватые пески, практически безводные. Родниковая разгрузка подземных вод происходит в северной части массива. Родники, формирующие водотоки, приурочены к подошве песчаного массива. Они образуют полузамкнутые цирки, верхние бровки которых возвышаются над днищами ручьев на 15-20 м, а угол откоса их склонов составляет около 30° [5]. По данным режимных наблюдений за двумя очагами родниковой разгрузки на урочище «Пески» (бассейн ручьев Песчаный и Аленушка) водообильность комплекса характеризуется следующими цифрами: по первому очагу – 220,6 л/с, по второму 167,9 л/с (приведены среднегодовые расходы 95% обеспеченности). По минерализации (46-124 мг/л) подземные воды зырянских отложений ультрапресные. По химическому составу эти воды преимущественно гидрокарбонатные натриево-кальциевые, реже кальциево-натриевые, магниевые-кальциевые, кальциево-магниевые [6].

Химический состав опробованных природных вод.

Родники урочища «Пески». Химический состав подземных вод урочища «Пески» охарактеризован по пробам, отобранным в районе гидростворов, а также непосредственно из родников. По химическому составу подземные воды, разгружающиеся в русла ручьев Аленушка и Песчаный, гидрокарбонатные кальциево-магниевые с минерализацией 58-167 мг/л (табл. 1). Воды мягкие, их общая жесткость изменяется в пределах 0,103-1,408 мг-экв/л, реакция среды от слабокислой до слабощелочной (рН 6,4-7,8). Из микрокомпонентов присутствуют Sr²⁺ – 0,047 мг/л (диапазон значений 0,070-0,031), Li – 0,004 мг/л (наблюдается не во всех источниках), Ba²⁺ – 0,020 мг/л (только на гидростворе р. Песчаный), F⁻ – 2,6 мг/л (3,3-1,7), НРО₄ – 0,06 мг/л (0,151-0,035).

Воды родника западной оконечности массива гидрокарбонатные магниевые-кальциевые с минерализацией 84 мг/л. Воды мягкие (0,845 мг-экв/л), нейтральные (рН 6,6). Содержат Sr²⁺ – 0,032 мг/л, Ba²⁺ – 0,042 мг/л, F⁻ – 1,7 мг/л. По составу эти воды близки к родникам ручьев Аленушка и Песчаный.

В подземных водах урочища «Пески» отмечается повышенное содержание фтора. В поверхностных и подземных водах Забайкалья уровни фтора находятся в пределах 0,1-2,0 мг/л (наиболее типичен интервал 0,2-0,6 мг/л) [4]. Повышение содержания фтора в подземных водах урочища может быть связано с возможностью подпитывания описанных вод талика подмерзлотными водами, для которых также характерны высокие содержания фтора (см. ниже родник «Беленький»). Обогащение подземных вод этим элементом также может быть связано с насыщением фтором на участках разгрузки. Активно развивающиеся здесь процессы криогенной дезинтеграции водовмещающих пород и метаморфизации химического состава воды при фазовых переходах могут привести к выпадению из раствора кальцита, повышению его рН и накоплению фтора [8].

Наледи. Мощность наледи в долине ручья Аленушка в июле 80 см, наледь опробована по разрезу в верхней, средней и нижней частях. Наледный лед р. Аленушка по химическому составу гидрокарбонатный кальциево-магниевый и магниевый. Минерализация его изменяется от 8 до 19 мг/л, при этом максимальное ее значение отмечается в средней части. Наледные воды мягкие (0,135 мг-экв/л), по водородному показателю слабощелочные и нейтральные (рН 5,9-6,7). Максимальные концентрации микрокомпонентов наблюдаются в нижней части наледи. Присутствуют Sr²⁺ – 0,074 мг/л, F⁻ – 0,3 мг/л, НРО₄ – 0,030 мг/л.

Мощность наледи ручья Песчаный 85 см. По химическому составу наледный лед гидрокарбонатный кальциевый. Минерализация изменяется от 14 до 33 мг/л, достигая максимальных значений в средней части. Наледные воды мягкие (0,222 мг-экв/л), по водородному показателю нейтральные и слабощелочные (рН 7,0-8,0). Содержание в них фтора до 0,5 мг/л (в средней части), бария 0,020 мг/л (только в верхней части наледи) и ортофосфорной кислоты 0,029-0,087 мг/л (в средней и нижней частях).

Повышенные значения минерализации и содержание фтора в наледном льду руч. Песчаный, по сравнению с наледью руч. Аленушка, может указывать на разные доли участия подземных вод в наледообразовании. В ходе проведения полевых работ Читагеология в 1976-1981 гг. [6] было отмечено, что практически на всех родниках руч. Песчаный открытый сток существует круглогодично, а источники руч. Аленушка в зимнее время перекрываются

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

наледью. Исследования 2022 г. также подтверждают, что в формировании наледей в долинах ручьев Аленушка и Песчаный участвуют разные источники питания.

Поверхностные воды. Химический состав поверхностных вод Чарской котловины начал изучаться с 60-ых гг. прошлого столетия [10]. В весенне-летне-осенний период поверхностные воды котловины гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией до 100 мг/л.

Таблица 1

Осредненный химический состав опробованных природных вод

| Место отбора проб | рН | Минерализация | Катионы | | | | Анионы | | | | Микроэлементы | | | | | |
|---------------------------|-----|---------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------|-------|------------------|----------------|------------------|
| | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | Sr ²⁺ | Li | Ba ²⁺ | F ⁻ | HPO ₄ |
| мг/л | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Родники | | | | | | | | | | | | | | | | |
| руч. Аленушка | 6,6 | 104,0 | 11,3 | 5,4 | 5,4 | 2,4 | 76,0 | 1,3 | 1,3 | 0,2 | 0,8 | 0,05 | 0,003 | 0,00 | 2,6 | 0,06 |
| руч. Песчаный | 6,9 | 102,5 | 12,3 | 4,0 | 3,5 | 1,4 | 78,3 | 1,0 | 0,9 | 0,01 | 0,8 | 0,04 | 0,004 | 0,02 | 2,5 | 0,05 |
| периферия урочища «Пески» | 6,6 | 84,1 | 8,3 | 5,2 | 3,6 | 1,6 | 64,0 | 0,2 | 0,7 | 0,05 | 0,3 | 0,03 | 0,0 | 0,04 | 1,7 | 0,0 |
| «Беленький» | 6,6 | 116,1 | 3,0 | 0,8 | 28,0 | 0,7 | 59,2 | 17,0 | 7,1 | 0,01 | 0,2 | 0,01 | 0,0 | 0,0 | 4,0 | 0,1 |
| Наледи | | | | | | | | | | | | | | | | |
| руч. Аленушка | 6,2 | 13,4 | 0,8 | 1,1 | 0,5 | 0,2 | 9,8 | 0,1 | 0,5 | 0,01 | 0,1 | 0,04 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,01 |
| руч. Песчаный | 7,6 | 21,4 | 3,2 | 0,7 | 0,6 | 0,2 | 15,4 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,007 | 0,4 | 0,04 |
| Поверхностные воды | | | | | | | | | | | | | | | | |
| р. Чара | 6,7 | 59,6 | 12,2 | 0,5 | 3,0 | 0,5 | 40,4 | 1,9 | 0,7 | 0,01 | 0,2 | 0,05 | 0,004 | 0,0 | 0,2 | 0,0 |
| р. Ср. Сакукан | 7,1 | 29,1 | 5,6 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 17,2 | 3,0 | 0,4 | 0,01 | 0,5 | 0,07 | 0,0 | 0,0 | 1,0 | 0,0 |

Не смотря на общность гидрохимического облика, реки впадины различаются по степени минерализации вод, содержанию биогенных компонентов и др. [10].

Химический состав воды р. Чара в 40-50 км от истока (оз. Большое Леприндо) гидрокарбонатный кальциевый с минерализацией 59 мг/л. Воды мягкие (0,657 мг-экв/л), нейтральные (рН 6,7). Из микрокомпонентов присутствуют Sr²⁺ – 0,055 мг/л, Li – 0,004 мг/л, F⁻ – 0,2 мг/л. Р. Чара на всем протяжении претерпевает гидрохимические изменения. Сумма ионов в воде реки у оз. Большое Леприндо до 34,9 мг/л, у пос. Чара – 65,4 и у выхода из котловины – 46,2 мг/л. Так, в пределах котловины до середины течения р. Чары происходит некоторое повышение концентрации ионов в ее водах, в нижнем течении – частичное разбавление [10].

Химический состав воды р. Средний Сакукан в месте впадения в нее ручья Аленушка гидрокарбонатно-кальциевый с минерализацией 29 мг/л, с повышенным содержанием сульфатов (до 3 мг/л). Воды мягкие (0,338 мг-экв/л), нейтральные (рН 7,2). Относительно высокая концентрация в них фтора (1,0 мг/л) объясняется разбавляющим действием вод ручья Аленушка, который образован родниками подземных вод. В поверхностных водах р. Средний Сакукан также присутствует стронций 0,076 мг/л.

Родник «Беленький» на р. Чара. На правом берегу р. Чара происходит разгрузка трещинно-жильных вод, циркулирующих по одной из ветвей Удоканского разлома. Выходы подземных вод представлены двумя крупными воронками (до 3 м в диаметре), не замерзающими зимой, по днищам которых «кипят» многочисленные грифоны. В питании трещинно-жильных вод участвуют поверхностные воды, поглощаемые разломами, атмосферные осадки и подземные воды вышележащих водоносных горизонтов [6]. Химический состав вод родника на 4.05.1979 г – гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-натриевый с минерализацией 162 мг/л. Общая жесткость составляла 0,97 мг-экв./л, водородный показатель – 6,9. В июле 2022 г воды родника имели гидрокарбонатно-сульфатный натриевый состав с минерализацией 116 мг/л. Воды мягкие (0,216 мг-экв./л), нейтральные (рН 6,6). В них обнаружены Sr²⁺ – 0,011 мг/л, F⁻ – 4,0 мг/л, HPO₄ – 0,116 мг/л. Химический состав данного родника претерпел некоторые изменения за последние 44 года. Так в катионном составе уменьшилось содержание кальция, на что также указывает уменьшение общей жесткости и минерализации воды. Вероятно, этому могли послужить изменения условий питания подземных вод родника, например, увеличение доли атмосферного питания за счет роста количества выпадающих осадков в летний период.

Выводы. Химический состав подземных вод урочища «Пески» за более чем 40-летний период остается стабильно гидрокарбонатным кальциево-магниевым или магниевым-кальциевым с минерализацией 60-170 мг/л. Отмеченное повышенное содержание фтора может быть связано с частичной разгрузкой подмерзлотных вод [2], или с криогенной метаморфизацией химического состава воды на участках разгрузки [8]. Химический тип наледного льда в долинах ручьев Аленушка и Песчаный соответствует составу водотоков и отличается от последних лишь пониженной величиной минерализации (8-33 мг/л), достигающей максимальных значений в средних слоях наледей. Замечено, что в формировании наледей ручьев Аленушка и Песчаный разные доли участия подземных и атмосферных вод.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Химический состав источника «Беленький» за последние 44 года претерпел незначительные изменения, которые выражаются в уменьшении содержания кальция, понижении общей жесткости и минерализации воды. Вероятно, это произошло из-за изменений условий питания подземных вод родника.

Воды рр. Чара и Средний Сакукан имеют гидрокарбонатно-кальциевый химический состав и отличаются крайне низкой минерализацией (30-60 мг/л), что является характерным для поверхностных вод Чарской котловины.

Комплекс проведенных исследований позволил оценить современное состояние и качество подземных вод урочища «Пески». Из-за повышенного содержания фтора подземные воды могут быть рекомендованы для хозяйственно-питьевого водоснабжения только после соответствующих водоподготовительных мероприятий (обезфторивания). Детальное изучение режима химического состава подземных вод песчаных массивов криолитозоны требует организации мониторинговых работ.

Благодарности

Авторы благодарны заведующему лабораторией геокриологии ИГЭ РАН Д.О. Сергееву за организацию полевых работ, м.н.с. ИГЭ РАН Кулакову А.П. и студентке МГУ имени М. В. Ломоносова Давлетовой Ренате за отбор полевых материалов. Авторы глубоко признательны к.г.-м.н., доценту, Бойцову А.В. за помощь и советы при проведении данного исследования.

Литература

1. Бойцов А. В. Мерзлотно-геологические условия массива разведываемых песков Махатта (Центральная Якутия) [Текст] / А. В. Бойцов, В. В. Шепелев // Гидрогеологические исследования криолитозоны. – 1976. – С. 25-34.
2. Еникеев, Ф. И. Урочище пески Чарской впадины (Северное Забайкалье) [Текст] / Ф. И. Еникеев // География и природные ресурсы. – 2014. – № 4. – С. 73-80.
3. Замана, Л. В. Глубокозалегающие многолетнемерзлые породы во впадинах Северного Прибайкалья [Текст] / Л. В. Замана // Геокриологические условия зоны Байкало-Амурской магистрали: Издание института мерзлотоведения СО АН СССР. – 1980. – С. 31-37.
4. Кашин, В. К. Фтор в природных водах Забайкалья [Текст] / В. К. Кашин, Г.М. Иванов // Водные ресурсы. – 1999. – № 4. – С. 502-505.
5. Климовский И. В. Геокриологическая характеристика массива разведываемых песков Чарской котловины [Текст] / И. В. Климовский // Геокриологические условия Забайкальского Севера. – М., 1966. – С. 181-186.
6. Кулебякин, В. В. Сводный отчет по изучению режима подземных вод и экзогенных геологических процессов (ЭГП) в пределах Верхне-Чарской и Нижне-Ингамакитской впадин горного обрамления в 1976-1981 гг. [Текст] / В. В. Кулебякин [и др.]. – «Читагеология»: Чита, 1982. – 300 с.
7. Некрасов И.А. Особенности формирования и распространения таликов на песчаных массивах впадин байкальского типа [Текст] / И. А. Некрасов // Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья. – Чита, 1970 – Вып.7. ч.3. – С.81-87.
8. Федорова, С. В. Фтор в поверхностных и надмерзлотных водах Центральной Якутии [Текст] / С. В. Федорова, Н. А. Павлова // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2022. – Т. 27. – № 2. – С. 233-245.
9. Фоновый геокриологический мониторинг в Северном Забайкалье [Текст] / Д. О. Сергеев, Ю. В. Станиславская, Г. З. Перльштейн [и др.] // Криосфера Земли. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 24-32.
10. Щетников А.И. Ландшафтно-геохимическая ситуация Верхнечарской котловины: дис...канд. геогр. наук: 11.00.01. – Иркутск, 1984 – 215 с.

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Прошкина А.Л., Харитоновна Н.А., Барановская Е.И.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия**

Проблема питьевого водоснабжения планеты с каждым годом становится все более значимой из-за увеличения численности населения, неумения и нежелания людей рационально использовать имеющиеся водные ресурсы. Дефицит пресной воды на Крымском полуострове существовал во все времена. расположен в пределах двух климатических поясов – на юге распространен умеренный пояс которые сменяется субтропическим средиземноморского типа климатом. В теплый период года, который длится с апреля по октябрь, на территории полуострова сухо и жарко, а основная масса осадков выпадает в холодный период. Основными причинами малого количества пресных вод являются: засушливый климат и карстующиеся горные породы, способствующие быстрому проникновению воды глубоко под землю [1].

Основной целью данной работы являлось проведение эколого-геохимической оценки качества природных вод Республики Крым (РК), и выявление территорий/отдельных водозаборов с негативным качеством природной воды. Кроме этого, подземные воды территории были оценены с точки зрения потенциального риска для здоровья человека. Для выполнения поставленной цели были решены следующие задачи:

было оценено качество питьевых подземных вод на водозаборах;

выявлена региональная картина распространения питьевых подземных вод разных классов качества.

Система нормирования качества вод в России базируется на определении предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в изучаемых водных объектах[4]. При оценке качества вод также широко распространен гидрохимический индекс загрязнения воды (ИЗВ), который используется с 1986 г. в соответствии с нормативным документом “Временными методическими указаниями...” [2]. Этот индекс является наиболее широко используемым для оценки качества водных объектов в Российской Федерации и представляет собой среднюю долю превышения ПДК по строго лимитированному числу индивидуальных компонентов:

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \quad (1)$$

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

где C_i – концентрация компонента (в ряде случаев – значение физико-химического параметра); n – число показателей, используемых для расчета; ПДК_і – установленная величина норматива для соответствующего типа водного объекта. ИЗВ рассчитывают по шести показателям: O_2 , БПК₅; и четырем, имеющим наибольшие значения концентраций, независимо от того, превышают они ПДК или нет.

Недостатком данного индекса является равновеликий вклад показателей, что может приводить к уменьшению значения ИЗВ, в случае если один из компонентов имеет очень низкую концентрацию. В таблице продемонстрировано ранжирование вод по классу их загрязнённости.

Таблица 1

Классификация природных вод по загрязнённости

| ИЗВ | <0,2 | 0,2-1,0 | 1,0-2,0 | 2,0-4,0 | 4,0-6,0 | 6,0-10,0 | >10 |
|------------|--------------|---------|-----------------------|--------------|---------|---------------|---------------------|
| Класс воды | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| Описание | очень чистые | чистые | умеренно загрязнённые | загрязнённые | грязные | очень грязные | чрезвычайно грязные |

При оценке качества воды в мировой литературе часто используют расчётные индексы, такие как *хроническое суточное потребление нитратов (CDI)* и *коэффициент опасности (HQ)*.

Значения хронического суточного потребления (CDI) рассчитываются по формуле (2) [5, 6]:

$$CDI = \frac{C_w \times DI \times EF \times EP}{BW \times AT} \quad (2)$$

где C_w – содержание NO_3 в воде, DI – суточное потребление воды (2, 1,5 и 0,8 л/сут), EF – постоянство воздействия (сут/год), EP – среднее время воздействия (40, 10 и 1 год), BW – средняя масса тела (70, 40, 10 кг), AT – среднее время (сут).

Достоинством коэффициента является возможность учета длительности потребления питьевых вод и вес человека в разных возрастах (младенчество, дети, взрослые), а недостатком – применение только для нитратов. Для определения коэффициента опасности воды по нитратам используют следующее выражение:

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (3)$$

где RfD – референтная доза NO_3 (1,6 мг/кг/сут).

Если значение индекса оказывается >1 , то данную воду употреблять не рекомендуется, так как возможны негативные последствия для здоровья человека.

Широко распространенными индексами учета влияния тяжелых металлов на качество воды в США являются *Целевой коэффициент опасности (THQ)* и *Индекс опасности (HI)*.

Целевой индекс опасности воды применяют для выявления загрязненности воды по индивидуальному металлу и рассчитывают по формуле (4)

$$THQ = \frac{EFr \times ED_{tot} \times SFI \times MCS_{inorg}}{RfD \times BW_a \times ATn} \quad (4)$$

где EFr – периодичность потребления (365сут/год), ED_{tot} – продолжительность потребления (70 лет), SFI – норма потребления воды (5л/чел/сут), MCS_{inorg} – содержание металлов в воде (мкг/л), BW_a – стандартная масса тела (55,9 кг), ATn – продолжительность времени (365 дней/год \times ED_{tot}), RfD – пероральная эталонная доза (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, и Cr – 300, 20, 300, 40; 0,4; 0,5, 20, и 3 мкг/кг/сут).

При выявлении совокупного влияния на качество воды ряда тяжелых металлов рассчитывают Индекс опасности (5):

$$HI = \sum_{i=1}^n THQ \quad (5)$$

Не канцерогенная токсическая опасность оценивается как низкая, если значение Целевого коэффициента опасности и Индекс опасности составляют <1 , при значениях более 1 возникает опасность для здоровья при употреблении вод [6].

Гидрогеологические условия. Основной ресурсный потенциал пресных подземных вод в РК сосредоточен в Скифском артезианском бассейне, а основным литолого-стратиграфическим интервалом разреза, из которого добывается наибольший объем пресных подземных вод, является интервал залегания миоценовых терригенно-карбонатных отложений. Наиболее широко используются в питьевых целях три водоносных горизонта: Среднесармат-понтических отложений, Среднесарматских отложений и Среднемиоценовых отложений [3].

Водоносный горизонт среднесармат-понтических отложений распространен в северной и северо-западной части Равнинного Крыма, где подземные воды, содержащиеся в породах сарматского, мэотического и понтического возрастов, не разделены между собой выдержанным водоупором, гидравлически связаны, и представляют собой единый водоносный горизонт.

Воды горизонта повсеместно напорные, кроме побережья Черного моря. Напор возрастает в северном направлении и достигает 68 м. Уровни устанавливаются на глубинах от 0,3 до 25,5 м. В балках, долинах рек, на побережье Сиваша и Каркинитского залива наблюдается самоизлив из скважин (уровни устанавливаются на 0,4 – 2,7 м выше поверхности земли).

Первым от поверхности водоносный горизонт распространен в виде узкой полосы вдоль морского побережья на севере Черноморского и Раздольненского районов от оз. Панское до оз. Бакальское и далее к востоку до с. Абрикосово Первомайского района. В северном направлении, погружаясь под отложения плиоцена, водоносный горизонт обретает напорный характер и залегает вторым либо третьим от поверхности.

Верхним водоупором служат плиоценовые плотные глины мощностью от 2,5 до 62 м, нижним региональным водоупором служат глины нижнего сармата мощностью от 34 до 56 м, выдержанные по простиранию. Водовмещающие породы представлены пористыми, кавернозными, трещиноватыми известняками общей мощностью до 196 м.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Воды *среднесармат-понтических отложений* эксплуатируются централизованными водозаборами Исходненским и Воронцовским для хозяйственно-питьевого водоснабжения городов Красноперекоск и Армянск, одиночными водозаборами, имеющими 1 – 3 скважины, а также водозаборами для технического водоснабжения крупных промышленных предприятий (АО «Крымский содовый завод», ООО «Фордевинд», АФ ООО «Титановые Инвестиции»). На севере Красноперекоского района основной объем добычи подземных вод осуществляется водозаборами технического водоснабжения.

Водоносный горизонт среднесарматских отложений развит почти повсеместно в пределах Равнинного Крыма, в границах Северо-Сивашского, Белогорского, Новоселовского, Альминского месторождений подземных вод. На юге его распространение ограничивается выходами пород сармата на поверхность в районе Предгорья. На западе и востоке водоносный горизонт погружается соответственно в Черное и Азовское моря.

В северо-восточной и юго-западной частях Равнинного Крыма водоносный горизонт напорный (восточная часть Северо-Сивашского и Белогорского месторождений подземных вод, западная часть Альминского месторождения подземных вод), в центральной части Равнинного Крыма и на Тарханкутском плато в отложениях сармата распространены грунтовые воды.

Питание горизонта осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков в местах выхода сарматских отложений на поверхность в Предгорье и на Тарханкутском плато, разгрузка – в акватории Черного и Азовского морей, а также за счет эксплуатационного водоотбора. Движение подземных вод происходит с юга, от области питания, на север и северо-восток.

Водоносный горизонт среднесарматских отложений является одним из основных эксплуатационных на территории Республики Крым. Грунтовые воды в сарматских отложениях интенсивно используются для водоснабжения в северной части Сакского района, Черноморском, Первомайском районах, на юге Раздольненского и на западе Красногвардейского районов (Северо-Сивашское, Новоселовское и Альминское месторождения подземных вод).

Водоносный горизонт среднемиоценовых отложений распространен на всей территории Равнинного Крыма за исключением небольших участков в сводовых частях антиклинальных поднятий на Тарханкутском полуострове, где на поверхность выходят палеогеновые и меловые отложения и является одним из основных эксплуатационных на территории Республики Крым [4]. На западе и востоке Крымского полуострова водоносный горизонт погружается под уровень моря. Верхним водоупором служат регионально выдержанные глины нижнего и частично среднего сармата, нижним водоупором – плотные, зеленоватоголубые глины среднего миоцена и палеогена.

Водовмещающие породы представлены известняками, песками, песчаниками мощностью от 10 до 100 м. Фациальное непостоянство среднемиоценовых отложений обуславливает изменчивость их обводненности в вертикальном разрезе (удельный дебит скважин колеблется от 0,01 до 10,3 л/с). Водообильность пород изменяется как по площади, так и в разрезе. Наиболее водообильны скважины в погруженной части Альминской впадины, а также на южном борту Северо-Сивашского месторождения подземных вод. В Белогорском месторождении подземных вод при погружении известняки и песчаники фациально замещаются песками-пльвунами и глинами, в связи с чем водообильность горизонта уменьшается [3].

Водоносный горизонт повсеместно напорный, за исключением района Предгорий, где среднемиоценовые отложения выходят на поверхность. Напоры увеличиваются по мере погружения водовмещающих пород, достигая 290 м в наиболее погруженной части Альминской впадины. Самоизлив наблюдается вблизи морского побережья.

Питание осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков в местах выхода среднемиоценовых отложений на поверхность в Предгорье, а также в районах Тарханкутских складок и Новоселовского поднятия, разгрузка – в акватории Черного и Азовского морей, а также за счет эксплуатации в центральной части и на западе Равнинного Крыма.

Методика исследования. Для эколого-геохимической оценки качества подземных вод РК был обработан массив данных по химическому составу вод 828 скважин, оборудованных на различные водоносные горизонты, более чем за пятилетний период и рассчитаны коэффициенты качества воды, что позволило построить карты для каждого оценочного параметра. Для расчёта Индекса загрязнения воды были выбраны химические элементы 2-го класса опасности с санитарно-токсикологическим лимитирующим показателем вредности [4], по которым наблюдается наибольшее количество превышений нормативных значений: В, Si, Li, NO₂, Sr, Pb.

Результаты исследования. Проведенный анализ фактического материала по химическому составу природных вод РК показал, что подземные воды имеют превышения нормативных значений по минерализации, жёсткости, и основным макрокомпонентам преимущественно в северной, северо-западной и восточной (Ленинский район) частях полуострова. Повышенное содержание (относительно ПДК [4]) микроэлементов в водах РК не является повсеместным, а носит точечный (локальный) характер. Подобные загрязнения распределены по территории полуострова неравномерно.

Минерализация подземных вод имеет пёстрый характер: в горных районах и в центральной части полуострова, а также в северо-восточной части воды относятся к 1 классу по качеству, в то время как в Ленинском районе республики Крым (Керченский полуостров) воды по минерализации относятся к 4 классу. В северо-западной части Крыма, в районе Северо-Сивашского и Новоселовского месторождения подземных вод встречены воды 2 и 3 класса. В районе Перекопского перешейка практически все подземные воды имеют минерализацию (рис.1А), которая превышает допустимые пределы для питьевых вод (3 и 4 классы).

Основные эксплуатируемые горизонты подземных вод (среднесармат-понтический, среднесарматский и среднемиоценовый) содержат подземные воды различного химического состава: от гидрокарбонатных кальциевых до хлоридных натриевых (рис.1Б).

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

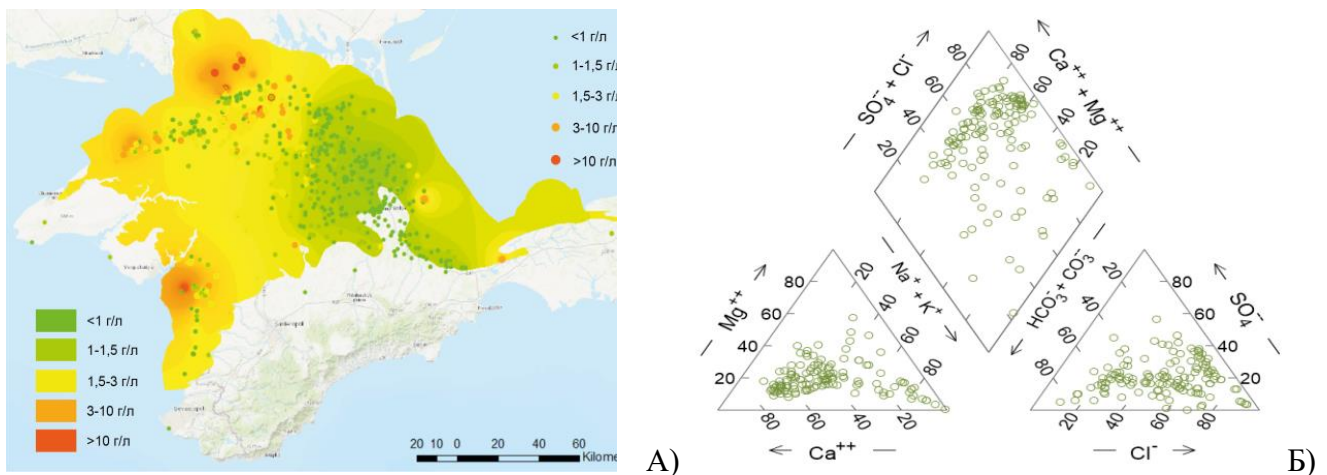


Рис. 1. Карта распределения подземных вод по минерализации (А) и диаграмма Пайпера, иллюстрирующая химический состав вод (Б), для горизонта среднесармат-понтических отложений

По микрокомпонентному составу иногда наблюдаются превышения гигиенических нормативов для питьевых вод [4]:

- для среднесармат-понтического водоносного горизонта – по железу, литию, бору, марганцу, стронцию, ионам аммония и нефтепродуктам;
- для среднесарматского – по железу, нитритам, ионам аммония, бору, литию, марганцу, стронцию и нефтепродуктам;
- для среднемиоценового – по железу, нитритам, ионам аммония, бору, литию, марганцу и стронцию.

Проведенные исследования показывают, что по гидрохимическому индексу загрязнения подземные воды трёх наиболее эксплуатируемых подземных горизонтов Крымского полуострова являются достаточно чистыми, и только в некоторых точках отмечены умеренно загрязнённые воды (рис. 2).

В целом, изученные воды содержат нитраты в количествах, редко превышающих нормы ПДК для данного компонента. Повышенное содержание компонентов выявлено в районах неблагоприятных по антропогенному загрязнению и обусловлено сельскохозяйственной деятельностью человека.

Расчет коэффициента опасности подземных вод по нитратам показывает, что их ежедневное использование без предварительной обработки может негативно влиять на здоровье детей и, особенно, младенцев.

Для вод среднесармат-понтического водоносного горизонта коэффициент опасности по нитратам для трех возрастных групп людей варьирует: для взрослых от 0,0007 до 1,99, достигая максимума в Черноморском, Симферопольском, Советском, Раздельненском и Краснопереконском районах; для детей – от 0,0009 до 2,62, увеличивая (относительного взрослых) ареал наличия вод с потенциальным риском для здоровья населения (коэффициентом опасности >1), захватывая Сакский, Красногвардейский, Нижегородский районы; для младенцев – 0,0019-5,59, расширяя зону негативного влияния нитратов на Джанкойский и Первомайский районы (рис. 3).

Для вод среднесарматского водоносного горизонта коэффициент опасности по нитратам для трех возрастных групп меняется: для взрослых от 0,0009 до 2,49, достигая максимумов в Черноморском, Симферопольском, Сакском, Раздельненском, Белогорском и Красногвардейском районах; для детей – от 0,0009 до 3,27, увеличивая (относительного взрослых) ареал наличия вод с потенциальным риском для здоровья населения (коэффициентом опасности >1), захватывая Первомайский район и г. Севастополь; для младенцев – 0,0025-6,97, захватывая те же районы, как и для детей, но более обширно.

Для вод среднемиоценового водоносного горизонта коэффициент опасности по возрастным группам людей варьируется для взрослых от 0,0007 до 1,58, достигая максимумов в Черноморском, Симферопольском, Бахчисарайском районах и районе г. Севастополь; для детей – от 0,0012 до 2,07, увеличивая (относительного взрослых) ареал наличия вод с потенциальным риском для здоровья населения (коэффициентом опасности >1), захватывая Первомайский, Сакский, Белогорский и Ленинский районы; для младенцев – 0,0025-4,42, расширяя зону негативного влияния нитратов на Красногвардейский район.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

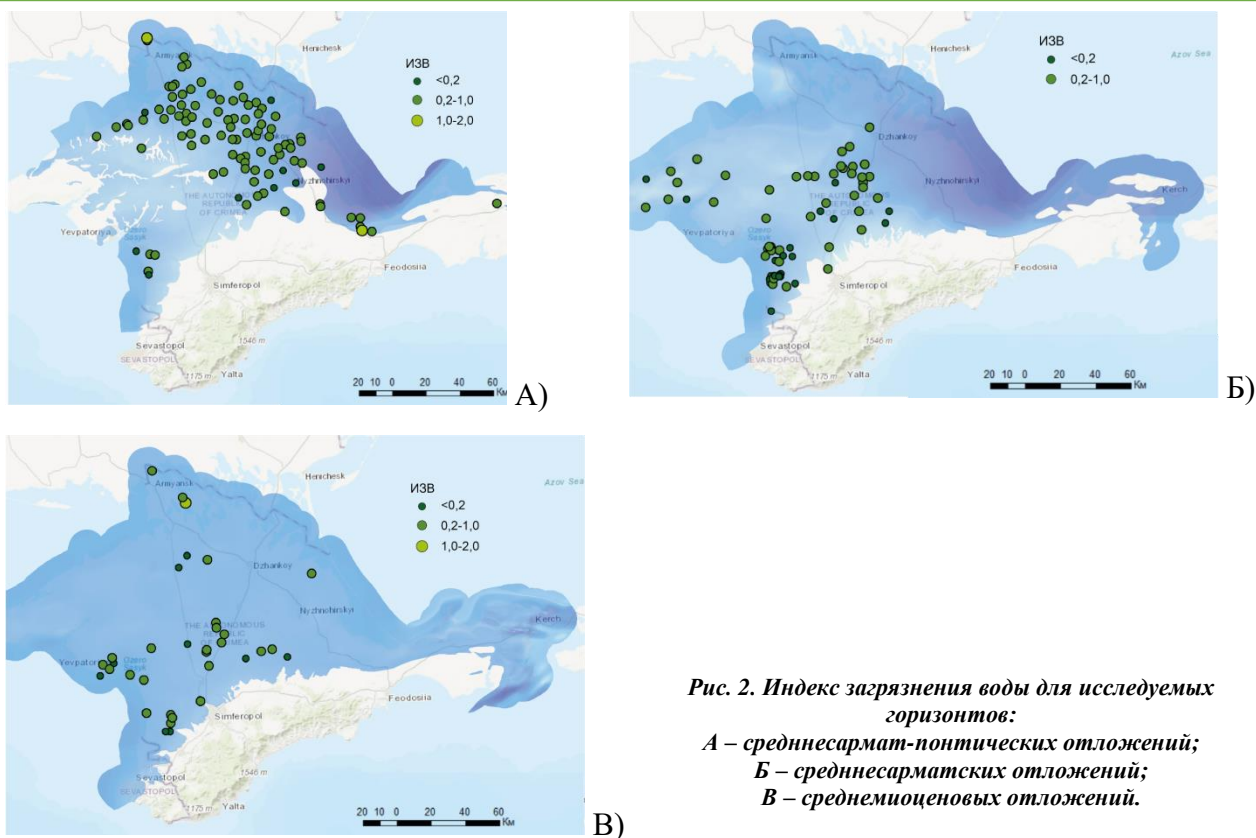


Рис. 2. Индекс загрязнения воды для исследуемых горизонтов:
А – среднесармат-понтических отложений;
Б – среднесарматских отложений;
В – среднемиоценовых отложений.

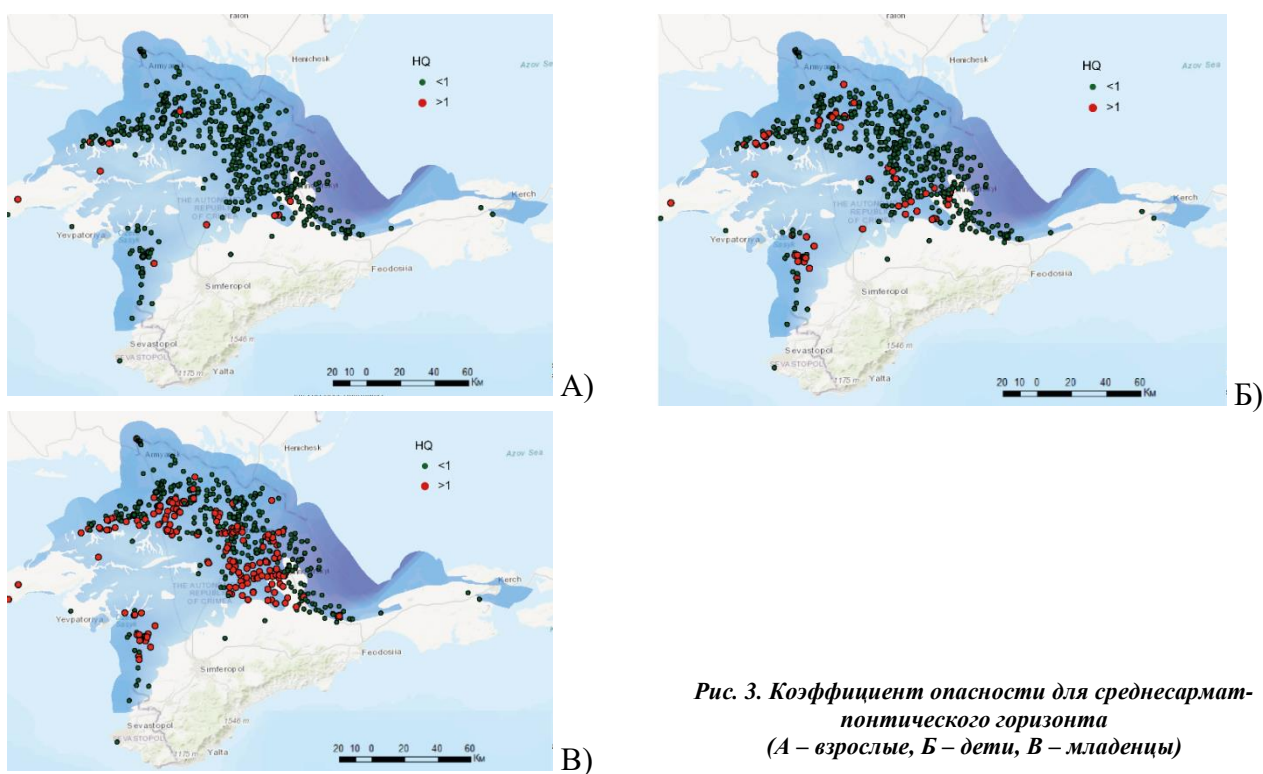


Рис. 3. Коэффициент опасности для среднесармат-понтического горизонта
(А – взрослые, Б – дети, В – младенцы)

Наиболее чистыми водами являются воды среднемиоценового водоносного горизонта.

Оценка содержания тяжелых металлов в водах РК и расчет целевого коэффициента опасности (*THQ*) и индекса опасности (*HI*) для различных водоносных горизонтов показывают, что, несмотря на невысокие концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr (обычно ниже ПДК_{металл}) их совокупное влияние (*HI* > 1) на здоровье человека негативное. Исключение составляют локальные водозаборы в Красноперекопском и Симферопольском районах.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Выводы

Проведенные исследования показывают, что изучаемые подземные воды превышают нормативные значения по следующим показателям: минерализации, жёсткости и основным макрокомпонентам преимущественно в северной, северо-западной и восточной (Ленинский район) частях РК. Повышенное содержание (относительно ПДК) микроэлементов в водах РК не является повсеместным, а носит единичный (локальный) характер. Для вод среднесармат-понтического горизонта выявлено превышение ПДК по железу, литию, бору, марганцу, стронцию, ионам аммония и нефтепродуктам; для среднесарматского – по железу, нитритам, ионам аммония, бору, литию, марганцу, стронцию и нефтепродуктам; для среднемиоценового – по железу, нитритам, ионам аммония, бору, литию, марганцу и стронцию.

Минерализация подземных вод сильно варьирует: в горных районах, в центральной и северо-восточной частях РК воды преимущественно пресные с минерализацией > 1 г/дм³. В пределах Керченского полуострова минерализация вод повсеместно $> 1,5$ г/дм³, а в северо-западной части РК, в районе Северо-Сивашского и Новосёловского месторождений, выявлены воды с минерализацией $1\div 3$ г/дм³. В районе Перекопского перешейка практически все подземные воды имеют минерализацию $> 1,5$ г/дм³.

По гидрохимическому индексу загрязнения подземные воды трёх наиболее эксплуатируемых подземных горизонтов Крымского полуострова являются достаточно чистыми, и только на единичных водозаборах отмечены умеренно загрязнённые воды.

Изученные воды содержат нитраты в количествах, обычно не превышающих нормы ПДК, однако расчет коэффициента опасности по нитратам показывает, что ежедневное использование подземных вод без предварительной обработки может негативно влиять на здоровье детей и младенцев. Наиболее чистыми водами являются воды среднемиоценового водоносного горизонта.

Уровень содержания Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni и Cr в изученных водах ниже рекомендуемых ПДК значений, однако, при регулярном потреблении необработанной воды будет происходить накопление металлов у местного населения, поэтому большинство питьевых вод из скважин нуждается в предварительной очистке.

Литература

1. Батанина Е.В. Дефицит пресной воды на полуострове Крым: проблемы и способы решения. – Промышленная экология и биотехнологии. Экология (по отраслям) // Эпоха науки №6 – Июнь 2016 г.
2. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод. Утв. Госкомгидрометом СССР 22.09.1986 г. №250–1163. М.: Госкомгидромет СССР, 1986. 5 с.
3. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Республики Крым в 2021 году. – Совет министров Республики Крым, Министерство экологии и природных ресурсов. г. Симферополь.
4. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
5. Adimalla N, Qian H, Nandan MJ (2020) Groundwater chemistry integrating the pollution index of groundwater and evaluation of potential human health risk: a case study from hard rock terrain of south India. Ecotoxicol Environ Saf 206:111217.
6. US EPA (United State Environmental Protection Agency) (2000) Hand-book for non cancer health effects evaluation. Washington (DC).

РАЗНОВИДНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ ВОД РОДНИКОВ Г.ХАНТЫ-МАНСЙСКА

Романова Т.И.¹, Копылова Ю.Г.²

¹Югорский государственный университет, г.Ханты-Мансийск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Изучению условий формирования химического состава подземных вод в разных климатических и ландшафтных зонах уделяется внимание со стороны многих гидрогеохимиков [Шварцев, Крайнов, Швец, Перельман, Копылова, Гусева, и др.] на протяжении последних десятилетий. Но вопрос остается актуальным и в настоящее время, поскольку меняются естественные особенности регионов из-за вмешательства человека в природные процессы. Газовые выбросы в атмосферу, вырубка и пожары лесных массивов, осушение заболоченных земель и многие другие действия человека по освоению новых территорий ведут к изменению климата, преобразованию ландшафтов, нарушению продуктивности лесных сообществ и т.д. В совокупности все это приводит к необходимости мониторинга факторов и процессов, оказывающих влияние на формирование химического состава подземных вод, особенно на территориях населенных пунктов.

В пределах г.Ханты-Мансийска Ханты-Мансийского автономного округа-Югра на территории природного парка Самаровский Чугас выявлено наличие большого количества источников подземных вод, некоторые из которых используются местными жителями в хозяйственно-питьевых целях. Площадь парка находится в междуречье Оби и Иртыша и характеризуется с одной стороны высокой расчлененностью рельефа [2], что обуславливает большое количество ручьев и заболоченных участков, с другой, неоднозначностью осадконакопления [1, 5, 6, 9, 10].

В геологическом строении принимают участие породы разнообразного генезиса и возраста – от допалеозойских – палеозойских (фундамент) до мезозойско-кайнозойских (чехол). При этом мощность осадочного чехла превышает 2000 м. Исследования [1, 5, 6, 9, 10, 11] отложений Самаровского Чугаса показали наличие в верхней части разреза пластообразных фрагментов кремнисто-глинистых палеогеновых пород, включенных в толщу плиоцен-четвертичных отложений. Отмечается значительная дислоцированность отложений (складки, разрывные нарушения, надвиги, трещиноватость пород). В связи с этим наблюдается крайняя невыдержанность распространения водоносных горизонтов, наличие опесчаненных линз, насыщенных водой [7]. Разгрузка их осуществляется в ложе глубоких логов и оврагов, а также в их бортах в виде мочажин, оплывин, небольших болот и большого числа рассеянных малодебитных источников.

Изучение таких малодебитных источников подземных вод представляет наибольший интерес, так как их состав в большей мере зависит от региональных геологических и ландшафтных условий и находится на начальной стадии

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

формирования химического состава вод. Опробование проводилось в летнюю межень, отбирали пробы воды и донных отложений в месте каптажа источника, либо в нескольких метрах выше (рис.1). Помимо родников на территории лесного массива парка был проведен отбор снега в марте месяце на самых высоких отметках рельефа (водораздельной части холмов) и на склоне (ближе к подножию).

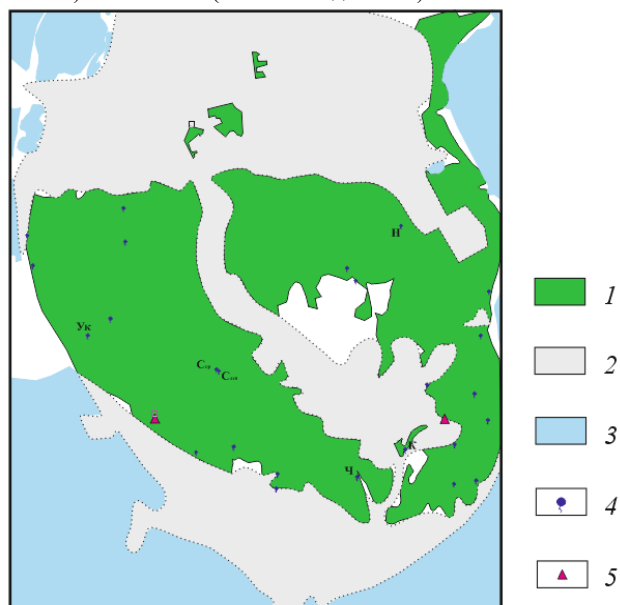


Рис. 1. Территория природного парка Самаровский Чугас (г.Ханты-Мансийск)
1 – лесной массив (парк Самаровский Чугас),
2 – селитебная часть города, 3 – поверхностные воды (р.Иртыш, пр.Горная, озера), 4 – родники (буквами подписаны названия источников: К – Кедровый, Н – Назымский, Слев – Стрельбищенский левый ручей, Спр – Стрельбищенский правый ручей, Ук – Уковский, Ч – Чапаевский), 5 – места отбора снега

Каждая ландшафтная зона характеризуется своеобразным геохимическим типом вод, который формируется в определенной геохимической среде. Об этом свидетельствуют разные показатели общей минерализации, рН, а также содержания других компонентов [12]. В наших условиях, когда геологический разрез представлен пестрым, не выдержанным по площади, часто переслаиваемым составом песчаных и глинистых толщ и нисходящим характером выхода подземных вод на поверхность, сложно четко отследить какой конкретно водоносный горизонт разгружается. В связи с этим разделение подземных вод и приуроченность их к горизонтам проводится условно, исходя из химического состава вод. Все опробованные родники по общей минерализации можно разделить на две группы [8]. К первой группе с минерализацией до 300 мг/дм³ относятся источники Назымский, Чапаевский, Уковский, ко второй группе с минерализацией более 450 мг/дм³ – Стрельбищенский (правый и левый) и Кедровый (табл.1).

Первые этапы формирования химического состава вод можно проследить по уровню концентраций химических элементов в снеге, который характеризуется слабокислой средой и очень низкими значениями общей минерализации. При этом отмечаются небольшие колебания содержания макро- и микрокомпонентов (PO₄³⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn, Al, Si), идет обогащение преимущественно биогенными элементами. В последующем, на следующих этапах взаимодействия природных вод с породами меняется характер среды – значения рН увеличиваются, подземные воды насыщаются химическими элементами, достигая равновесия с некоторыми минералами (рис.2).

Химический состав подземных вод довольно пестрый по содержанию макрокомпонентов. По анионному составу (табл.2) воды подразделяются на гидрокарбонатно-сульфатные (Уковский, Назымский), гидрокарбонатно-хлоридные (источники Стрельбищенские) и отдельно можно выделить хлоридно-нитратные воды источника Кедровый. Катионный состав подземных вод более устойчив – воды преимущественно кальциевые (Кедровый, Чапаевский, Стрельбищенские (оба ручья)) и кальциево-магниевые (Уковский, Назымский).

Выделение геохимических типов вод проводилось на основе принципов, предложенных С.Л.Шварцевым [12], т.е. состав вод зависит от состава продуктов выветривания и определяется фундаментальными законами термодинамики. Состав воды контролирует состав вторичных минеральных образований и в то же время сам изменяется в ходе этих процессов, что определяет строгую парагенетическую связь между составом раствора и составом минеральных новообразований.

В таблице 3 приведены основные геохимические типы и подтипы подземных вод, выделенные на территории природного парка Самаровский Чугас. Одним из основных признаков выделения геохимического типа вод является общая минерализация (соленость) подземных вод, с увеличением минерализации меняется и геохимический тип. Подтипы выделяются по содержанию в воде одного или нескольких химических элементов (соединений), которые входят в произведение растворимости выпадающего из раствора минерала.

С увеличением времени взаимодействия воды с алюмосиликатами в раствор поступает все больше химических элементов. В соответствии с законом взаимодействия масс постепенно происходит насыщение воды гидроксидами, что ведет к переводу в осадок части элементов. Тем самым в воде нарушается первоначальное соотношение концентрируемых элементов [3, 4, 12]: одни из них получают преимущество над другими, например Si над Al. Именно это обстоятельство в конечном итоге и определяет смену осаждения гиббсита каолинитом, а значит, и смену геохимического типа природной воды.

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Таблица 1

Химический состав подземных вод и снега

| Компоненты | Единицы измерения | Подземные воды (источники) | | | | | | Снег (талая вода) | | Среднее содержание в водах зоны выщелачивания по С.Л.Шварцеву [12] |
|--|-----------------------------------|----------------------------|------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------|------------------|--|
| | | Назымский | Чапаевский | Уковский | Стрельбищенский (правый ручей) | Стрельбищенский (левый ручей) | Кедровый | Стелла (водораздел) | Археопар (склон) | |
| рН | | 7,93 | 7,75 | 8,41 | 8,06 | 7,93 | 7,29 | 5,30 | 5,70 | 6,75 |
| Общая минерализация | мг/дм ³ | 278,3 | 279,7 | 288,3 | 462,5 | 476,2 | 555,1 | 15,2 | 14,9 | 239,0 |
| Общая жесткость | мг-экв/дм ³ | 3,4 | 4,0 | 3,0 | 5,4 | 5,6 | 7,8 | 0,17 | 0,15 | 2,4 |
| Гидрокарбонаты НСО ₃ ⁻ | мг/дм ³ | 170,8 | 183,0 | 207,4 | 317,2 | 317,2 | 110,0 | 4,9 | 5,6 | 146,0 |
| Хлориды Cl ⁻ | мг/дм ³ | 0,97 | 9,6 | 0,84 | 21,6 | 16,5 | 93,0 | 0,65 | 1,0 | 10,1 |
| Сульфаты SO ₄ ²⁻ | мг/дм ³ | 15,0 | 13,0 | 9,9 | 6,4 | 14,0 | 56,0 | 5,0 | 4,3 | 12,4 |
| Фосфаты PO ₄ ³⁻ | мг /дм ³ | 4,1 | 4,3 | 4,0 | 4,8 | 3,4 | 3,8 | 0,2 | <0,05 | 0,2 |
| Нитраты NO ₃ ⁻ | мг/дм ³ | 0,51 | 1,07 | 0,21 | 0,78 | 0,99 | 143,00 | 2,42 | 1,83 | 1,56 |
| Нитриты NO ₂ ⁻ | мг/дм ³ | 0,024 | 0,620 | 0,015 | 0,028 | 0,089 | 0,260 | <0,02 | <0,02 | 0,100 |
| Аммоний NH ₄ ⁺ | мг/дм ³ | 0,09 | 0,50 | 0,12 | 0,52 | 0,11 | 0,29 | 0,42 | 0,16 | 0,52 |
| Кальций Ca ²⁺ | мг/дм ³ | 44,0 | 48,0 | 38,0 | 92,0 | 92,0 | 116,0 | 1,6 | 1,7 | 27,4 |
| Магний Mg ²⁺ | мг/дм ³ | 14,6 | 7,3 | 13,4 | 9,8 | 12,2 | 12,2 | 1,1 | 0,8 | 11,2 |
| Натрий Na ⁺ | мг/дм ³ | 9,9 | 8,3 | 13,8 | 5,7 | 5,8 | 21,6 | 0,5 | 0,8 | 13,8 |
| Калий K ⁺ | мг/дм ³ | 2,00 | 2,22 | 1,70 | 0,70 | 2,00 | 2,96 | 1,30 | 0,50 | 1,84 |
| Литий, Li | мг/дм ³ | 0,014 3 | 0,013 0 | 0,009 7 | 0,010 4 | 0,036 2 | 0,0116 | 0,00006 | 0,00006 | 0,0062 |
| Железо общее Fe | мг/дм ³ | 0,44 | 6,71 | 0,18 | 6,05 | 10,36 | <0,05 | 0,045 | 0,048 | 0,42 |
| Марганец Mn | мг/дм ³ | 0,070 | 1,132 | 0,755 | 0,860 | 0,024 | 0,015 | 0,120 | 0,086 | 0,034 |
| Кремний Si | мг/дм ³ | 14,60 | 15,99 | 13,89 | 15,86 | 12,88 | 13,47 | 0,01 | 0,05 | 6,80 |
| Алюминий Al | мг/дм ³ | 0,042 | 0,013 | 0,028 | 0,351 | 0,041 | 0,034 | 0,046 | 0,019 | 0,190 |
| Перманганатная окисляемость | мгО ₂ /дм ³ | 3,20 | 3,04 | 4,68 | 9,44 | 6,24 | 1,60 | 4,6 | 3,7 | |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

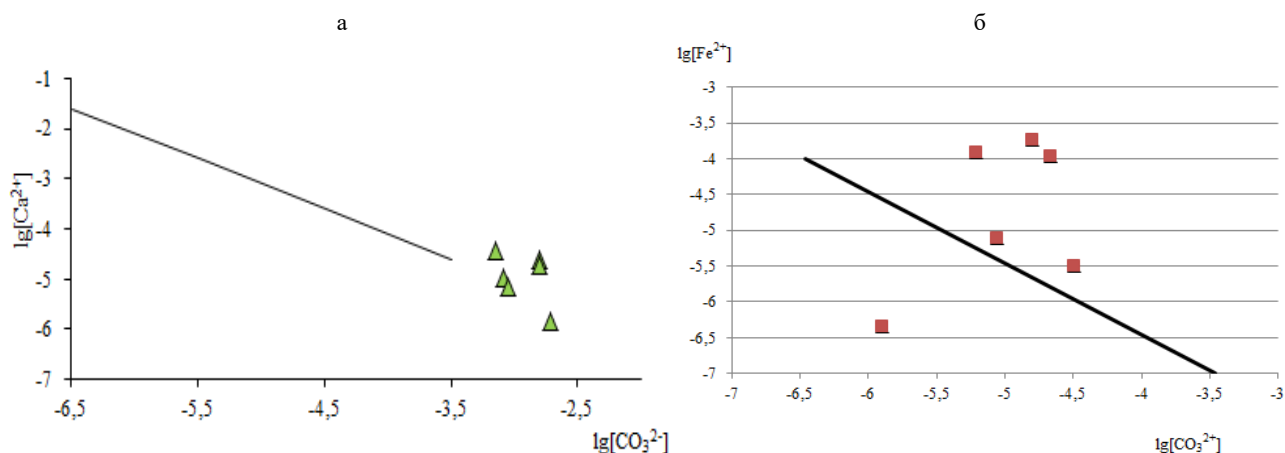


Рис. 2. Степень насыщенности подземных вод относительно кальцита (а) и сидерита (б)

Таблица 2

Ионно-солевой состав подземных вод

| Источник | pH | Общая минерализация, мг/дм ³ | Состав вод | Формула ионно-солевого состава |
|--------------------------------|------|---|--------------------------------------|--|
| Назымский | 7,93 | 278,29 | гидрокарбонатные кальциево-магниево- | $\frac{\text{HCO}_3 90 \text{ SO}_4 9}{\text{Ca} 54 \text{ Mg} 34 \text{ Na} 12 \text{ K} 1}$ |
| Чапаевский | 7,75 | 279,73 | гидрокарбонатные кальциевые | $\frac{\text{HCO}_3 84 \text{ SO}_4 8 \text{ Cl} 8}{\text{Ca} 70 \text{ Mg} 17 \text{ Na} 11 \text{ K} 2}$ |
| Уковский | 8,41 | 288,33 | гидрокарбонатные кальциево-магниево- | $\frac{\text{HCO}_3 94 \text{ SO}_4 6}{\text{Ca} 52 \text{ Mg} 30 \text{ Na} 17 \text{ K} 1}$ |
| Стрельбищенский (правый ручей) | 8,06 | 462,53 | гидрокарбонатные кальциевые | $\frac{\text{HCO}_3 87 \text{ Cl} 10 \text{ SO}_4 2}{\text{Ca} 81 \text{ Mg} 14 \text{ Na} 4}$ |
| Стрельбищенский (левый ручей) | 7,93 | 476,24 | гидрокарбонатные кальциевые | $\frac{\text{HCO}_3 87 \text{ Cl} 8 \text{ SO}_4 5}{\text{Ca} 78 \text{ Mg} 17 \text{ Na} 4}$ |
| Кедровый | 7,29 | 555,05 | хлоридно-нитратные кальциевые | $\frac{\text{Cl} 33 \text{ NO}_3 30 \text{ HCO}_3 22 \text{ SO}_4 15}{\text{Ca} 74 \text{ Mg} 13 \text{ Na} 12}$ |

Таблица 3

Геохимические типы и подтипы подземных вод источников г.Ханты-Мансийска (по С.Л.Шварцеву)

| Геохимический тип вод | Источник | Необходимое химическое условие и вторичная минеральная фаза | Характеристика геохимической среды вод |
|--|--|--|---|
| Алюминиево-кремнистый тип Кислый кремнисто-органогенный подтип хлоридно-нитратные кальциевые | Кедровый | Равновесие с каолинитом, Са-, Mg-монтмориллонитом, высокое содержание C _{орг} | Собственно пресные, нейтральные воды, Si = 13,5 мг/л, pH = 7,29, M = 555 мг/л, C _{орг} = 41,4 мг/л, Fe = 0,04 мг/л |
| Кремнистый тип Кремнистый кальциево-железистый подтип гидрокарбонатно-хлоридные кальциевые | Стрельбищенский (правый и левый ручьи) | Равновесие с каолинитом, Са-, Mg-монтмориллонитом, кальцитом, сидеритом, доломитом, родохрозитом | Собственно пресные, слабощелочные воды, Si = 14,95 мг/л, pH = 8,6, M = 469,5 мг/л, C _{орг} < 10 мг/л, Fe = 8,21 мг/л |
| Кремнистый тип Кремнистый кальциево-марганцевый подтип | Уковский | Равновесие с каолинитом, Са-, Mg-, Na-монтмориллонитом, кальцитом, сидеритом, доломитом | Умеренно пресные, слабощелочные воды, Si = 12,9 мг/л, pH = 8,41, M = 288,33 мг/л, C _{орг} < 10 мг/л, Fe = 0,02 мг/л |
| Кремнистый тип Кремнистый кальциево-марганцевый подтип | Назымский, Чапаевский | Равновесие с каолинитом, Са-, Mg-монтмориллонитом, кальцитом, сидеритом, доломитом, родохрозитом | Умеренно пресные, слабощелочные воды, Si = 14,6 мг/л, pH = 7,93, M = 279 мг/л, C _{орг} = 3,5-8,8 мг/л, Fe = 0,44-6,71 мг/л |

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

На территории природного парка Самаровский Чугас можно выделить два типа вод. К первому – алюминиево-кремнистому типу относятся воды источника Кедровый, которые характеризуются равновесием с каолинитом, монтмориллонитом и повышенными значениями органического вещества. Условия равновесия вод к данным минералам и высокие содержания органики позволяют прогнозировать моносиллитный тип выветривания

Воды остальных исследуемых родников можно отнести к кремнистому геохимическому типу вод, для них необходимым условием является равновесие не только с каолинитом, монтмориллонитом, но и с другими минералами – кальцитом, сидеритом, доломитом, родохрозитом при высоких концентрациях кальция, кремния, железа (бисиллитный тип выветривания).

Каждая вторичная ассоциация минералов является продуктом определенного геохимического типа выветривания, следовательно, геохимические типы вод напрямую будут зависеть от геохимического типа выветривания. Каждый геохимический тип вод отличается не только общей минерализацией, значением pH, Eh, химическим составом, но и содержанием тех элементов, которые формируют вторичные минералы. Таким образом, каждый тип вод обобщен одинаковыми значениями общих параметров (общая минерализация, макрокомпонентный состав, содержание SiO₂ и т. д.) и может быть разбит на подтипы по содержанию элемента в жидкой и твердой фазах. В условиях крайне невыдержанности распространения водоносных горизонтов геохимические типы вод подразделяются на большее количество подтипов в связи с вероятностью смешения вод водоносных горизонтов различных уровней разгрузки.

Литература

1. Астахов В. И. Геологические доказательства центра плейстоценового оледенения на Карском шельфе [Текст] / В. И. Астахов. – В кн.: Доклады академии наук СССР, 1976. Том 231, №5, С. 1178 – 1181.
2. География и экология города Ханты-Мансийска и его природного окружения [Текст] / Под ред. проф. В. И. Булатова. – Ханты-Мансийск: Издательство ОАО «Информационно-издательский центр», 2007. – 187 с.
3. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты [Текст] / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672с.
4. Копылова Ю. Г. Гидрогеохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых [Текст] / Ю. Г. Копылова, Н. В. Гусева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 179с.
5. Крапивнер Р. Б. Происхождение Самаровских дислокаций в низовьях Иртыша (Западная Сибирь) [Текст] / Р. Б. Крапивнер // Геотектоника. – 2004. – № 5. – С. 53-67.
6. Кузин И. Л. Самаровские и юганский «ледниковые отторженцы» [Текст] / И. Л. Кузин, Н. Г. Чочиа. – В кн.: Четвертичный период Сибири. – М.: Наука, 1966. – С. 210-227.
7. Кусковский В. С. Гидро-инженерно-геологические условия территории города Ханты-Мансийска [Текст]: Учеб. пособие по летней геологической практике для студентов факультета природопользования специальности 013400. Югорский государственный университет / В. С. Кусковский – Ханты-Мансийск: РИЦ ЮГУ, 2004. – 56с.
8. Романова Т.И. Распространенность химических элементов в подземных водах природного парка Самаровский Чугас (г.Ханты-Мансийск). / Т.И. Романова, А.А. Хващевская, Ю.Г. Копылова // Вопросы устойчивого развития общества. – 2020. – № 9. – с. 534-546/
9. Стратиграфия, термолюменисцентный возраст и корреляция морен Белогорского Приобья [Текст] / С. А. Архипов, М. Р. Вотях, В. Н. Шелкоплас // Четвертичные оледенения Западной Сибири и других областей северного полушария. – Новосибирск: Наука, 1981. – С.17-29.
10. Чернов Г. А. О составе и условиях залегания валунных суглинков в разрезе Пионерской горы [Текст] / Г. А. Чернов // Плейстоцен Сибири и смежных областей. – М.: Наука, 1973. – С. 68-74.
11. Шацкий С. Б. Ледниковые отторженцы в четвертичных отложениях у юрт Еутских на р. Бол. Юган и вблизи г. Ханты-Мансийска [Текст] / С. Б. Шацкий. – В кн.: Основные проблемы изучения четвертичного периода. М.: Наука, 1965. – С. 206-224.
12. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза [Текст] / С. Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАЛОЙ РЕКИ СТАРОПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ (НА ПРИМЕРЕ ЛЁВИХИНСКОГО РУДНИКА, СРЕДНИЙ УРАЛ)

Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Галин А.Н.

Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Малая река Лёвиха (площадь водосбора 9,3 км²) берёт начало на восточном склоне Уральских гор в п. Лёвиха (Свердловская область) и через 5,4 км впадает в р. Тагил (Иртышский бассейновый округ). Уже 100 лет ее гидрологический и гидрохимический режим формируется под влиянием антропогенных факторов: до 2003 г. осуществлялась отработка Левихинского медноколчеданного рудника, в 2007 г. после заполнения депрессионной воронки кислые шахтные воды стали разгружаться в техногенном водосеме на севере шахтного поля. Из-за складирования отвала вскрышных пород и некондиционных руд русло р. Лёвихи было отведено на 500 м южнее его естественного положения. В 1959 г. был построен пруд-осветлитель, в который происходит сброс нейтрализованных кислых вод [2]. После отстаивания очищенные шахтные воды сбрасываются в русло р. Левихи, увеличивая ее расход почти в 10 раз до 26 тыс. м³/сут (естественный расход, рассчитанный через модуль поверхностного стока, не превышает 2 800 м³/сут). Фактически происходит переброска воды из бассейна р. Кузька в бассейн р. Лёвиха (рис. 1).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

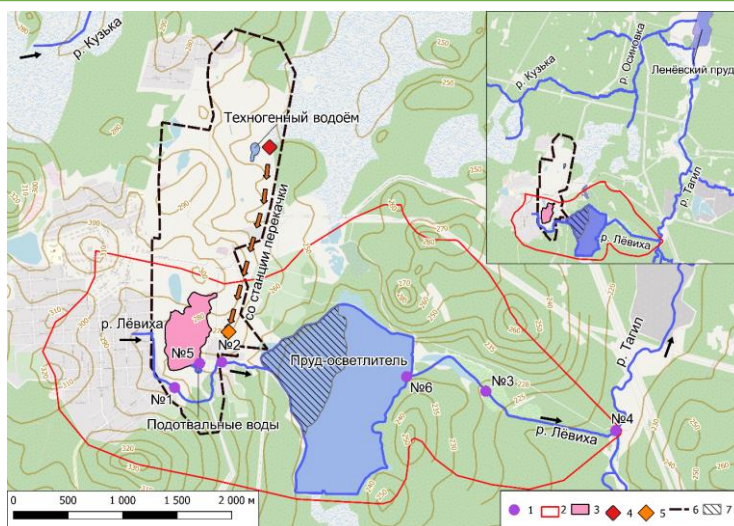


Рис. 1. Обзорная карта района исследования: 1 – пункты наблюдений: № 1 – р. Лёвиха перед отвалом (фон); № 2 – р. Лёвиха ниже отвала; № 3 – р. Лёвиха ниже пруда-осветлителя; № 4 – устье р. Лёвиха; № 5 – подотвальные воды; № 6 – пруд-осветлитель; 2 – водосбор р. Лёвиха; 3 – отвал; 4 – станция перекачки; 5 – станция нейтрализации; 6 – горный отвод; 7 – пляж пруда-осветлителя

Изменение гидрологического режима повлекло за собой и изменение гидрохимического режима. Кислые подотвальные воды, расход которых в паводок достигает $1\,250\text{ м}^3/\text{сут}$, стекая с бортов отвала и разгружаясь по периметру, попадают в русло р. Лёвиха. Кроме того, в пруд-осветлитель сбрасываются кислые воды из техногенного водоёма после нейтрализации. Таким образом, химический состав воды в р. Лёвихе в устье практически полностью определяется горнопромышленной деятельностью (в течение 80 лет отработки месторождения) и ее последствиями на постэксплуатационном этапе (в течение последних 20 лет).

В верховьях реки в фоновом створе вода р. Левихи имеет нейтральные значения pH, минерализация не превышает 0.3 г/л . В устье р. Левихи воды нейтральные или слабокислые ($\text{pH} = 5.4-7.4$), минерализация возрастает на порядок и составляет от 2.1 до 3.6 г/л . Гидрохимический режим реки Левихи определяется поступлением кислых подотвальных вод (pH около 2.2 с минерализацией от 13 до 52 г/л), и наличием пруда-осветлителя ($\text{pH} = 3.5-4.4$ с минерализацией до 5 г/л).

Для определения геохимических процессов в системе «вода-порода» были использованы результаты гидрохимического опробования в 6 пунктах наблюдения (табл. 1. рис. 1).

Определение миграционных форм компонентов и процессов формирования состава вод проводилось с использованием программы равновесного физико-химического моделирования геохимических процессов в системе «вода-порода» Visual MINTEQ 3.1 [4].

Однозарядные катионы преимущественно мигрируют в свободной форме, а соединения образуются только с сульфат-ионом, увеличиваясь в устье р. Лёвихи в 8 раз. Такие металлы, как Zn^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} в фоновом створе в основном мигрируют в свободном виде, после влияния источников загрязнения в устье р. Лёвиха 30 % формирует соединения сульфата. В фоновом створе преобладает карбонат меди, а свободно мигрирует не более 18%. После поступления подотвальных вод содержание свободной меди увеличивается до 80 %, 20 % – это сульфатные соединения, содержание которых к устью вырастает до 35 %. Трёхзарядный катион железа Fe^{3+} в фоновом створе и в устье р. Лёвиха практически всегда мигрирует в виде гидроксильных комплексов. После поступления подотвальных вод до 80 % в виде гидроксильных комплексов, 18 % – сульфатных. В верховье р. Лёвихи Al^{3+} мигрирует в виде гидроксидов, после поступления подотвальных вод на 80 % в виде сульфатов и на 20 % в свободном. После пруда-осветлителя содержание гидроксидов снова увеличивается до 30 % (рис. 2).

Были рассчитаны индексы насыщения SI (saturation indices) [3]:

$$SI = \log IAP - \log K_s,$$

где $\log IAP$ (ion activity product, произведение ионной активности продуктов реакции), $\log K_s$ (константа растворимости минерала при данной температуре).

При $SI < 0$ раствор является ненасыщенным; при $SI = 0$ раствор находится в равновесии с твердой фазой; при $SI > 0$ раствор пересыщен. Индекс насыщения SI представляет информацию о состоянии раствора относительно твердой фазы. Если раствор ненасыщен, прогнозируется растворение соответствующей твердой фазы. При условии, что раствор пересыщен, наиболее вероятной будет реакция осаждения растворенных веществ из раствора [1].

Результаты расчета индексов насыщения представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

В фоновом створе наблюдается пересыщение по отношению к минералам группы оксиды (до 16,2), гидроксиды (до 2,0), оксид-гидроксиды (до 5,0) и галогениды (до 5,6).

Подотвальные воды характеризуются перенасыщением по отношению к минералам группы оксиды (до 6,2), оксид-гидроксиды (до 1,9), галогениды (до 4,4) и сульфаты (до 4,3).

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Таблица 1

Результаты гидрохимического опробования

| Компоненты | Пункты наблюдений и их номера (рис. 1) | | | | | |
|-------------------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | Р. Лёвиха перед отвалом (фон) № 1 | Р. Лёвиха ниже отвала № 2 | Р. Лёвиха ниже пруда- осветлителя № 3 | Устье р. Лёвиха № 4 | Подотвальные воды № 5 | Пруд- осветлитель № 6 |
| pH | (6,53–7,89) 7,21 | (2,83–6,68) 4,76 | (6,3–10,68) 8,5 | (5,36–7,35) 6,36 | (2,07–2,35) 2,21 | (3,47–4,44) 3,96 |
| Минерализация | (0,2–0,3) 0,25 | (0,4–2) 1,2 | (2–2,2) 2,1 | (2,2–3,6) 2,9 | (13–52) 32,5 | (1,5–4,8) 3,1 |
| Na ⁺ | (7–22,7) 14,9 | (10,2–20) 14,9 | (8,4–11,8) 10,1 | (6–20,2) 13,1 | (0,8–2,1) 1,5 | (4,4–20,4) 12,4 |
| NH ₄ | (0,2–1) 0,6 | (1,6–18) 9,9 | (0,15–5,2) 2,7 | (0,2–5,8) 3 | (0,4–6,7) 3,5 | (0,5–8,2) 4,4 |
| Ca ²⁺ | (20–58,5) 39,25 | (44–191) 117 | (469–561) 515 | (441–701) 571 | (36,2–326) 181 | (272–641) 457 |
| Mg ²⁺ | (9,7–13,5) 11,6 | (15,5–97) 56,2 | (39–120) 79 | (137–263) 200 | (447–1680) 1064 | (58–319) 189 |
| Al ³⁺ | (0,02–0,02) 0,02 | (0,02–101) 50,4 | (0,02–0,03) 0,025 | (0,03–0,5) 0,3 | (584–2900) 1742 | (6,2–131) 68,4 |
| Fe общ. | (0,05–1,07) 0,6 | * | (0,05–0,4) 0,2 | (0,15–2,7) 1,4 | * | (20,5–20,5) 20,5 |
| Fe ²⁺ | * | (0,2–3,3) 1,8 | * | (0,4–0,4) 0,4 | (0,05–156) 78 | (0,9–28,2) 14,5 |
| Fe ³⁺ | * | (0,3–38) 19,1 | * | (0,06–0,06) 0,06 | (1304–8670) 4987 | (0,8–5,6) 3,2 |
| Cu ²⁺ | (0,02–0,02) 0,02 | (0,14–18,5) 9,3 | (0,002–0,01) 0,006 | (0,02–0,07) 0,04 | (93,5–332) 213 | (0,3–4,1) 2,2 |
| Zn ²⁺ | (0,02–0,02) 0,02 | (2–25,4) 13,7 | (0,007–8,4) 4,2 | (0,34–16) 8,2 | (97–304) 200 | (9,8–72,9) 41,3 |
| Mn ²⁺ | (0,01–0,01) 0,01 | (0,9–8,6) 4,73 | (0,008–13) 6,5 | (5,3–14,4) 9,9 | (35,3–135) 85 | (6,7–34,4) 20,6 |
| Cl ⁻ | (18–45,2) 31,7 | (19–36) 27,7 | (14,5–17,4) 16 | (12,7–18,1) 15,4 | (9,1–19,8) 14,5 | (14,5–107) 60,6 |
| SO ₄ ²⁻ | (0,05–0,08) 0,065 | (0,2–1,4) 0,8 | (1,3–1,6) 1,45 | (1,5–2,5) 2 | (9,9–39) 24,4 | (1–3,6) 2,3 |
| HCO ₃ ⁻ | (30,5–97,4) 64 | (6,1–128) 67,1 | (6,1–12,2) 9,15 | (6,1–36,6) 21,4 | (6–6,1) 6,05 | (6,1–6,1) 6,1 |
| Химический состав** | $\frac{HCO_3 SO_4}{Ca Mg Na}$ | $\frac{SO_4}{Ca Al Mg}$ | $\frac{SO_4}{Ca Mg}$ | $\frac{SO_4}{Ca Mg}$ | $\frac{SO_4}{Fe^{3+} Al Mg}$ | $\frac{SO_4}{Mg Ca Al}$ |
| Количество анализов | 3 | 5 | 2 | 6 | 5 | 5 |

Примечание: в скобках – пределы значений; за скобками – среднеарифметическая величина; минерализация и SO₄²⁻ указаны в г/л, а остальные значения указаны в мг/л; * – не определено; ** химический состав представлен в виде формулы Курлова (сверху анионы, снизу катионы)

В створе после поступления подотвальных вод проявляется их значительное влияние: индексы насыщения увеличиваются по отношению к оксидам (до 10,6), оксид-гидроксидам (до 4,1), галогенидам (до 6,2) и сульфатам (до 4,8).

Вода в пруду-осветлителе пересыщена по отношению к минералам группы оксиды (до 8,6), оксид-гидроксиды (до 3,1) галогениды (до 5,4) и сульфаты (до 3,1).

В створе ниже пруда-осветлителя и в устье р. Лёвиха наблюдается пересыщение по отношению к минералам группы гидроксиды (до 1,5) и сульфаты (до 3,2).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

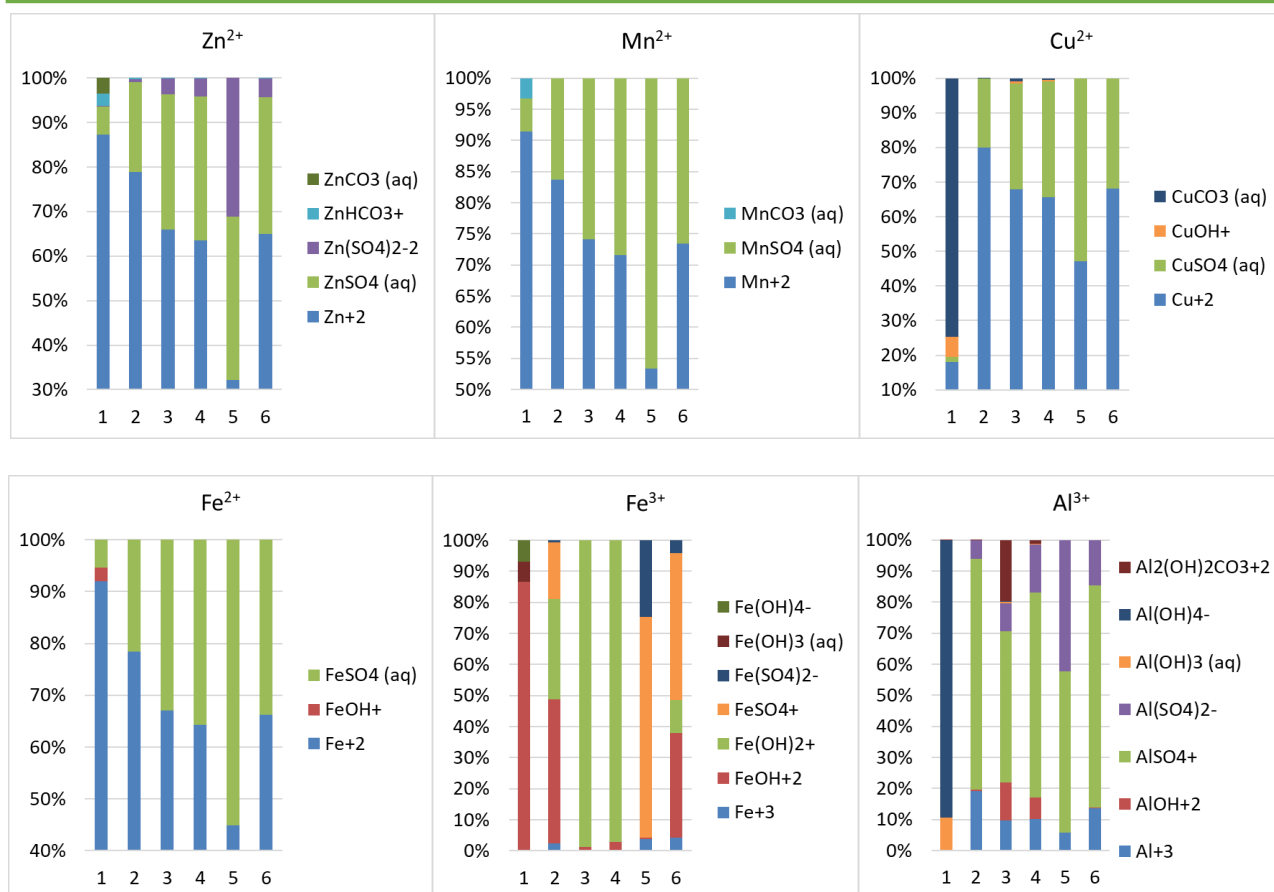


Рис. 2. Формы миграции компонентов: по оси x пункты наблюдений

Таблица 2

Результаты расчета индексов насыщения проб по отношению к минералам

| Минерал | Формула | Группа | Пункты наблюдений | | | | | |
|---|--|------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 | № 6 |
| Boehmite | $\gamma\text{-AlO(OH)}$ | oxides | 1,1 | -2,36 | 0,5 | -0,4 | -7,0 | -3,2 |
| Cupric Ferrite | CuFe_2O_4 | | 11,7 | 5,7 | -3,7 | -4,6 | -0,9 | 2,7 |
| Diaspore | AlO(OH) | | 2,9 | -0,5 | 2,3 | 1,4 | -5,1 | -1,4 |
| Hematite | Fe_2O_3 | | 12,3 | 10,6 | -0,2 | -1,3 | 6,2 | 8,6 |
| Hercynite | FeAl_2O_4 | | 5,2 | -8,1 | 0,7 | -1,7 | -20,1 | -11,0 |
| Maghemite | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | | 4,8 | 4,1 | -6,5 | -8,2 | -0,3 | 2,1 |
| Magnesioferrite | $\text{Mg(Fe}^{3+}\text{)}_2\text{O}_4$ | | 4,7 | -4,7 | -10,9 | -12,1 | -11,3 | -6,7 |
| Magnetite | Fe_3O_4 | | 16,2 | 8,1 | 0,5 | -1,3 | 1,0 | 4,9 |
| Ferrihydrite | $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | oxide-hydroxides | 2,2 | 1,0 | -4,4 | -4,8 | -1,2 | -0,1 |
| Ferrihydrite (aged) | $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | | 2,7 | 1,5 | -3,9 | -4,3 | -0,7 | 0,5 |
| Goethite | FeO(OH) | | 5,0 | 4,1 | -1,3 | -1,8 | 1,9 | 3,1 |
| Lepidocrocite | $\gamma\text{-FeO(OH)}$ | hydroxides | 4,2 | 3,9 | -1,4 | -2,3 | 1,7 | 2,9 |
| Al(OH) ₃ (Soil) | Al(OH)_3 | | 1,4 | -1,9 | 0,9 | 0,0 | -6,6 | -2,8 |
| Gibbsite (C) | $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ | halides | 2,0 | -1,4 | 1,5 | 0,5 | -6,0 | -2,3 |
| Fe(OH) _{2,7} Cl ₃ (s) | $\text{Fe(OH)}_{2,7}\text{Cl}_3$ | | 5,6 | 6,2 | 0,1 | -0,6 | 4,4 | 5,4 |
| Alunite | $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ | sulfates | -1,2 | 0,6 | 3,2 | 1,5 | -7,1 | -0,6 |
| K-Jarosite | $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ | | -4,5 | 4,8 | -17,4 | -17,8 | 4,3 | 3,1 |

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

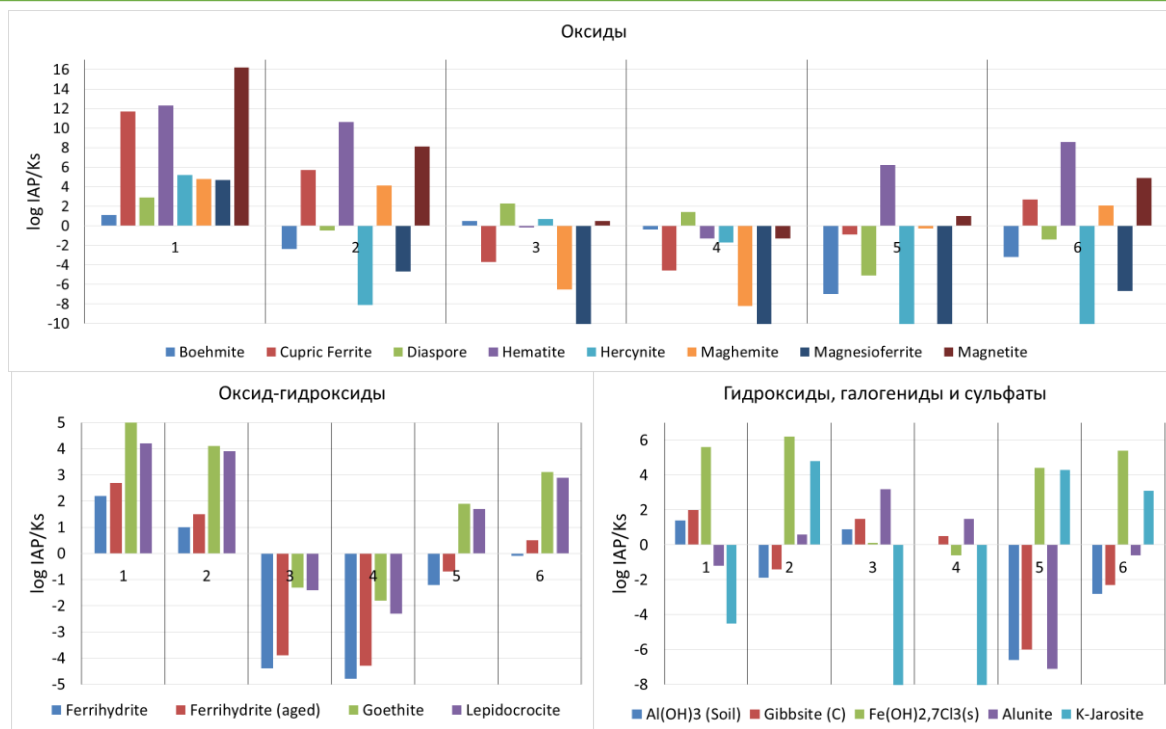


Рис. 3. Индексы насыщения воды в анализируемых пробах: по оси x пункты наблюдений

Выводы

Гидрологический и гидрохимический режим р. Лёвиха формируется под влиянием горнодобывающей деятельности. Этому способствовало отвалообразование в ее верховьях и организация пруда-осветлителя в долине. Расход р. Лёвихи почти в 10 раз больше, чем в естественных ненарушенных условиях за счет перекачки шахтных вод из техногенного водоема.

Результаты физико-химического моделирования форм миграции компонентов и расчётов индексов насыщения показали, что:

- после поступления подотвальных вод в русло р. Лёвиха у Cu^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} кардинально меняются формы миграции, которые представлены преимущественно сульфатными соединениями;
- после сброса с пруда-осветлителя Fe^{3+} полностью мигрирует в виде гидроксильных комплексов, Al^{3+} в виде гидроксильных и сульфатных, форма миграции остальных металлов в виде сульфатных соединений;
- образуется 5 групп минералов: оксиды, гидроксиды, оксид-гидроксиды, галогениды и сульфаты;
- в устье р. Лёвихи существует потенциальная возможность осаждения минералов, содержащих в себе алюминий: diaspore, gibbsite (C) и alunite.

Отвал на Лёвихинском рудном поле существует несколько десятков лет. Отдельного сбора подотвальных вод не ведётся. Попадая в русло р. Лёвиха, подотвальные воды приводят к формированию отличного от фонового химического состава воды. Этот процесс будет продолжаться ещё сотни лет. Для предотвращения поступления подотвальных вод в р. Лёвиху необходимо выполнить рекультивацию отвала.

Пруд-осветлитель функционирует с 1959 года, за это время там накопился значительный объем шлама нейтрализации и пруд играет роль вторичного загрязнителя нейтрализуемых кислых шахтных и подотвальных вод. Для прекращения вторичного загрязнения необходимо провести очистку пруда-осветлителя от шлама нейтрализации.

Литература

1. Корнеева Т. В. Геохимическое моделирование поведения тяжелых металлов в техногенных системах [Текст] / Т. В. Корнеева, Н. В. Юркевич, О. П. Саева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 89-101.
2. Рыбникова Л.С. Снижение негативного влияния законсервированного медноколчеданного рудника Урала на состояние гидросферы [Текст] / Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Наволокина В.Ю. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых – 2022. – №3. – С. 194-201.
3. Gustafsson J. P. Visual MINTEQ 3.1 user guide // p.73.
4. Visual MINTEQ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://vminetq.lwr.kth.se/> (дата обращения: 10.03.2023).

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ШЛАМА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД (НА ПРИМЕРЕ
ЛЕВИХИНСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО РУДНИКА, СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

**Рыбникова Л.С, Рыбников П.А., Наволокина В.Ю.
Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия**

Кислые шахтные воды (КШВ), образованные в результате деятельности, а затем и после ликвидации горнодобывающих предприятий, являются одной из серьезных экологических проблем. Кислые шахтные воды, насыщенные токсичными элементами, образуются в результате выветривания сульфидных минералов, которые подвергаются воздействию внешних атмосферных и биологических факторов (вода, кислород, сульфатредуцирующие или сульфитредуцирующие бактерии) при добыче полезных ископаемых (угля, меди, цинка, никеля и т.д.). После окончания разработки месторождений, при определенных геоморфологических условиях (для медноколчеданных месторождениях в большинстве случаев), формируются изливы КШВ на поверхность.

Традиционной практикой по очистке кислых шахтных вод является их нейтрализация: для повышения pH и осаждения растворенных веществ добавляется известковое молоко. В результате образуется осадок различного состава, который накапливается в прудах-осветлителях и шламонакопителях. Со временем пруды заполняются шламами и, как следствие, снижается объем, доступный для отстаивания воды после нейтрализации. Возникает проблема периодической очистки таких прудов-осветлителей и обоснования возможности утилизации шлама.

Целью работы является анализ вещественного, минералогического и химического состава шлама, а также оценка потенциально доступных для извлечения вторичных минеральных ресурсов.

Объект исследования

Левихинская группа медноколчеданных месторождений расположена на территории Кировградского городского округа Свердловской области, в 30 км северо-западнее г. Кировград, на восточной окраине п. Левиха.

Рудник отрабатывался с 1927 по 2003 г. Эксплуатация проводилась как открытым, так и подземным способом. До конца 1950 годов кислые шахтные воды без очистки сбрасывались в болото Пороховое на северо-западе месторождения. В 1959 г. на левом берегу р. Тагил в долине р. Левихи был создан осветлительный пруд (проектный срок эксплуатации был определен в 50 лет), который к моменту остановки рудника эксплуатировался без очистки более 40 лет (рис. 1). Согласно паспорту гидротехнического сооружения, его площадь 142 га, общий объем 3 200 тыс. м³, средняя глубина 2,4 м, максимальная 5 м. В настоящее время объем накопленного шлама около 2 840 тыс. м³.

В 2003 г. водоотлив был остановлен, к 2006 г. депрессионная воронка заполнилась и в самой низкой точке горного отвода в провале (глубины около 20 м) образовался техногенный водоем, в который разгружаются шахтные воды с расходом порядка 120 м³/час.

Шахтные воды по трубопроводу перекачиваются из техногенного водоема на станцию нейтрализации, далее в пруд-осветлитель, и затем самотеком по старому руслу р. Левиха в р. Тагил (Иртышский бассейновый округ) [7].

Материалы и методы

С целью изучения вещественного, минералогического и химического состава шлама в пруду-осветлителе в 2021 г. было отобрано 6 проб (рис. 1). Опробование проводилось с лодки с помощью пробоотборника Робур-ИЛ.

Минералогический состав шлама анализировался в секторе наноминералогии и центре коллективного пользования уникальным научным оборудованием ПГНИУ с использованием дифрактометрического анализа.

Анализы химического состава шлама в пруду-осветлителе, водных и кислотных вытяжек из него (с применением азотной кислоты) выполнены в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) с использованием атомно-эмиссионного анализа (ИСП-АЭС) и масс-спектрального анализа (ИСП-МС).

Химический состав воды в пруду-осветлителе исследовался в течение 2020-2021 гг., анализы выполнены в химико-аналитическом центре ИПЭ УрО РАН (г. Екатеринбург) с использованием методов пламенно-эмиссионной спектроскопии, пламенно атомно-абсорбционной, масс-спектрометрией с ионизацией в индуктивно связанной плазме.

Результаты и обсуждение

Донные отложения визуально – ярко оранжево-коричневые, гелеобразной консистенции. По результатам пробоотбора установлено, что максимальная глубина отложений составляет 7 метров в точке № 1. Слой воды 1-4 м.

По данным гранулометрического анализа, полученного методом лазерной дифракции частиц, ил из пруда-осветлителя представлен алеврито-глинистыми (пробы 1, 2, 4 и 5) и глинисто-алевритовыми (3 и 6) частицами, размер которых обычно не превышает 80-100 мкм. Мода распределения глинистых частиц для проб 1, 4 и 5 приходится на класс 6,30-8,00 мкм и для проб 2, 3 и 6 – на класс 12,50-16,00 мкм (рис. 2).

Минеральный состав изучен методом дифрактометрического (рентгеноструктурного) анализа и представлен в таблице 1. Во всех пробах преобладает минеральная фаза сульфатов (CaSO₄·0,5H₂O и CaSO₄·2H₂O), массовая доля которых составляет от 64,6 до 71,7 %. Содержание оксидов и гидроксидов железа в пробах не превышает 20,0 %. Кроме того, во всех пробах содержатся карбонаты (CaCO₃ в количестве 3,5-8,4%), глинистые минералы (преимущественно гидрослюда 3,9-10,0 %) и хлорсодержащие соли (MgCl₂·KCl·6H₂O 1,7-3,5%). В пробах 2 и 6 зафиксирован FeS₂, содержание которого не превышает 1%. Кварц, полевые шпаты и сильвин отсутствуют (табл. 1).

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

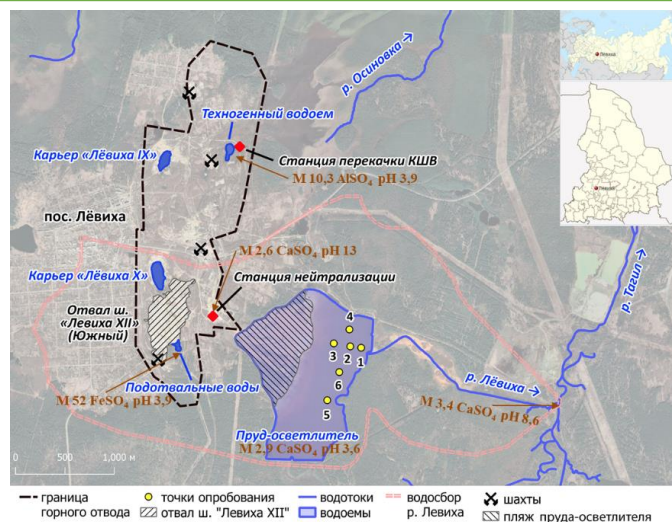


Рис. 1. Обзорная схема расположения объектов на Левихинском руднике и химический состав воды в них

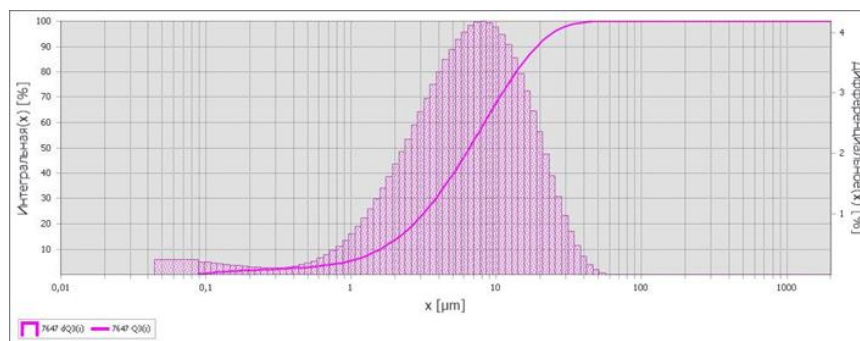


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц ила (проба 1)

Таблица 1

Минеральный состав проб ила из пруда осветлителя Левихинского рудника, массовая доля, %

| Минералы | Номер пробы | | | | | |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Кварц (SiO ₂) | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Полевые шпаты | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Кальцит (CaCO ₃) | 3,5 | 7,9 | 5,4 | 5,8 | 7,5 | 8,4 |
| Бассанит (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | 3,0 | 21,4 | 5,2 | 3,6 | 30,0 | 25,6 |
| Гипс (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | 68,7 | 46,4 | 60,9 | 64,4 | 34,6 | 39,0 |
| Сильвин (KCl) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Карналит (MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O) | 1,7 | 3,5 | 2,0 | 2,8 | 2,5 | 3,3 |
| Глинистые минералы | 10,0 | 5,6 | 6,8 | 3,9 | 5,4 | 6,3 |
| Пирит (FeS ₂) | 0 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0,8 |
| Гётит (HFeO ₂) | 10,5 | 13,5 | 19,7 | 18,9 | 19,2 | 16,6 |
| Гематит (Fe ₂ O ₃) | 1,6 | 1,2 | 0 | 0,6 | 0,8 | 0 |
| Сумма | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Таблица 2

Содержание компонентов в иламе, мг/кг

| № | Элемент | Класс опасности [4] | ПДКп [2] | Минимум, мг/кг | Максимум, мг/кг | Среднее, мг/кг |
|----|---------|---------------------|----------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | As | 1 | 2 | 19 | 37 | 30 |
| 2 | Cd | 1 | 0,5 | 12 | 39 | 22 |
| 3 | Co | 2 | 5 | 29 | 56 | 38 |
| 4 | Cr | 2 | 6 | 3,3 | 5,8 | 4,2 |
| 5 | Cu | 2 | 33 | 4422 | 7749 | 6260 |
| 6 | Mn | 3 | 1500 | 955 | 2326 | 1547 |
| 7 | Ni | 2 | 20 | 12,2 | 30 | 16,1 |
| 8 | Pb | 1 | 32 | 8,4 | 12,8 | 11 |
| 9 | V | 3 | 150 | 5 | 12 | 8,5 |
| 10 | Zn | 1 | 55 | 8717 | 18558 | 10138 |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Состав шлама в пруду-осветлителе имеет значительные превышения как по коэффициенту опасности, так и по кларкам концентраций (КК) [1]. Так, в пробах шлама были обнаружены значительные превышения значений коэффициента опасности по 5 элементам. В концентрациях выше предельно допустимых концентраций в почвах (ПДКп) содержатся компоненты 1 (Zn, Cd, As) и 2 (Cu, Co) классов опасности (табл. 2).

Вода в пруду-осветлителе кислая (рН до 3,9), минерализация достигает 4,8 г/л, Eh = 218-571 мВ. По составу вода сульфатная (концентрация сульфат-иона от 1037 до 2930 мг/л), хлор обнаружен в количестве 15-107 мг/л, гидрокарбонат-ион не более 6 мг/л. Содержание азотистых соединений незначительно. Среди катионов на первом месте находятся магний или кальций, на третьем месте алюминий. Состав воды, отобранной в пруду-осветлителе со льда (215 м от восточной плотины), такой же, как и в точке сброса с пруда-осветлителя (табл. 3).

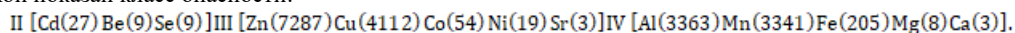
Таблица 3

Состав воды в пруду-осветлителе

| Дата опробования | Объект | Формула Курлова |
|------------------|---|--|
| 04.08.2020 | Пруд-осветлитель (сброс в р. Левиху) | M3,96 $\frac{SO_4 98}{Mg 37 Ca 32 Al 21}$ pH 3,1 T 20,7°C Eh 571 mV |
| 13.10.2020 | | M2,96 $\frac{SO_4 93 Cl 7}{Ca 42 Mg 34 Al 16}$ pH 3,88 T 7,8°C Eh 498 mV |
| 04.08.2021 | | M3,78 $\frac{SO_4 99}{Mg 42 Ca 40}$ pH 3,32 T 25,7°C Eh 218 mV |
| 16.03.2021 | Пруд-осветлитель (опробование со льда) | M4,78 $\frac{SO_4 99}{Ca 43 Mg 35 Al 16}$ pH 3,73 T 0,5°C Eh 497 mV |

При проведении анализа *in situ* взвеси с глубины 2,5 м (на месте в полевых условиях) было обнаружено, что сразу же после отбора пробы рН составляет порядка 6, в течение 3-5 минут снижается до 4. Это явление объясняется процессом гравитационной дифференциации, в результате которой осаждается щёлочь и рН собственно водной части достигает тех значений, которые и фиксируются при опробовании. Показатели рН для воды в разных точках варьируют от 3,55 до 3,75 (кислая среда), для взвеси (шлам) от 5,09 до 6,83 (нейтральная среда).

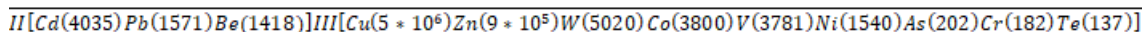
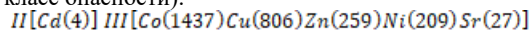
Химический состав воды на 04.08.2020 г. представлен в виде обобщенной ассоциации, где справа от наименования элемента – кратность превышения ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения [5], римскими цифрами перед квадратной скобкой показан класс опасности:



В воде пруда-осветлителя в концентрациях выше ПДКрх содержатся компоненты 2 (Cd, Be, Se) и 3 (Zn, Cu, Co, Ni) классов опасности. Наиболее значимые превышения ПДКрх зафиксированы для Zn (выше 7 тыс.), Cu (выше 4 тыс.), Al и Mn (выше 3 тыс.).

Для определения содержания растворимых компонентов были проанализированы водные и кислотные вытяжки из образцов шлама.

Химический состав шлама в водной (числитель) и кислотной (знаменатель) вытяжках представлен в виде обобщенной ассоциации, где справа от наименования элемента – кратность превышения ПДКрх, слева – класс опасности элемента (приведены элементы I-III класс опасности):



В водной вытяжке ПДКрх превышены для 14 элементов, это Al, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Na, Ni, S, Sr, Zn; самые значительные для Co (1,4 тыс. раз) и B (1,3 тыс. раз) (рис. 3). Из токсичных элементов особенно заметны повышенные концентрации по 6 элементам: Cd (2 класс опасности), а также Co, Cu, Zn, Ni и Sr (3 класс опасности).

В пробах кислотной вытяжки установлены значительные превышения ПДКрх по 24 элементам, самые существенные для Cu (5,4*106) и Zn (940,8 тыс.). Из токсичных элементов особенно заметны повышенные концентрации по 12 элементам, – это Cd, Pb и Be, относящиеся ко 2 классу опасности, а также Cu, Zn, W, Co, V, Ni, As, Cr, Te относящиеся к 3 классу опасности.

По анализу геохимического спектра донных отложений в пруду-осветлителе наибольшие превышения над кларками наблюдаются по 10 элементам: Ag, As, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn. В составе водной вытяжки прослеживается присутствие в повышенных количествах 21 элемента: максимальны по Co (в 38836 раз), минимальны по Ba (в 7 раз). В кислотной вытяжке 33 элемента: максимальны по Cu (в 1270942 раз), минимальны по Nb (в 25 раз) (рис. 3).

Расчеты, выполненные по данным анализа кислотной вытяжки, показали, что в пруду-осветлителе Левихинского рудника донные отложения содержат медь (около 0,5% сухой массы), цинка (1%). Количество ценных компонентов в шламе пруда-осветлителя составляет около 1,1 тыс. т меди и 2,4 тыс. т цинка.



Рис. 3. Геохимический спектр элементов в шламе, водной и кислотной вытяжках (lg KK) (медианные значения)
Примечание: для шлама приведен lg для кларка концентраций в земной коре по А.П. Виноградову; для водной и кислотной вытяжки приведен lg для кларка концентраций в подземной воде по С.Л. Шварцеву [6]; в шламе не определялся; Ag, Be, Cr, P, Pb, Sb, Sn, Th, Ti, V, Zr в анализах водной вытяжки ниже предела обнаружения

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Ценность сырья в недрах [3] составляет более 728 млн руб. и 550 млн руб., соответственно (табл. 4). При этом содержание золота и серебра в кислотных вытяжках ниже предела обнаружения. Таким образом, промышленное использование медных руд технически возможно, но экономически нецелесообразно.

Таблица 4

Количество ценных компонентов в шламе пруда-осветлителя

| Элемент | Содержание элемента в сухом шламе, т | Ценность сырья в недрах, млн руб. |
|---------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Ag | <ПО | <ПО |
| Al | 482 | 85,4 |
| Au | <ПО | <ПО |
| Ca | 11264 | 395,2 |
| Cu | 1 162 | 728,3 |
| Fe | 15 867 | 120,2 |
| Mn | 282 | 36,4 |
| Pb | 2 | 0,3 |
| S | 9185 | 117,5 |
| Zn | 2 424 | 550,0 |

Примечание: <ПО – ниже предела обнаружения; для расчета использованы данные Лондонской биржи, URL: <http://www.lme.com/>

Выводы

Выполнено изучение состава шлама нейтрализации кислых шахтных вод. Вещественный анализ донных отложений показал, что в основном во всех пробах преобладает минеральная фаза сульфатов (преимущественно гипс и бассанит).

Установлено, что шлам характеризуется высокими концентрациями токсичных элементов, относящихся ко 2, 3 и 4 классу опасности.

Оценено количество ценных компонентов в донных отложениях, так содержание меди и цинка составляет примерно 1,5% сухой массы. Потенциальная стоимость элементов составляет 1,2 млрд руб.

Литература

1. Виноградов, А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры [Текст] / А. П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – Вып. 7. – С. 555–571.
2. ГОСТ Р 70281-2022. Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения [Электронный ресурс]: приказ Росстандарта от 05.10.2022 N 1074-ст. – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
3. Душин, А. В. Теоретико-методологические основы государственного регулирования воспроизводства минерально-сырьевой базы [Текст]: дис. д-ра геол.-мин. наук. / Душин Алексей Владимирович. – Екатеринбург, 2014. – 46 с.
4. Критерии отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду [Электронный ресурс]: утверждены приказом Минприроды России от 4 декабря 2014 года № 536. – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
5. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]: утверждены приказом Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552 (ред. от 10.03.2020). – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
6. Шварцев, С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза [Текст] / С. Л. Шварцев. – исправл. и доп. М.: Недра, 1998. – 366 с.
7. Rybnikova, L. Reducing Negative Impacts of Dormant Pyrite Copper Ore Mine on the Geosphere in the Urals. [Text] / L. Rybnikova, P. Rybnikov, V. Navolokina // Journal of Mining Science. – 2022. – V. 58(3). – P. 519–525.

ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВОМ ПОДЗЕМНЫХ, РЕЧНЫХ И БОЛОТНЫХ ВОД В ТАЕЖНОЙ ЗОНЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Савичев О.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Значительная часть Западной Сибири в пределах таежной зоны сильно заболочена [3]. В результате этого органические вещества и продукты его трансформации, содержащиеся в болотных водах, так или иначе могут поступать с ними в речную сеть и подземные водоносные горизонты, что неблагоприятно отражается на качестве вод и возможности их использования в питьевых и иных целях. Соответственно, изучение взаимодействий поверхностных и подземных вод имеет большое научное и практическое значение. С учетом этого в Томском политехническом университете (ТПУ) с 1960-х гг. проводятся соответствующие исследования. Ниже представлены результаты одного из их этапов, включающих обобщение накопленных материалов ТПУ и АО «Томскгеомониторинг» и анализ данных, полученных совместно с С.Л. Шварцевым, В.А. Льготинным, В.А. Базановым, А.М. Мазуровым, Н.В. Гусевой, М.А. Рудминым, И.С. Ивановой, А.В. Шмаковым, Ян Хэном, Чжоу Дань и рядом других коллег [1, 4–9].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Объектами исследования являлись: 1) безнапорные и слабо напорные подземные воды верхнего постоянного водоносного горизонта в отложениях четвертичного возраста и напорные подземные воды в отложениях палеогена; 2) воды средних рек с площадью от 2000 до 50000 км² (равнинные притоки Оби – реки Васюган, Парабель, Чая, Тым, Кеть, а также приток реки Чулым – река Четь); 3) воды и торфа (кислотные и водные вытяжки) верховых, переходных и низинных болот. Исходная информация о составе речных вод получена на постах Росгидромета и по данным исследований ТПУ и АО «Томскгеомониторинг», о составе подземных вод – на постах государственной сети мониторинга недр (Томская геолого-разведочная экспедиция, АО «Томскгеомониторинг», Сибирский региональный центр ФГБУ «Гидроспецгеология») и в процессе исследований ТПУ и Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики (ТФ ИНГГ СО РАН, о составе болотных вод – в процессе исследований ТПУ, АО «Томскгеомониторинг» и ТФ ИНГГ СО РАН [2–9]. Отбор гидрогеохимических данных (рН, химическое потребление кислорода по бихроматной и перманганатной окисляемости, концентрации главных ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, сумма главных ионов *Smi*, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, Si, Fe, Al, Zn, Cu) проводился таким образом, чтобы определение концентраций было выполнено по сопоставимым методикам, которые применяются в государственном мониторинге водных объектов. Химический состав водных и кислотных вытяжек изучен специалистами ТПУ на примере участков Васюганского и Обского болот [8, 9]. Методика исследования включала в себя сбор гидрохимических данных, их визуальный статистический анализ (выявление экстремальных значений, проверка на однородность, расчет статистических параметров).

Таблица 1

Среднеарифметические значения показателей состояния речных, подземных и болотных вод в таежной области Западной Сибири [1–9]

| Река (створ) | Объект | рН, ед. рН | <i>Smi</i> , мг/дм ³ | NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ | Fe, мг/дм ³ | PO, мгО/дм ³ | Количество проб |
|---------------------------------|---------|-------------|---------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-----------------|
| Васюган (Средний Васюган) | rw | 7,00 | 153,9 | 2,87 | 1,32 | 22,49 | 61-110 |
| | gw(Q) | 6,13 | 238,6 | 1,29 | 5,80 | 4,51 | 6-12 |
| | gw(P) | 7,05 | 476,0 | 3,75 | 6,56 | 6,35 | 59-138 |
| Чая (Подгорное) | rw | 7,63 | 407,5 | 1,21 | 1,12 | 20,27 | 17-37 |
| | gw(Q) | 7,19 | 350,5 | 0,55 | 2,21 | 3,41 | 60-134 |
| | gw(P) | 7,40 | 617,6 | 2,37 | 6,22 | 3,56 | 21-26 |
| Парабель (Новиково) | rw | 6,80 | 225,0 | 1,87 | 0,83 | 18,98 | 11-35 |
| | gw(Q+P) | 7,05 | 303,1 | 1,68 | 4,89 | 4,74 | 64-147 |
| | gw(P) | 7,21 | 430,0 | 3,10 | 6,65 | 6,00 | 42-200 |
| Кеть (Максимкин Яр) | rw | 6,84 | 106,4 | 3,17 | 0,93 | 18,16 | 38-64 |
| | gw(Q) | 6,75 | 111,7 | 0,84 | 2,77 | 3,24 | 81-145 |
| | gw(P) | 7,25 | 240,6 | 1,40 | 2,88 | 5,92 | 51-92 |
| Тым (Напас) | rw | 6,53 | 60,9 | 6,79 | 1,14 | 16,42 | 43-72 |
| | gw(Q) | 7,04 | 119,4 | 1,81 | 4,42 | 3,07 | 5-16 |
| | gw(P) | 7,35 | 195,5 | 2,92 | 0,91 | 5,95 | 10-39 |
| Четь (Конторка) | rw | 7,25 | 237,4 | 0,64 | 0,18 | 10,98 | 19-28 |
| | gw(Q) | 7,21 | 427,6 | 2,48 | 5,60 | 9,25 | 45-67 |
| | gw(P) | 7,09 | 509,5 | 2,43 | 1,60 | 8,68 | 24-69 |
| Болота | mw(O) | 4,13 | 31,1 | 4,02 | 1,70 | 103,60 | 30-38 |
| | mw(M) | 4,97 | 74,5 | 3,29 | 2,83 | 85,40 | 25-56 |
| | mw(E) | 6,07 | 244,8 | 4,41 | 5,78 | 74,40 | 28-48 |
| ПДК _{рх} | – | 6,5 – 8,5 | – | 0,50 | 0,10 | – | – |
| ПДК _{хл} | – | 6,5 – 8,5 | 1000 | 1,93 | 0,30 | 5 | – |

Примечание: *Smi* – сумма главных ионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻); PO – перманганатная окисляемость; rw – речные воды (река в указанном створе); gw – подземные воды (в целом по соответствующим водосборам), в том числе: gr(Q) – воды четвертичных отложений (преимущественно грунтовые); gr(P) – воды палеогеновых отложений; mw – болотные воды, в том числе: mw(O) – верховых болот; mw(M) – переходных болот; mw(E) – низинных болот; ПДК_{рх} и ПДК_{хл} – предельно допустимые концентрации для водных объектов рыбохозяйственного и хозяйственно-питьевого назначения; полужирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК_{рх} или ПДК_{хл}.

Изученные подземные и поверхностные воды по классификации О.А. Алекина обычно пресные (табл. 1). Болотные воды чаще слабокислые, речные воды – от слабокислых (в весеннее половодье, когда в речную сеть поступают снеготалые воды) до слабощелочных и щелочных в летнюю межень (при потреблении биотой растворенного углекислого газа и смещения карбонатного равновесия). Минерализация и рН подземных вод определяется сложным комплексом процессов и обстановок [10].

В общем случае наблюдается обратная степенная зависимость общего содержания растворенных солей от модуля водного стока главной реки исследуемого водосбора и ее подземной составляющей, в том числе и для подземных вод отложений палеогена (рис. 1). Величина перманганатного окисляемости (косвенного показателя содержания органического вещества) и содержания железа (общего) во многих водных объектах превышает установленные допустимые значения, причем наблюдается общее увеличение этого показателя с ростом заболоченности (табл. 1, рис. 2).

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

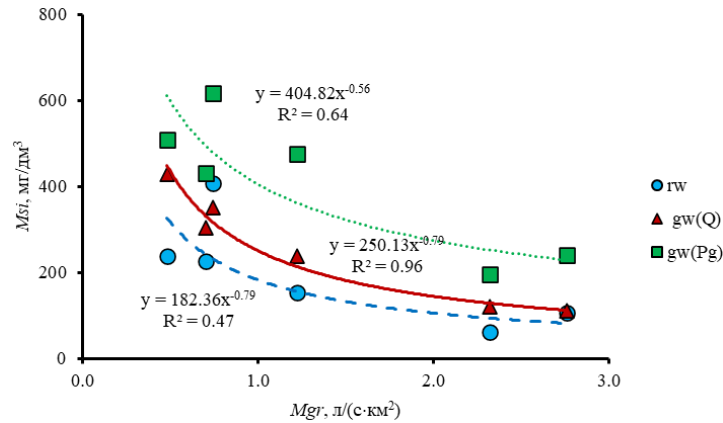


Рис. 1. Изменение суммы главных ионов M_{Si} в речных водах, подземных водах отложений четвертичного и палеогенового возраста в пределах водосборов средних рек в зависимости от Модуля подземной составляющей речного стока (в зимнюю межень подземный сток принят равным речному, с апреля по ноябрь определен по гидрографу линейной интерполяции между значениями в марте и декабре; (табл. 1)

Наиболее высокое содержание органических веществ закономерно наблюдается в болотных водах в процессе торфообразования. При этом в болотных водах накапливаются продукты разложения органических веществ и органоминеральные соединения в виде растворенных, коллоидных и взвешенных форм. Исследования на водораздельном верховом участке Васюганского болота и долинным низинном Обском болотах [8, 9] показали, что часть этих веществ выводится из водной среды вследствие функционирования в торфяной залежи геохимических барьеров, приуроченных к заметному изменению фильтрационных свойств торфов и минеральных отложений (рис. 3). Отметим, что на верховых болотах в деятельном горизонте и верхней части инертного горизонта возможен горизонтальный адвективный перенос, в средней и нижней частях залежи усиливается роль диффузионной составляющей, а в самой нижней – диффузия и взаимодействие в системе «органическое вещество – минеральный грунт – вода» при практически отсутствии движения. Таким образом, на верховых участках взаимодействие болотных и подземных вод минимально, что является причиной и, одновременно, следствием трансформации болотной системы в направлении от низинного типа к верховому. На низинных долинных болотах связь болотных и подземных вод более существенна (табл. 2), причем иногда формируются линзы переобводненного торфа вследствие локального притока подземных вод из разных горизонтов и с разной минерализацией. На верхнем барьере в составе минеральных включений в торфа появляются и/или накапливаются, прежде всего, гидроксиды железа, на нижнем барьере – сульфиды и глинистые минералы. На поверхности указанных выше минеральных фаз происходит соосаждение ряда микроэлементов и формирование аутигенных минералов, возможно, и фосфатов редкоземельных элементов. Интенсивность и особенности этих процессов зависят от гидрологических и биогеохимических условий [1, 7–9].

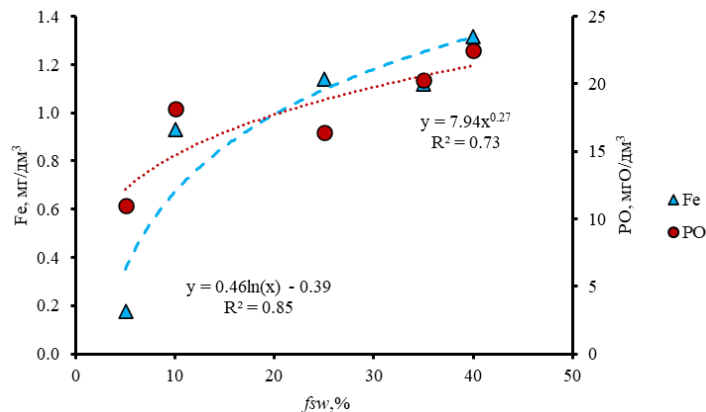


Рис. 2. Изменение средних значений перманганатной окисляемости PO речных вод и содержаний в них железа общего Fe в зависимости об общей заболаченности f_{sw} речных водосборов (табл. 1)

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

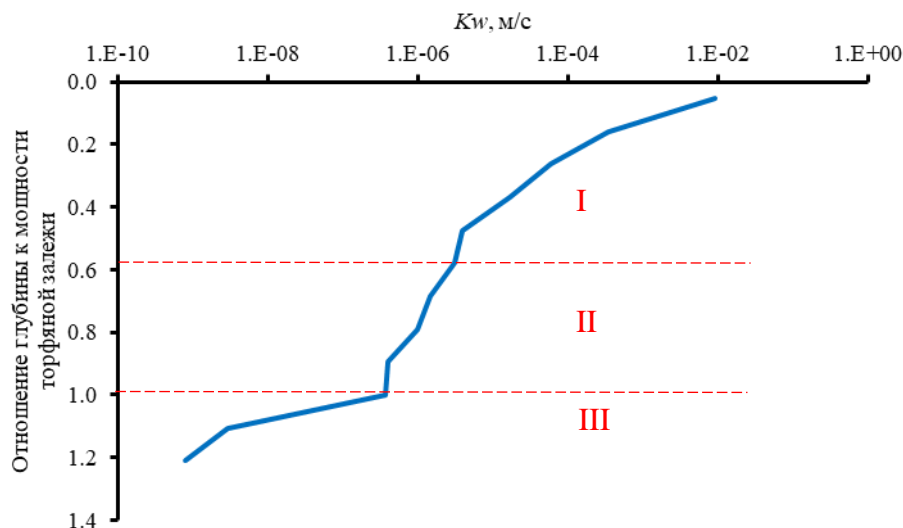


Рис. 3. Изменение коэффициента влагопроводности K_w на верховом участке Васюганского болота в 2017 г. в зависимости от относительной глубины [9]: I – зона адвективного и диффузионного переноса; II – зона преимущественно диффузионного переноса; III – зона резкого снижения диффузионного переноса; относительная глубина – отношение глубины расчетного интервала от средней поверхности болота к мощности торфяной залежи; относительная глубина более 1 соответствует органо-минеральным отложениям и минеральным грунтам

Таблица 2

Отношения фактических и критических значений критериев Стьюдента (t) и Фишера (F) при уровне значимости 5 % между значениями суммы главных ионов в подземных и болотных водах [7]

| Болотные воды | Подземные воды отложений возраста: | | | |
|--|------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| | четвертичного | | палеогенового | |
| | t_f/t_5 | F_f/F_5 | t_f/t_5 | F_f/F_5 |
| Верховой грядово-мочажинный комплекс на Васюганском болоте | 5.20 | 7.16 | 10.31 | 3.42 |
| Верховое болото с преобладанием сосны, кустарничков и сфагновых мхов (участок Васюганского болота) | 8.12 | 8.02 | 15.73 | 3.83 |
| Переходный участок Васюганского болота | 5.04 | 0.95 | 8.45 | 0.46 |
| Низинный участок Васюганского болота | 1.78 | 0.30 | 3.76 | 0.38 |
| Переходное Тимирязевское болото | 4.86 | 8.30 | 5.78 | 7.21 |
| Низинное Обское болото (фоновый участок у с. Нашеково) | 0.91 | 0.49 | 0.19 | 40.22 |

Примечание: t_f и F_f – фактические значения критериев Стьюдента и Фишера, соответственно; t_5 и F_5 – значения критериев Стьюдента и Фишера при уровне значимости 5 %; соотношения $t_f/t_5 > 1$ и $F_f/F_5 > 1$ (выделены полужирным шрифтом) свидетельствуют об отклонении нулевой гипотезы об однородности рядов по среднему и дисперсии; курсивом выделены случаи, когда сравниваемые выборки сопоставимы, то есть различия не значимы

Таким образом, с увеличением общей заболоченности водосборных территорий наблюдается увеличение содержания органических соединений (по окисляемости) и ряда других веществ в речных и подземных водах, что следует учитывать при организации водоснабжения в большинстве административных районов Томской области. Но наиболее выраженные связи между болотными и подземными водами характерны, прежде всего, для низинных долинных болот. С учетом сложности выделения границ эффективных водосборов можно предположить, что последние (низинные болота) в наибольшей степени влияют и на химический состав и качество речных вод. Соответственно, эта гипотеза требует дальнейшей проработки с учетом ее важности в части корректировки методик выделения водоохраных зон поверхностных водных объектов и проведения их мониторинга.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ № 23-27-00039.

Литература

- Гусева, Н.В. О взаимосвязях химического состава и качества болотных, подземных и речных вод на территории Томской области / Н.В. Гусева, О.Г. Савичев // Торфяные болота Сибири: функционирование, ресурсы, восстановление: Материалы IV Международной научной конференции (1 октября–8 октября 2021 года, г. Томск, Россия). – Томск: "Издательство Ипполитова", 2021, С. 25-27. <https://peatlands2021.ru/>.
- Ермашова, Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны / автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.м.н. / Н.А. Ермашова. – Томск: ТПУ, 1998. – 22 с.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

- Лис, О.Л. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветов, Н.А. Березина, Л.И. Инишева, Т.В. Курнишкова, З.А. Слук, Т.Ю. Толпышева, Н.К. Шведчикова. – Тула: Гриф и К, 2001. – 584 с.
- Льготин, В.А. Долгосрочная изменчивость химического состава подземных вод Томской области / В.А. Льготин, О.Г. Савичев, Ю.В. Макушин, О.А. Камнева // География и природные ресурсы. – 2012. – № 1, С. 74–79.
- Савичев О.Г. Водные ресурсы Томской области / О.Г. Савичев. – Томск.: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2010. – 248 с.
- Савичев, О.Г. Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири / О.Г. Савичев // Известия РАН. Серия географическая. – 2015. – №4. С. 47-57. <https://doi.org/10.15356/0373-2444-2015-4-47-57>
- Савичев, О.Г. Сравнительный анализ подземных и болотных вод в юго-восточной части Западной Сибири / О.Г. Савичев, В.А. Домаренко, Хэн Ян, Е.В. Перегудина // Разведка и охрана недр. – 2022. – №5, С. 26-33.
- Savichev, O.G. Mineralogical and geochemical features of peat deposit of eutrophic the Obskoye fen in anthropogenous conditions (the Western Siberia) / O.G. Savichev, M.A. Rudmin, A.K. Mazurov, N.G. Nalivaiko, V.I.Sergienko, I.P. Semiletov // Doklady Earth Sciences. – 2020. – Vol. 492 (1), P. 320–322. DOI 10.1134/S1028334X20050219.
- Savichev, O. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia) / O. Savichev, E. Soldatova, M. Rudmin, A. Mazurov // Applied Geochemistry. – 2020. – Vol. 113, P. 1–11. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104519.
- Shvartsev, S.L. Geochemistry of fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth / S.L. Shvartsev // Geochemistry International. – 2008. -Vol. 46 (13), P. 1285–1398.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗВЕСТНЯКА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ РУДНИЧНЫХ ВОД И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Санжанова С. С., Плюснин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт им. Н.Л. Добрецова Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

Разработка шахт и карьеров месторождений полезных ископаемых ведет к образованию загрязненных микроэлементами дренажных вод, которые считаются серьезной проблемой антропогенного загрязнения в горнорудных районах. Отсутствие очистки кислых дренажных вод приводит к загрязнению поверхностных и грунтовых вод, русел рек, почвы и, в итоге, к разрушению целых экосистем [1-3]. Данная проблема затронула и территорию Джидинского вольфрамово-молибденового комбината Республики Бурятия. Район и ее водные объекты достаточно исследованы, научные исследования подтверждают негативное влияние методов добычи и переработки руд на местную экологию [4, 5]. Все это требует поиска эффективных и экономичных методов нейтрализации больших объемов жидких отходов. Целью данного исследования являлось определение возможности использования известняка для обезвреживания жидких отходов переработки вольфрамовых руд и концентрирование РЗЭ. Объектом исследования являлись пески Джидинского хвостохранилища, отобранные до их рекультивации, а также фильтраты, полученные путем пропуска дистиллированной воды через толщу песка (рис. 1). В экспериментальной установке фильтраты 1 и 2 (рис. 1 а) проходили через фильтры от взвешенных частиц, пропускались через трубу с пятью отсеками, заполненными известняком. На рисунке 1б приведена схема опыта с фильтратом 3, где фильтрат предварительно отбирался в накопительную емкость объемом 5 л для усреднения пробы. Пропущенные объемы фильтрата 1 – 12 л, фильтрата 2 – 45 л, фильтрата 3 – 35 л. Отбор проб на микроанализы проводился через мембранный микрофильтр марки СА 0,45. Концентрации металлов в водных растворах определялись в ЦКП ГИН СО РАН, ИГХ СО РАН методами ААС, МС ИСП, пески – рентгенофлуоресцентной спектрометрией. Известняк после контакта с фильтратами анализировался на микроэлементы группы железа (Co, Ni, V, Cr, Cu) на дифракционном спектрографе ДФС-13 с приставкой МАЭС. Также использован растровый электронный микроскоп с системой энергодисперсионного анализа, рентгенофазовый дифрактометр D8 Advans фирмы Bruker.

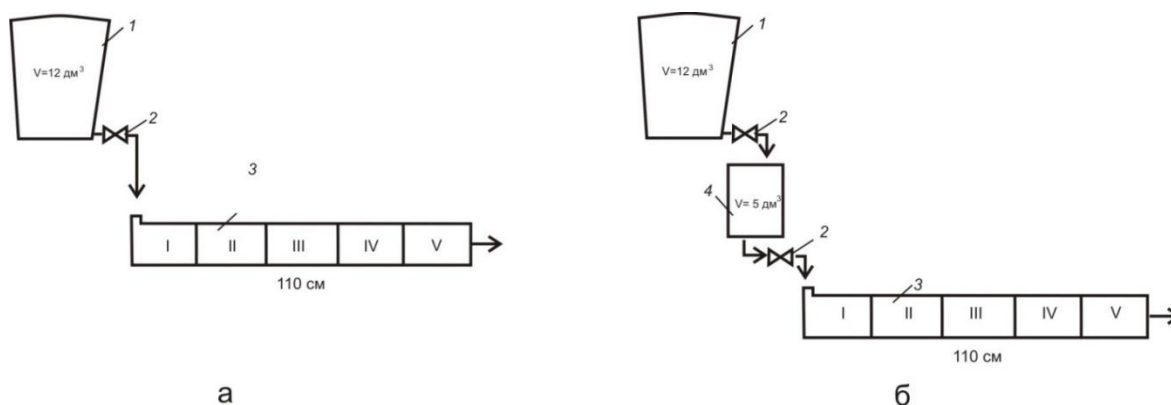


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – контейнер с песком, 2 – фильтры, 3 – труба с известняком, 4 – накопительная емкость для фильтрата

Результаты силикатного анализа и микроэлементный состав песков по данным РФА (пробы X-1, X-2) приведен в таблице 1. Сканирующим микроскопом в песках выявлены пирит, магнетит, шеелит, флюорит, кварц, монациты, вольфрамит, гетит, апатит, молибденит, циркон, титанит, хлорит, сидерит, альбит. На рисунке 2 и 3 графически представлены начальные составы фильтрата 1 (проба *ish* б), фильтрата 2 (P9а) и фильтрата 3 (проба В-1). В растворе фильтрата 1 в отсеках с известняком происходит концентрирование тяжелых РЗЭ (рис. 3а). Также выявлено, что по мере фильтрования воды через толщу песка концентрация микроэлементов в ней уменьшается. Так, в первом литре фильтрата

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

3 (рис.3б проба В-1) содержание РЗЭ было в 2-4,5 раза больше, чем в следующем литре (В-2). Содержание элементов в воде также находилось в прямой зависимости от исходной концентрации фильтрата (проба Р12). Таким образом, для концентрирования РЗЭ в растворах важно не допускать снижения концентрации исходного фильтрата.

Таблица 1

| % | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | S |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
| x-1 | 33,8 | 10,8 | 12,6 | 0,26 | 2,9 | 5,9 | 1,44 | 3,94 | 0,66 | 0,22 | 8,76 |
| x-2 | 53,90 | 11,70 | 6,21 | 0,24 | 4,61 | 5,21 | 1,86 | 4,11 | 0,6 | 0,16 | 3,49 |
| 10 ⁻⁶ , г\г | Cl | Co | Cr | Ni | Sc | V | Sb | Cs | As | Cu | Pb |
| x-1 | 64 | 50 | 103 | 36 | 20 | 140 | 98 | 89 | 48 | 666 | 1826 |
| x-2 | | 22 | | 11 | | | | | | 196 | 1131 |
| 10 ⁻⁶ , г\г | Zn | Ge | Ga | W | Bi | Sb | Cs | Ag | Cd | Sn | Ba |
| x-1 | 2588 | 28 | 26 | 1414 | 218 | 29 | 47 | 17 | 31 | 11 | 181 |
| x-2 | 532 | | | | | | 62 | | 6,6 | | |
| 10 ⁻⁶ , г\г | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | | | | | |
| x-1 | 969 | 128 | 4 | 128 | 5 | 15 | | | | | |
| x-2 | | | | | | | | | | | |

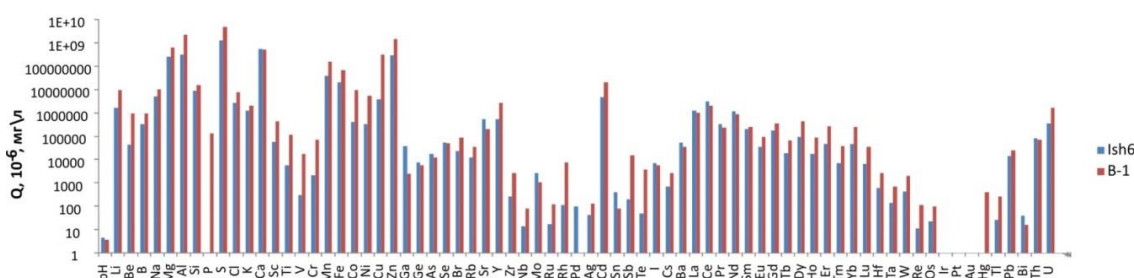


Рис. 2. Микроэлементный состав фильтратов после толщи песков (у – логарифмическая ось)

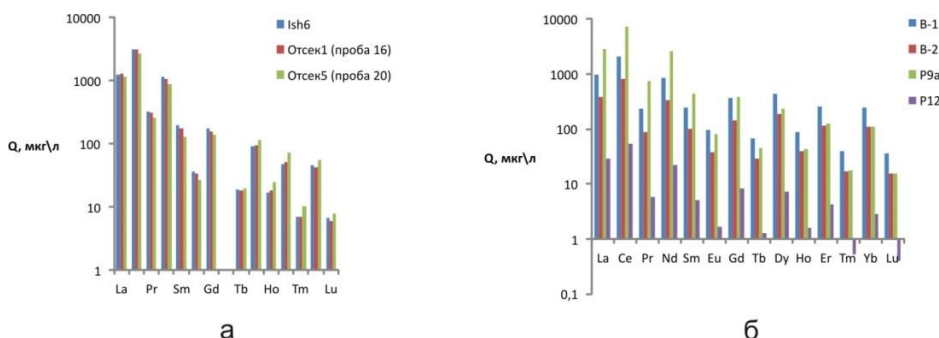


Рис. 3. Содержание РЗЭ в исходных фильтратах и в воде после контакта с известняком

Изменение pH растворов в отсеках экспериментальной трубы составило: фильтрата 1 – от 4,52 до 6,4 (рис. 4а), фильтрата 3 – от 3,35 до 6,49 (рис. 4б). Общим для фильтратов являлся факт, что после контакта с известняком pH воды резко повышался в первом отсеке, в дальнейшем, до пятого отсека, рост замедлялся. При этом сразу после контакта в первом отсеке исходная концентрация цинка, меди, марганца и железа уменьшилась, а далее наблюдалось их концентрирование (рис. 5 а, б). Увеличение концентрации микроэлементов в воде отсеков колонки объясняется образованием в щелочной среде комплексных соединений. В первом отсеке происходит интенсивное осаждение Fe₂O₃, до пятого отсека продолжается его концентрирование (табл. 2). Осаждению из раствора подверглись ванадий, никель, медь, скандий и бериллий (табл. 3).

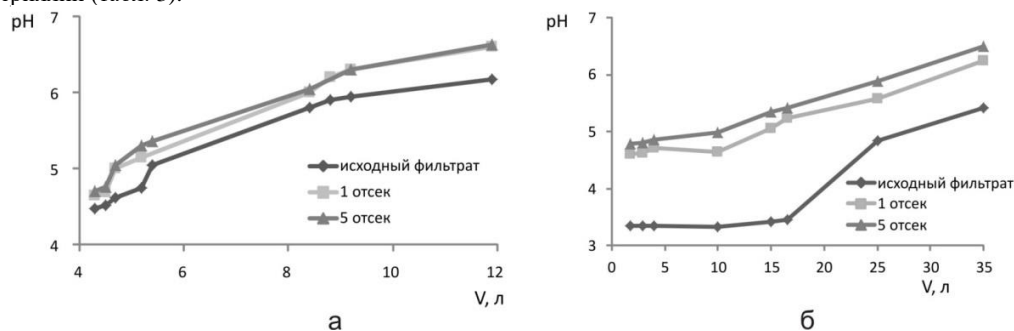


Рис. 4. Изменение pH растворов в отсеках в зависимости от пропущенного объема: а – фильтрата 1, б – фильтрата 3

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

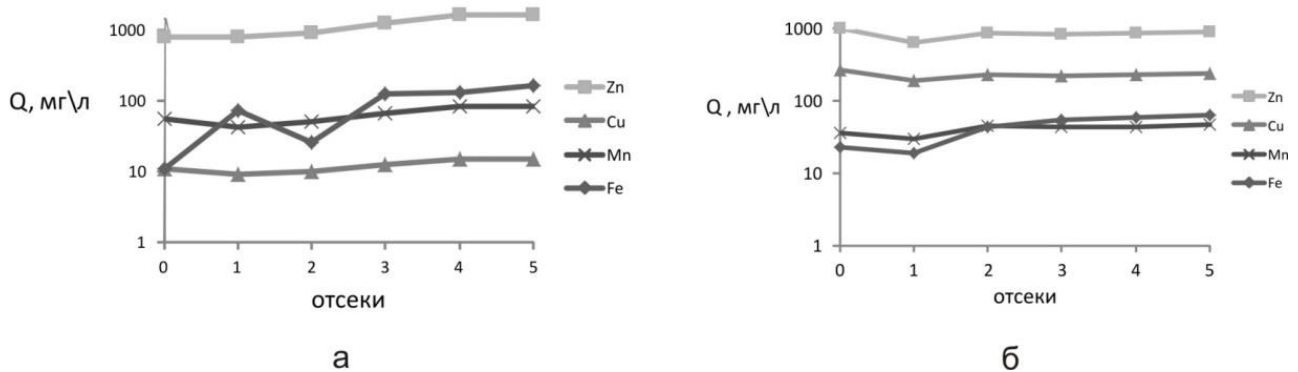


Рис. 5. Содержания марганца, цинка, меди и железа в растворах отсеков колонки, где 0 – концентрация микроэлемента в исходном фильтрате: а – фильтрата 1, б – фильтрата 3

Таблица 2

Результаты силикатного анализа известняка после экспериментов, г/т

| Отсек | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | п.п.п |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| 1-й | 0,9 | <0,02 | 1,1 | 0,19 | <0,1 | 0,01 | 0,61 | 53,72 | 0,05 | 0,02 | <0,1 | 42,88 |
| 2-й | 1 | <0,02 | 0,8 | 0,1 | 0,12 | 0,01 | 0,58 | 53,50 | 0,04 | 0,02 | <0,1 | 42,93 |
| 3-й | 1 | <0,02 | 0,7 | <0,1 | 0,12 | 0,01 | 0,61 | 53,96 | 0,05 | 0,02 | <0,1 | 42,68 |
| 4-й | 1 | <0,02 | 0,7 | 0,13 | <0,1 | 0,01 | 0,59 | 53,04 | 0,09 | 0,02 | <0,1 | 43,04 |
| 5-й | 1 | <0,02 | 0,6 | 0,22 | <0,1 | 0,01 | 0,67 | 53,60 | 0,15 | 0,02 | <0,1 | 42,68 |

Таблица 3

Микроэлементный состав известняка после экспериментов, г/т

| Отсек | Cr | V | Co | Ni | Cu | Sc | Be |
|-------|----|----|----|----|----|-----|-----|
| 1-й | <5 | 10 | <1 | 7 | 80 | 1,5 | 1,8 |
| 2-й | <5 | 9 | <1 | 6 | 78 | 1 | 1,3 |
| 3-й | <5 | 9 | <1 | 5 | 75 | 1 | 1,3 |
| 4-й | <5 | 8 | <1 | 3 | 65 | 0,5 | 1,4 |
| 5-й | <5 | 8 | <1 | 5 | 65 | 0,5 | 1,4 |

На рисунке 6 представлены изображения образцов известняка, полученные электронным сканирующим микроскопом: исходный известняк (рис. 6 а, б), после воздействия фильтратов (рис. 6 в-к) с вновь образованными минералами, такими как гипс (сульфат кальция), смитсонит (ZnCO₃), CuO. Осадок, образовавшийся на поверхности известняка, состоит из серы, фтора, кальция, кремния, алюминия, магния, натрия, цинка и меди (табл. 4). Образование крупных кристаллов цинка (рис. 6 д, е) с содержанием оксида цинка до 76 %, видимо, стало возможным в процессе кристаллообразования при высушивании образцов. Содержание оксида меди доходит 2 % (рис. 6 ж, з, к).

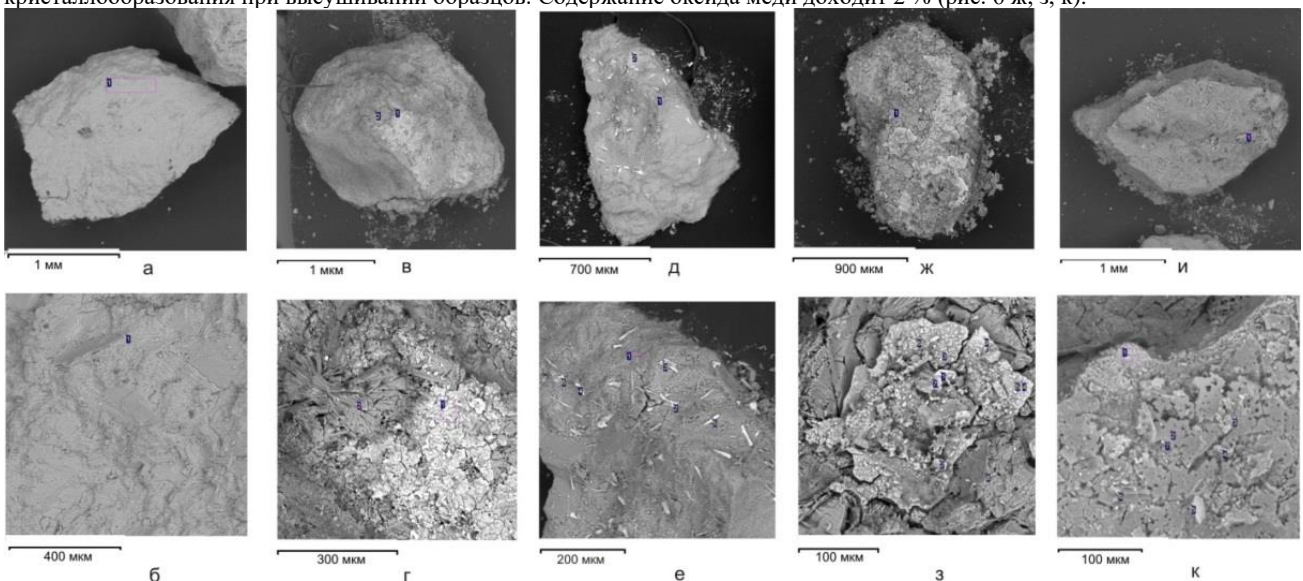


Рис. 6. Электронно-микроскопический рисунок поверхностей известняка: а, б – исходного; в – к – после действия фильтратов

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Рентгенограмма осадка, отобранного после взаимодействия фильтратов с известняком, показала присутствие гипса и доломита.

Таблица 4.

Содержание микроэлементов в точках, указанных на рисунке 6

| Рисунок | Точки | F | SO ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | NaO | CaO | MgO | FeO | CuO | ZnO | PbO |
|---------|-------|-------|-----------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| а | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 58,37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| б | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 58,05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| в | 1 | 1,46 | 24,15 | 1,32 | 0,43 | | 23,21 | 0 | 4,34 | 0 | 0 | 1,32 |
| | 2 | 0 | 40,1 | 0,79 | 0,43 | | 27,45 | 0 | 0,63 | 0 | 0 | 0 |
| г | 1 | 0,63 | 0,85 | 1,36 | 0,36 | | 3,58 | 0 | 9,26 | 0,8 | 0 | 0 |
| | 2 | 0 | 46,77 | 0,93 | 0 | | 31,26 | 0 | 0,42 | 0 | 0 | 0 |
| д | 1 | 15,36 | 2,52 | 7,52 | 0,81 | 2,43 | 52,05 | 1,49 | 0,82 | 0 | 7,41 | 0 |
| | 2 | 4,06 | 21,73 | 3,61 | 0 | 19,75 | 10,16 | 0 | 0 | 0 | 68,19 | 0 |
| е | 1 | 9,78 | 4,07 | 7,71 | 0,68 | 0 | 51,6 | 1,43 | 0,59 | 0 | 7,08 | 0 |
| | 2 | 5,66 | 22,1 | 3,55 | 0 | 14,76 | 10,45 | 0 | 0 | 0 | 75,62 | 0 |
| | 3 | 5,73 | 21,13 | 5,54 | 0 | 15,5 | 14,41 | 0 | 0 | 0 | 75,36 | 0 |
| | 4 | 8,17 | 16,33 | 6,9 | 1,82 | 7,35 | 18,9 | 0 | 0 | 0 | 65,32 | 0 |
| | 5 | 7,22 | 11,59 | 7,71 | 0,9 | 3,36 | 20,16 | 1,24 | 0 | 0 | 61,24 | 0 |
| | 6 | 4,78 | 12,49 | 7,54 | 1,84 | 9,45 | 28,11 | 0 | 0,5 | 0 | 46,03 | 0 |
| | ж | 1 | 10,76 | 0,82 | 7,01 | 0,96 | | 53,94 | 0,99 | 1,92 | 0 | 0 |
| з | 1 | 15,42 | 5,34 | 23,98 | 4,06 | | 11,36 | 0 | 38,21 | 2,62 | 0,65 | 0 |
| | 2 | 20,84 | 5,99 | 28,38 | 5,86 | | 12,42 | 0 | 38,68 | 2,35 | 0 | 0 |
| | 3 | 20,46 | 6,09 | 32,78 | 4,06 | | 12,62 | 0,7 | 32,54 | 2,18 | 0,73 | 0 |
| | 4 | 13,5 | 6,19 | 23,3 | 4,17 | | 11,25 | 0 | 42,66 | 2,54 | 0 | 0 |
| | 5 | 19,7 | 4,74 | 27,51 | 4,9 | | 20,6 | 0 | 28,29 | 2,12 | 0,77 | 0 |
| | 6 | 5 | 1,77 | 7,5 | 0,98 | | 33,5 | 0 | 18,14 | 1,33 | 0 | 0 |
| | 7 | 29,2 | 6,72 | 38,51 | 6,55 | | 9,86 | 0 | 27,44 | 2,39 | 0 | 0 |
| | 8 | 7,21 | 0,95 | 4,08 | 0,58 | | 59,35 | 0,53 | 2,44 | 0 | 0 | 0 |
| | 9 | 15,47 | 5,32 | 23,49 | 4,06 | | 14,24 | 0 | 36,23 | 2,04 | 0 | 0 |
| | и | 1 | 6,09 | 23,82 | 3,42 | 0,41 | | 20,51 | 0 | 1,05 | 0 | 0 |
| к | 1 | 11,95 | 1,2 | 10,28 | 0,62 | | 41,5 | 0,48 | 2,57 | 0 | 0 | 0 |
| | 2 | 26,35 | 2,97 | 38,64 | 1,69 | | 11,54 | 1,29 | 5,61 | 0,58 | 0 | 0 |
| | 3 | 44,15 | 4,15 | 54,81 | 2,82 | | 8,42 | 1,97 | 12,47 | 1,23 | 0 | 0 |
| | 4 | 57,03 | 3,15 | 58,2 | 2,89 | | 9,26 | 3,07 | 3,96 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 51,45 | 3,8 | 54,53 | 2,91 | | 11,26 | 1,18 | 3,67 | 0,94 | 0 | 0 |
| | 6 | 18,67 | 3,87 | 34,28 | 2,91 | | 8,13 | 0,91 | 12,97 | 1,11 | 0 | 0 |
| | 7 | 30,25 | 5,77 | 41,3 | 4,06 | | 7,32 | 0,86 | 27,12 | 2,73 | 0 | 0 |

На основании проведенных опытов сделан вывод, что известняк в динамическом режиме нейтрализует жидкие отходы переработки вольфрамовых руд до pH 6,5. В процессе нейтрализации осаждаются токсичные компоненты в виде гипса, доломита, смитсонита. Выявлено, что повышение pH фильтрата после реакции с известняком ведет к концентрированию ионов редкоземельных элементов, цинка, марганца и меди, которые осаждаются в виде аморфных соединений.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту № АААА-А21-121011890033-1.

Литература

- Hilson A, Barbara Murck. Progress toward pollution prevention and waste minimization in the North American gold mining industry // Journal of Cleaner Production. – 2001. – V. 9 (5) – P. 405 – 415. doi.org/10.1016/S0959-6526(00)00083-4.
- Acero P., Ayora C., Carrera J. Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of pyritic tailings in unsaturated column experiments // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – 71 (22). – P. 5325 – 5338. doi:10.1016/j.gca.2007.09.007.
- Ata Akcil a, Soner Koldas. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. // J. of Cleaner Production – 2006. – 14. – P. 1139-1145. doi:10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Уд, БНЦ СО РАН. – 2013. – С. 16.
- Дорашкевич С.Г., Смирнова О.К., Штарева А.В. Оценка загрязненности территории, дренируемой рудничными водами сульфидно-вольфрамового месторождения (Западное Забайкалье) // Экология и промышленность России. – 21 (6). – С. 54-57. doi: 10.18412/1816-0395-2017-6-54-57

**МИГРАЦИЯ РУДНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ
ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД
В ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ**

Старостина С.И., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия

В статье представлены результаты оценки подвижности четырех групп элементов при переходе из отходов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд, складированных в хвостохранилище в Красноярском крае в районе развития многолетнемерзлых пород, в раствор, а также их миграция в природные воды. Основной элементный состав хвостов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд представлен в виде кларков концентрации, значения которых для благородных металлов в десятки раз больше кларка. Для каждой группы выявлены элементы с наибольшей долей водорастворимых и обменных форм. Установлена высокая подвижность порообразующих и рудных компонентов, и в том числе элементов, представляющих экологическую опасность. На основании распределения двух групп металлов – рудных и редкоземельных с примесными – в пятикомпонентной системе показано влияние дренажных вод, поступающих с хвостохранилища, на природные воды расположенной вблизи реки.

ВВЕДЕНИЕ. Хвостами обогащения называют отходы горно-обогатительных предприятий, которые складываются в хвостохранилище [6]. Хвосты флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд потенциально можно рассматривать как дополнительную сырьевую базу, поскольку содержащиеся в них ценные компоненты и современные технологии переработки дают возможность рекуперации отходов. Примесями в сульфидных рудах выступает большое количество компонентов, среди которых присутствуют элементы 1-го (Cd, Tl, Zn, Pb) и 2-го (Co, Cu, Ni) классов опасности. Их концентрации могут быть на уровне кларковых или выше. Окисление сульфидсодержащих минералов приводит к выщелачиванию металлов и примесей, содержащихся в сульфидах, и поступлению их вместе с водными потоками в природные водные объекты [1, 5, 8].

Целью работы является определение механизма миграции рудных (Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Cr) и редкоземельных с примесными (Rb, V, Y, Cs, Ho, Pr) металлов из складированных отходов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд в природные водотоки. Для этого была поставлена задача – определение элементного состава вод реки и дренажных вод, поступающих с хвостохранилища.

Хвостохранилище отходов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд расположено в районе развития многолетнемерзлых пород в Красноярском крае. Объектом исследования являются природные водотоки, которые подвержены влиянию дренажных вод, поступающих с хвостохранилища.

МЕТОДЫ. Во время полевых работ опробованы техногенные воды, природные воды озер, рек, ручьев и безымянных водотоков (всего 18 проб, Рис. 1). Отбор водных проб осуществлен из техногенно загрязнённых и условно фоновых водотоков с глубины 10-20 см в пластиковые емкости объемом 250 мл. Значение pH водных проб определяли во время отбора потенциометрическим методом с помощью прибора «Эксперт-001» (Эконикс, Москва). Транспортировка проб в лабораторию проводилась при температуре +4 °С. Содержание катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) и анионов (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) определяли в лабораторных условиях методом капиллярного электрофореза на приборе Капель-105М (Льюмэкс, Россия). Концентрация гидрокарбонат-иона определена методом кислотно-основного титрования.

Для определения элементного и минерального состава отходов, складированных в хвостохранилище, пройдено два шурфа (глубиной 70 см, ниже – мерзлота), по стенкам которых взято 14 проб твердого вещества. Пробы отбирались пластмассовым совком в герметично закрывающиеся полиэтиленовые пакеты (грипперы). В лаборатории образцы были разделены на несколько частей методом квартования. В первой части измеряли влажность весовым методом по разнице массы навески до и после высушивания. Погрешность измерений составила ± 0.05 г. Затем проба истиралась для анализа. Для оценки физико-химических параметров поровых растворов, формирующихся при контакте атмосферных вод с хвостами, изготавливали суспензии из второй части проб в соотношении «дистиллированная вода : твердое» = 1:2 (пасты), в которых измеряли значения pH прямым потенциометрическим методом с использованием прибора «Эксперт-001» (Эконикс, Москва). Определение количества и доли водорастворимых форм металлов проводилось в третьей части пробы путем получения водных вытяжек. К 20 г пробы добавлялось 200 мл дистиллированной воды, через 24 часа фильтровали в пластиковые емкости объемом 150 мл с помощью стеклянных воронок и обеззоленных фильтров «Синяя лента» диаметром 150 мм. Обменные формы металлов [7] извлекались путем приготовления слабокислых вытяжек из вещества тех же проб аммонийно-ацетатным буферным раствором со значением pH 4,8 в соотношении «раствор : твердое» = 5:1. Через 24 часа растворы фильтровали аналогично водным вытяжкам и измеряли значения pH.

Элементный состав природных вод, хвостов обогащения руд и растворов, полученных в лаборатории, определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN DRC-e в «Химико-аналитическом центре «Плазма» (Томск). В твердых пробах определено содержание 63 элементов, в водных – 66 элементов. Точность анализа – 7-10 %. Элементный состав отходов представлен в виде кларков концентрации, рассчитанных из отношения концентрации элемента в породе к кларку элемента в земной коре [4]. По результатам элементного состава твердых проб и вытяжек рассчитаны доли водорастворимых и обменных форм.

РЕЗУЛЬТАТЫ. Для природных и техногенных вод характерна нейтральная – субщелочная реакция среды (pH = 6,3 – 8,8 ед.). Воды фоновых водотоков (пробы № 9-11, 18; Рис. 1) относятся к гидрокарбонат-сульфатному классу, магний-кальциевой группе, значения pH в пределах 8,5-8,8 ед. Воды в техногенных водотоках (пробы № 1-8, 12-17) относятся к сульфатному классу, магний-кальциевой группе с pH 6,3-8,5. Оценка влияния дренажных вод, поступающих с хвостохранилища, рассмотрена в работе на основе сравнения двух опорных точек (4 – участок реки вблизи хвостохранилища и 10 – фоновый участок). Основной ионный состав вод в опорных точках показан в таблице 1.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

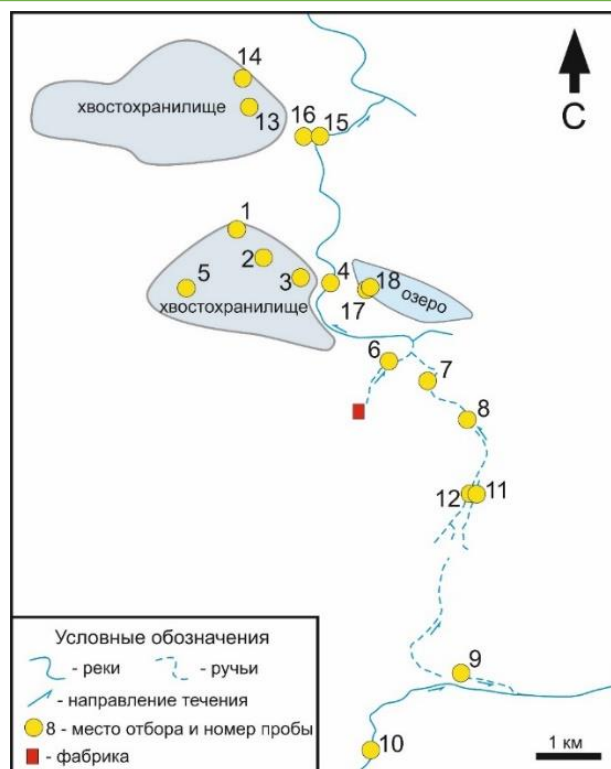


Рис. 1. Схема расположения точек гидрохимического опробования природных и техногенных вод в районе хвостохранилища

Таблица 1

Основной ионный состав (% от мг-экв/л) и значения pH, выраженные в формулах Курлова, в природных водах в районе хвостохранилища

| Проба | Формула Курлова |
|-------------|--|
| фоновая | $\frac{SO_4\ 51\ HCO_3\ 47\ NO_3\ 2}{Ca\ 65\ Mg\ 23\ Na\ 12}\ pH_{8,5}$ |
| техногенная | $\frac{SO_4\ 72\ HCO_3\ 23\ NO_3\ 3\ Cl\ 2}{Ca\ 59\ Mg\ 24\ Na\ 16\ K\ 1}\ pH_{8,3}$ |

В составе хвостов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд определены концентрации 63 элементов. Полученные результаты показаны в таблице 2 в виде кларков концентрации. Высокие значения выявлены как для рудных компонентов (Ni, Cu, Zn) и благородных металлов (Pt, Au, Ag), так и для примесных. В составе водных и слабкокислых вытяжек определен широкий спектр химических элементов (66 элементов), которые можно условно разделить на четыре группы:

1. породообразующие: Al, Ca, Na, Mg, K, P, Mn, Ba, Sr;
2. рудные: Fe, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Co, Ti;
3. редкоземельные и примесные: лантаноиды, Y, V, Se, Te, As, Mo, Sb, Cd, In, U, Tl, Bi, Re, Sn, Ga, Ge, Rb, Cs, Li, Be, Th, Ir, Os, W, Ta, Hf, Rh, Nb, Zr, Br;
4. благородные металлы: Ag, Pt, Au, Ru.

Таблица 2

Кларки концентрации химических элементов в отходах флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд, расположенные в порядке возрастания

| Элемент | Кларки концентрации | Элемент | Кларки концентрации | Элемент | Кларки концентрации |
|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|
| Se | 165 | As | 16 | Cd | 2.0 |
| Te | 146 | Cr | 10 | Zn | 1.7 |
| Pt | 65 | V | 10 | Ca | 1.7 |
| S | 63 | Ag | 10 | Mn | 1.3 |
| Ni | 24 | Co | 4.9 | Ge | 1.1 |
| Cu | 20 | Mg | 3.1 | Mo | 1.0 |
| Au | 16 | Fe | 2.3 | Bi | 1.0 |

Примечание: представлены усредненные значения по результатам анализов проб из двух шурфов для тех элементов, кларки концентраций которых выше или равны 1

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Для оценки подвижности химических элементов в нейтральных (водорастворимые формы) и слабокислых (обменные формы) условиях были выбраны по два-три компонента – представителя каждой из рассмотренных четырех групп (табл. 3). Для рудных компонентов наибольшее содержание в водных растворах характерно для Fe, Ni и Cu. Остальные элементы находятся в пределах 0.02-1.3 мг/л. Представители третьей группы, являющейся самой многочисленной, имеют широкий диапазон концентрации от 0.00001 до 0.1 мг/л. Содержание благородных металлов, несмотря на их низкую подвижность, достигает 0.2 мг/л в слабокислых вытяжках (Ru).

Таблица 3

Концентрации элементов-представителей каждой группы в водных и слабокислых вытяжках, мг/л

| Группа | 1 | | 2 | | | 3 | | 4 | |
|---------------|------|-----|-----|----|------|--------|--------|------|--------|
| Элемент | Al | Ca | Fe | Ni | Cr | La | V | Ru | Au |
| В водной | 0.02 | 460 | 2.3 | 20 | 0.02 | 0.0004 | 0.0002 | 0.06 | 0.0001 |
| В слабокислой | 18 | 630 | 150 | 40 | 0.4 | 0.02 | 0.02 | 0.2 | 0.0002 |

Примечание: представлены усредненные значения по результатам анализов проб из двух шурфов

Доли водорастворимых и обменных форм химических элементов в складированных отходах рассчитаны для всех элементов и усреднены по данным двух шурфов (табл. 4). В каждой группе выбрано по два-три представителя, доли водорастворимых и обменных форм которых максимальны. Для породообразующих элементов наибольшая доля подвижных форм, включающих водорастворимые и обменные формы, характерна для Ca и K. Доля обменных форм Al на три порядка выше, чем водорастворимых. Среди рудных компонентов наиболее подвижны Ni и Pb. У всех элементов третьей группы, за исключением Li, доля обменных форм выше, чем водорастворимых. Наблюдаются высокие долевые содержания обменных форм Cd и Tl – элементов 1-го класса опасности [2]. Среди благородных металлов лидером по доле подвижных форм является Au (табл. 4).

Таблица 4

Доли водорастворимых и обменных форм химических элементов в отходах флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд (в % от общего содержания элемента)

| Группа | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|
| Водорастворимые | Ca 0.7 K 0.4 Al 0.00003 | Ni 1.2 Co 0.4 Pb 0.0002 | Sr 0.8 Cd 0.3 Tl 0.1 | Au 0.2 Ru 0.1 |
| Обменные | Ca 1.0 K 0.4 Al 0.03 | Ni 2.2 Co 1.1 Pb 1.8 | Sr 1.0 Cd 1.6 Tl 1.4 | Au 0.3 Ru 0.2 |

Были выделены две группы металлов для оценки влияния дренажных вод, поступающих с хвостохранилища, на элементный состав природных водотоков: 1) примесные и редкоземельные – Rb, V, Y, Cs, Ho, Pr; 2) рудные – Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Cr. Выбраны элементы, концентрации которых в двух опорных точках имеют наибольшие различия. Рассмотрены их содержания в хвостах, водных и слабокислых вытяжках, реке вблизи хвостохранилища (рис. 1, проба № 4) и выбранной в качестве фоновой водотока (рис. 1, проба № 10). Показано, что элементы-представители обеих групп имеют схожие кривые распределения в хвостах, водных и слабокислых вытяжках и реке вблизи хвостохранилища, в отличие от фоновой водотока (рис. 2).

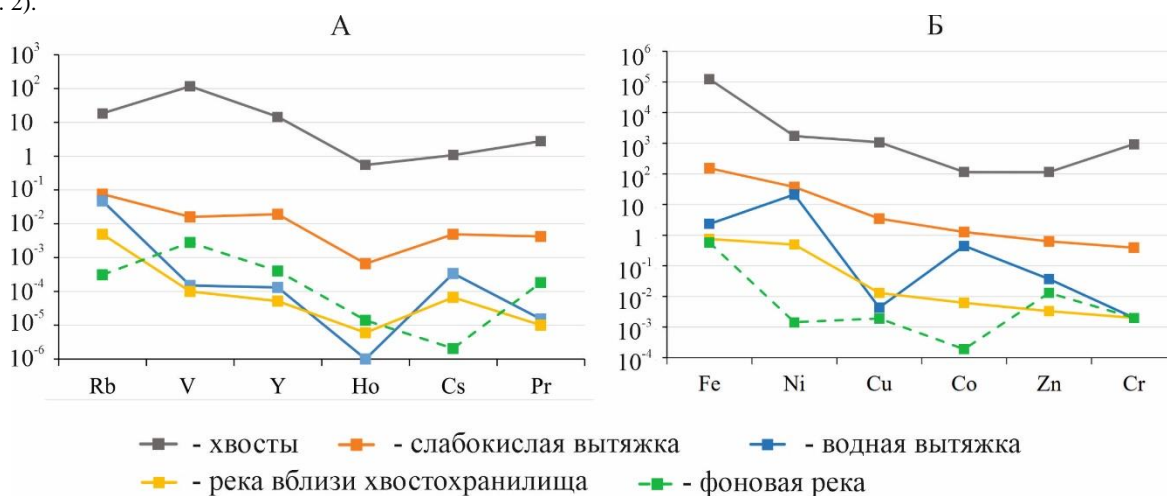


Рис. 2. Графики распределения рудных, редкоземельных и примесных элементов в различных средах и объектах, расположенных в районе хвостохранилища отходов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд. Значения представлены в г/т (твердое вещество) и мг/л (водные пробы) с использованием логарифмической шкалы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. По результатам анализа элементного состава дренажных растворов и водотоков, подверженных техногенному воздействию, выделены четыре группы элементов, в том числе, благородные металлы. Высокая подвижность

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

характерна для породообразующих и рудных элементов. Поскольку рудные компоненты сосредоточены в основном в сульфидах (пирротин, халькопирит, пирит, пентландит и др.) и хромшпинелидах, имеющих низкую растворимость в водных растворах, долевые содержания их водорастворимых форм незначительны. Отмечается повышенное долевое содержание подвижных форм Ni и Co по сравнению с Fe и Cu, что обусловлено, вероятно, тем, что пентландит, в котором заключена большая часть Ni и Co, окисляется значительно дольше пирротина [3]. Скорость окисления халькопирита существенно ниже таковой для пирротина. Полагаем, это разница в долевом содержании обсуждаемых элементов может быть связана с преобладанием в составе хвостов халькопирита над пентландитом.

Установлено, что в водный раствор переходят элементы 1-ого (Ti, Cd, Zn, Pb) и 2-го (Co, Cu, Ni) классов опасности [2]. Анализируя характер распределения металлов в хвостах, водных и слабокислых вытяжках, фоновом водотоке и реке, подверженной техногенному воздействию, можно сделать предположение, что на элементный состав реки, расположенной вблизи отходов, существенное воздействие оказывают дренажные воды, поступающие из хвостохранилища.

Исследование проводилось в рамках проекта № FWWZ-2022-0029 программы ФНИ.

Литература

1. Гидрохимические аномалии в районе складирования сульфидных отходов золотодобычи (пос. Вершино-Дарасунский, Забайкальский край) [Текст] / Н. В. Юркевич, С. Б. Бортникова, О. П. Саева, Т. В. Корнеева // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы четвертой Всерос. науч. конф. с междунар. участием 17-20 августа 2020 г., Улан-Удэ. – 2020. – С. 282–285.
2. ГОСТ Р 70281–2022. Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/78916/>.
3. Лесникова, Л. С. Повышение степени разделения пентландит-пирротиновых продуктов селективной флотации сульфидных медно-никелевых руд [Текст]: дис. ... к-та технич. наук / Лесникова Людмила Сергеевна. – Красноярск, Норильск, 2018. – 124 с.
4. Овчинников, Л. Н. Прикладная геохимия [Текст] / Л. Н. Овчинников. – М.: Недра, 1990. – 248 с.
5. Оценка кислотообразующего/кислотонейтрализующего потенциалов отвальных пород и подвижности потенциально токсичных элементов Раздолинского рудного узла (Красноярский край) [Текст] / С. Б. Бортникова, Н. В. Силантьева, А. Н. Запольский, Н. В. Юркевич, О. П. Саева, А. Я. Шевко, О. В. Шуваева, А. В. Еделев // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 55–72.
6. Применение хвостов обогащения в качестве закладки выработанного пространства рудников [Текст] / А. А. Куликова, А. М. Ковалева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 2–1. – С. 144–154.
7. Tessier, A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [Text] / A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson // Analytical Chemistry. – 1979. – V. 51. – P. 844–851.
8. Yurkevich, N. V. 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 [Text] / N. V. Yurkevich, O. P. Saeva, Y. G. Karin // Tox. & Env. Chem. – 2015. – V.97. – 1.1. – P. 1–14.

ФОРМЫ МИГРАЦИИ И МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ДРЕНАЖНЫХ ВОДАХ НОВОШИРОКИНСКОГО ЗОЛОТОПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Таскина Л.В., Замана Л.В.

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

Введение. Новоширокинское золотополиметаллическое месторождение находится в Восточном Забайкалье и разрабатывается подземным способом одноименным рудником. По составу руд и вмещающих пород оно отличается от известных свинцово-цинковых месторождений, разработка которых началась в Забайкалье более 300 лет тому, а также от собственно золоторудных месторождений, эксплуатация которых составляет основу современной горнорудной промышленности региона. Эти геологические особенности месторождения определяют интерес для его гидрогеохимических исследований, их научную и практическую значимость.

Объекты и методы. Новоширокинский рудник расположен на правобережном водосборе р. Шилка в 350 км по прямой к востоку от центра Забайкальского края г. Читы. Разрабатываемое им месторождение приурочено к водоразделу отрога Газимурского хребта, рудная минерализация локализована в зоне субширотного разлома в вулканогенных породах (андезитовые и андезит-базальтовые порфириды) юрского возраста, прорванных средне-верхнеюрскими субвулканическими телами гранит-порфиров шахтаминского комплекса. В строении рудного поля участвуют также сланцы и песчаники (J₁₋₂) и карбонатно-терригенные образования нижнего кембрия [6, 12]

В рудах и околорудных метасоматитах месторождения выявлено около 60 минералов. Из рудных минералов главными являются пирит, галенит и сфалерит, второстепенными халькопирит, тетраэдрит и гематит. К малораспространенным и редким минералам относятся арсенопирит, марказит, магнетит, бурнонит, самородное золото и серебро, буланжерит, антимонит и др. [6].

Гидрогеохимическое опробование Новоширокинское месторождения проведено в 2004, 2014, 2017 и 2022 годы. Водные пробы отбирались в шахте из стоков в восточном и западном вентиляционно-транспортных штреках (ВВТШ и ЗВТШ) на горизонтах с абсолютными отметками +850 м, +800 м, +750 м, а также с шахтного водоотлива. В 2014 гг. опробован полевой штрек штольни на горизонте +933 м. Пробы отбирались в пластиковую посуду, на микроэлементы фильтровались под давлением через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм и, как и пробы на катионы, подкислялись чистой азотной кислотой.

Общий химический анализ водных проб выполнен в аттестованной лаборатории ИПРЭК СО РАН по нормативным методикам с применением титриметрического (перманганатная окисляемость, CO₂, HCO₃⁻, Cl⁻), турбидиметрического

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

(SO₄²⁻), фотометрического (Si, P), потенциометрического (pH, NO₃⁻, F⁻), атомно-абсорбционного (Ca²⁺, Mg²⁺) и атомно-эмиссионного (Na⁺, K⁺) методов. Микроэлементы определялись методом ICP MS в аналитическом центре Института им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) и ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР ТПУ (г. Томск). Расчёт форм нахождения компонентов в водах и индексов насыщения по минеральным фазам и химическим соединениям выполнен по программе MINTEQA [13]. В программу были внесены все компоненты из таблицы 1 кроме перманганатной окисляемости и нитритов. Формы нахождения компонентов и минеральные фазы программа определяет самостоятельно.

Результаты и обсуждение. Данные химических анализов шахтных вод по макрокомпонентам и некоторым металлам представлены в таблице 1. Согласно ОСТ 41-05-263-86 [9] воды шахтного дренажа и ВВТШ нейтральные и слабощелочные, воды полевого ЗВТШ нейтральные. Нейтрализация кислотности происходит вследствие высокого содержания карбонатов в рудах, поскольку общее содержание сульфидов в руде не превышает 25 % (пирита 12.3 %, галенита 7.4 %, сфалерита 4.56 %) при содержании карбонатов 40.87 % [7].

По степени минерализации воды шахтного дренажа и полевого штрека по классификации А.М. Овчинникова относятся к категориям с повышенной минерализацией и солонатовым, воды вентиляционных транспортных штреков при повышенной минерализации на верхних горизонтах с глубиной становятся даже ультрапресными, что вызвано разбавлением дренажных вод поверхностными, поступающими для промывки скважин подземного бурения. По анионному составу во всех пробах преобладают гидрокарбонат- или сульфат-ионы. При этом гидрокарбонатно-сульфатный тип

по той же причине сменяется на сульфатно-гидрокарбонатный и затем на гидрокарбонатный тип с понижением абсолютных высот горных выработок. Отмечается высокое содержания нитратов в пробах, что фиксировалось по другим горнорудным объектам и связано с проведением взрывных работ [10]. По катионному составу по большинству проб преобладают Ca²⁺

и Mg²⁺, в пробах, отобранных в ЗВТШ на горизонтах +800 и +750 м, доминирует Na⁺. Из микроэлементов очень высоким содержанием выделяется стронций, сведения по которому в рудах и вмещающих породах отсутствуют, несмотря на довольно детальную минералого-геохимическую изученность месторождения [1, 2, 6, 12 и др.]. По содержанию основных рудных элементов (Pb, Zn, Cu) ввиду нейтральной и слабощелочной реакции среды воды Новоширокского месторождения заметно уступают кислым водам других золоторудных месторождений [4, 5] с более низким содержанием полиметаллов. Для сведения, в новоширокских рудах содержание Pb 0,78–5,77 %, Zn 0,53–1,25 %, Cu 0,1–1,28 % [2].

Таблица 1

Содержание химических компонентов в шахтных водах Новоширокского месторождения

| Показатель | Шахтный дренаж | Полевой штрек | Вентиляционный транспортный штрек | | ПДК*** |
|-------------------------------|-------------------|---------------|-----------------------------------|-------------------|----------|
| | | | Восточный | Западный | |
| pH | 7.50-8.30 (7.90) | 7.48 | 6.73-8.31 (7.53) | 6.85-7.62 (7.35) | 6.0-9.0 |
| Eh, мВ | 181-198 (190) | 274 | 97.0-276 (202) | 135-278 (220) | не норм. |
| *ПО, мгО/л | 0.90-30.3 (15.6) | 3.16 | 0.10-5.65 (5.65) | 0.16-29.1 (7.14) | не норм. |
| CO ₂ , мг/л | <0.05-20.7 (10.4) | 15.4 | <0.05-30.0 (12.7) | 1.76-38.7 (18.8) | не норм. |
| HCO ₃ ⁻ | 306-368 (337) | 222 | 45.2-337 (202) | 47.6-194 (460) | не норм. |
| SO ₄ ²⁻ | 219-513 (366) | 201 | 8.90-165 (299) | 8.00-265 (139) | 100 |
| Cl ⁻ | 8.90-11.1 (10.0) | 1.78 | 1.85-6.58 (106) | 1.78-8.92 (7.15) | 300 |
| F ⁻ | 0.10-0.44 (0.27) | 0.10 | 0.10-0.24 (0.15) | 0.10-0.23 (0.14) | 0.75 |
| NO ₃ ⁻ | 0.62-176 (88.3) | 25.8 | 0.31-89.6 (17.2) | 0.62-8.96 (2.50) | 40.0 |
| Ca ²⁺ | 94.7-178 (136) | 34.9 | 48.6-148 (11.0) | 11.4-42.3 (21.8) | 180 |
| Mg ²⁺ [| 63.8-104 (83.9) | 61.1 | 4.83-91.1 (52.5) | 4.77-82.3 (47.4) | 40.0 |
| Na ⁺ | 8.91-101 (55.0) | 31.2 | 4.21-46.7 (18.2) | 2.03-49.6 (28.5) | 120 |
| K ⁺ | 1.61-15.2 (8.41) | 1.43 | 0.85-6.59 (3.29) | 0.79-6.14 (2.79) | 50.0 |
| M** | 707-1401 (1054) | 553 | 76.9-823 (481) | 79.5-667 (408) | 1000 |
| Si | 4.00-4.29 (4.15) | 3.83 | 3.70-6.05 (4.56) | 4.15-6.25 (5.01) | 10.0 |
| P | 0.03-0.04 (0.04) | 0.08 | 0.03-0.16 (0.09) | 0.07-0.17 (0.10) | не норм. |
| Sr, мкг/л | 123-5313 (2718) | 12300 | 39.0-21900 (6673) | 78.4-16500 (6873) | 400 |
| Fe | 100-143 (122) | 79.0 | 20.0-1000 (306) | 29.0-950 (310) | 100 |
| Mn | 14.0-282 (148) | 30.0 | 4.00-220 (82.0) | 10.0-260 (76.6) | 10 |
| Zn | 75.3-108 (91.7) | 121 | 5.00-172 (53.9) | 13.1-206 (76.3) | 10 |
| Cu | 3.12-4.61 (3.87) | 27.0 | 1.68-8.50 (4.37) | 1.47-8.30 (6.39) | 1 |
| Pb | 0.03-12.1 (6.07) | 61.0 | 0.31-12.7 (5.59) | 0.19-41.2 (11.8) | 6 |
| Cd | 0.24-1.34 (0.79) | 0.71 | 0.09-2.31 (0.52) | 0.14-0.29 (0.48) | 5 |

**ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

Продолжение таблицы 1

| Показатель | Шахтный дренаж | Полевой штрек | Вентиляционный транспортный штрек | | ПДК*** |
|------------|------------------|---------------|-----------------------------------|-------------------|----------|
| | | | Восточный | Западный | |
| Al | 0.63-30.2 (15.4) | 28.0 | 0.08-38.0 (12.2) | 3.67-11.4 (6.89) | 40 |
| Co | 7.60 | 1.67 | 0.19-3.18 (2.07) | <0.32-4.45 (1.72) | 10 |
| Ni | 61.7 | 14.8 | 4.94-20.0 (8.39) | 4.85-15.9 (9.30) | 10 |
| Cr | 1.80 | 0.14 | <0.07-7.80 (1.85) | <0.07-17.0 (3.82) | 70 |
| As | 9.58 | 0.60 | <0.52-16.0 (5.02) | <0.52-17.0 (6.41) | 50 |
| Ag | <0.02 | 27.0 | <0.02-31.0 (5.86) | 0.09-32.0 (11.3) | не норм. |

Примечание. В скобках – среднее; *ПО – перманганатная окисляемость; **М – минерализация по сумме основных ионов; ПДК*** – предельно-допустимые концентрации вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения (Приказ Минсельхоза РФ от 13.12.2016 № 552 с изменениями от 10.03.2020) [8].

Тем не менее, экологическая оценка качества дренажных вод показала превышение предельно-допустимых рыбохозяйственных норм по ряду компонентов, что исключает возможность прямого сброса их в речную сеть [11, 14]. В частности, по Sr установлено превышение ПДК до 30 раз, по Fe – от 1.7 до 10 раз. Практически по всем пробам, в особенности по суммарному шахтному водоотливу, наблюдается превышение по Mn (до 28 раз), Pb (до 10 раз), Zn (до 21 раза), Cu (до 27 раз) и Ni (до 6 раз). По Cd, Al, Co, Cr и As превышений ПДК не обнаружено. Из макрокомпонентов концентрации выше норматива имеют ионы сульфата и магния.

Расчет форм нахождения химических компонентов в воде показал, что большинство металлов мигрирует преимущественно в форме простых ионов, свинец и медь в основном находятся в карбонатной форме, а Al, Cr и Fe – только в виде гидроксогрупп (табл. 2). Вторыми по значимости являются сульфатные или гидрокарбонатные (карбонатные) комплексы, при этом медь водных форм с сульфат-ионом практически не образует, а серебру и свинцу присущи также комплексы с хлорид-ионом. Характерна довольно высокая, а для меди и свинца преобладающая, доля нейтральных аквакомплексов. При определённой роли содержания лигандов соотношения комплексных форм главным образом определяются константами их устойчивости.

Таблица 2

Формы нахождения химических компонентов в шахтных водах Новоширокоского месторождения

| Основные формы миграции | Шахтный дренаж | Полевой штрек | Внутришахтный транспортный штрек | |
|---|------------------|---------------|----------------------------------|------------------|
| | | | Восточный | Западный |
| Кол-во, мол. % | | | | |
| Sr ²⁺ | 77.2-85.9 (81.5) | 85.1 | 82.3-97.5 (89.8) | 83.0-97.5 (89.3) |
| SrSO ₄ (aq) | 9.36-18.2 (13.8) | 11.6 | 1.06-14.9 (7.34) | 0.97-14.3 (7.75) |
| SrHCO ₃ ⁺ | 3.56-3.90 (3.73) | 3.09 | 0.93-4.66 (2.49) | 0.99-6.04 (2.76) |
| Zn ²⁺ | 34.9-61.5 (42.2) | 70.5 | 35.3-93.6 (69.9) | 67.1-93.2 (77.1) |
| ZnCO ₃ (aq) | 13.9-42.0 (28.0) | 11.5 | 1.23-40.1 (13.9) | 1.55-13.7 (8.49) |
| ZnSO ₄ (aq) | 4.17-15.9 (10.3) | 10.5 | 1.11-14.3 (5.97) | 1.02-13.3 (7.03) |
| ZnHCO ₃ ⁺ | 2.83-6.06 (4.44) | 4.99 | 1.46-6.31 (3.58) | 1.72-9.51 (4.49) |
| Ag ⁺ | 65.8-70.7 (68.2) | 90.7 | 64.1-91.0 (78.6) | 68.2-91.3 (74.5) |
| AgCl (aq) | 27.4-30.4 (28.9) | 7.34 | 8.84-35.0 (20.0) | 8.52-31.0 (24.0) |
| AgSO ₄ ⁻ | 1.31-2.88 (2.10) | 1.94 | 0.09-2.25 (1.07) | 0.08-1.96 (1.04) |
| Al(OH) ₄ ⁻ | 94.3-99.1 (96.7) | 93.8 | 63.0-99.1 (90.6) | 71.7-95.6 (89.0) |
| Ca ²⁺ | 75.6-83.8 (79.7) | 83.9 | 80.8-97.3 (88.9) | 81.5-97.4 (88.6) |
| CaSO ₄ (aq) | 10.5-20.5 (15.5) | 13.1 | 1.22-16.8 (8.29) | 1.11-16.1 (8.78) |
| CaHCO ₃ ⁺ | 2.73-3.00 (2.87) | 2.40 | 0.73-3.62 (1.93) | 0.78-4.72 (2.15) |
| Cd ²⁺ | 57.1-66.2 (61.7) | 75.9 | 57.6-91.8 (78.1) | 73.1-91.8 (80.7) |
| CdSO ₄ (aq) | 7.31-18.4 (12.8) | 12.1 | 1.17-15.8 (7.26) | 1.07-15.0 (8.04) |
| CdCO ₃ (aq) | 6.12-28.0 (17.0) | 5.03 | 0.49-26.7 (7.55) | 0.62-6.12 (3.69) |
| CdHCO ₃ ⁺ | 4.63-6.54 (5.59) | 5.39 | 1.66-7.48 (4.10) | 1.81-10.2 (4.77) |
| Co ²⁺ | 64.1 | 72.9 | 66.0-91.3 (80.2) | 65.9-91.5 (75.6) |
| CoSO ₄ (aq) | 15.1 | 9.91 | 0.99-13.2 (5.80) | 0.91-12.6 (6.60) |
| CoHCO ₃ ⁺ | 15.5 | 12.7 | 4.11-17.3 (9.64) | 4.46-22.6 (11.1) |
| CoCO ₃ (aq) | 4.81 | 3.93 | 0.40-8.65 (3.44) | 0.50-4.87 (2.88) |
| Cr(OH) ₃ (aq) | 91.6 | 91.7 | 61.7-96.8 (87.3) | 69.6-93.9 (86.9) |
| Cr(OH) ₂ ⁺ | 7.60 | 7.63 | 3.13-27.2 (10.2) | 5.67-23.2 (11.0) |
| Cu ²⁺ | 0.67-3.81 (2.24) | 5.26 | 0.71-38.3 (10.1) | 4.21-33.1 (12.0) |
| CuCO ₃ (aq) | 82.0-88.6 (85.3) | 87.6 | 51.4-90.1 (78.0) | 56.2-89.3 (78.5) |
| Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ | 3.24-13.4 (8.32) | 1.65 | 0.05-12.3 (2.85) | 0.07-2.14 (1.19) |
| CuOH ⁺ | 2.43-2.85 (2.64) | 3.61 | 2.46-13.6 (6.46) | 1.83-12.3 (5.72) |
| HAsO ₄ ²⁻ | 83.6 | 81.2 | 39.3-99.8 (71.7) | 45.9-85.7 (73.3) |
| H ₂ AsO ₄ ⁻ | 16.3 | 18.8 | 3.16-60.7 (20.1) | 14.3-54.1 (26.6) |
| K ⁺ | 98.3-98.3 (98.3) | 99.2 | 98.9-99.9 (99.5) | 99.0-99.9 (99.5) |

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Продолжение таблицы 2

| Основные формы миграции | Шахтный дренаж | Полевой штрек | Внутришахтный транспортный штрек | |
|---|------------------|---------------|----------------------------------|-------------------|
| | | | Восточный | Западный |
| Кол-во, мол. % | | | | |
| Mg ²⁺ | 79.8-87.3 (83.6) | 86.9 | 84.1-97.7 (90.9) | 84.7-97.8 (90.6) |
| MgSO ₄ (aq) | 8.68-17.2 (12.9) | 10.8 | 0.97-13.9 (6.83) | 0.89-13.3 (7.22) |
| MgHCO ₃ ⁺ | 2.29-2.55 (2.42) | 2.00 | 0.59-3.02 (1.60) | 0.63-3.93 (1.78) |
| Mn ²⁺ | 45.5-67.8 (56.6) | 76.1 | 46.4-95.2 (76.8) | 73.4-94.9 (82.0) |
| MnCO ₃ (aq) | 13.4-47.6 (30.5) | 10.8 | 1.09-46.0 (14.4) | 1.37-13.1 (7.98) |
| MnSO ₄ (aq) | 4.41-14.3 (9.33) | 9.22 | 0.92-12.5 (5.38) | 0.84-11.7 (6.19) |
| MnHCO ₃ ⁺ | 2.32-4.22 (3.27) | 3.40 | 1.03-4.43 (2.50) | 1.14-6.50 (3.05) |
| Na ⁺ | 98.5-99.3 (98.9) | 99.3 | 99.0-99.9 (99.5) | 99.1-99.9 (99.5) |
| Ni ²⁺ | 56.4 | 65.7 | 55.9-87.6 (74.3) | 56.4-87.8 (72.7) |
| NiHCO ₃ ⁺ | 21.7 | 18.1 | 6.20-23.2 (13.8) | 6.80-30.6 (15.80) |
| NiSO ₄ (aq) | 13.3 | 8.93 | 0.95-12.1 (5.23) | 0.88-11.5 (5.94) |
| NiCO ₃ (aq) | 8.26 | 6.90 | 0.74-14.3 (6.02) | 0.94-8.54 (5.07) |
| Pb ²⁺ | 1.13-5.42 (3.28) | 7.45 | 1.20-37.1 (11.8) | 6.15-34.5 (14.5) |
| PbCO ₃ (aq) | 72.4-79.8 (76.1) | 71.3 | 28.7-80.3 (64.1) | 33.7-74.8 (60.8) |
| PbHCO ₃ ⁺ | 2.30-13.5 (7.88) | 13.3 | 2.25-28.3 (12.3) | 8.30-25.2 (15.7) |
| Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | 2.53-12.5 (7.50) | 1.28 | 0.03-11.4 (2.50) | 0.04-1.70 (0.91) |
| PbOH ⁺ | 2.74-3.82 (3.28) | 4.06 | 2.97-16.5 (7.37) | 1.90-13.9 (6.06) |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | 64.7-97.4 (42.3) | 97.5 | 63.8-98.8 (89.7) | 96.1-98.7 (97.2) |
| Fe(OH) ₄ ⁻ | 1.09-28.9 (15.0) | 1.00 | 0.34-29.8 (7.33) | 0.35-1.87 (1.17) |
| Fe(OH) ₃ (aq) | 1.48-6.34 (3.91) | 1.48 | 0.85-6.42 (2.96) | 0.87-2.01 (1.56) |

Примечание. Цифры в скобках – среднее.

Термодинамические расчёты показывают, что из рудных металлов насыщение по вторичным минералам и солям достигается по Pb, Cu, Co и Fe (табл. 3), а также по самородному серебру (SI 1.16–2.89), что указывает на возможность его образования в зоне окисления в некотором дополнении к основному гидротермальному. As находится в виде анионов мышьяковой кислоты. Наличие гипергенного самородного Ag отмечено в [6] при общем содержании его в рудах 49,7–128,05 г/т [2]. Наиболее широкий спектр равновесных форм из этих металлов характерен для железа. По петрогенным элементам наибольшее разнообразие возможных вторичных фаз выявлено для алюминия, они представлены его гидроксидами и силикатами. Из основных катионов насыщение достигается только по одной форме и только по кальцию и магнию. Отсутствие в составе равновесных фаз фторапатита, насыщение по которому должно преобладать в сравнении с гидроксилпатитом [3], обусловлено, очевидно, иммобилизацией фтора FCO₃-апатитом.

Таблица 3

Индексы насыщения (SI) дренажных вод Новоширокского месторождения по вторичным минералам и химическим соединениям

| Минерал или соединение | Формула | SI | Минерал или соединение | Формула | SI |
|------------------------|---|-----------|--------------------------|--|------------|
| Серебро | Ag | 1.16-2.89 | Диаспор | AlO(OH) | 1.44-2.60 |
| Хлорпироморфит | Pb ₃ (PO ₄)Cl | 2.72-12.2 | Гиббсит | γ-Al(OH) ₃ | 0.57-1.79 |
| Плюмбогуммит | PbAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆ | 0.32-4.97 | Галлуазит | Al ₄ [Si ₄ O ₁₀][OH] ₈ ×4H ₂ O | 0.78-2.91 |
| Феррит меди | CuFe ₂ O ₄ | 12.6-18.9 | Каолинит | Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄ | 2.92-5.05 |
| Феррит кобальта | CoFe ₂ O ₄ | 23.3-27.9 | Имогонит | Al ₂ SiO ₃ (OH) ₄ | 0.49-2.77 |
| Ферригидрит | Fe ³⁺ ₁₀ O ₁₄ (OH) ₂ | 3.79-5.95 | Халцедон | SiO ₂ | 0.26-0.43 |
| Гётит | Fe ³⁺ ₁₀ O ₁₄ (OH) ₂ | 5.99-8.15 | Кварц | SiO ₂ | 0.64-0.88 |
| Лепидокрокит | γ-FeO(OH) | 5.11-7.27 | Кристобалит | SiO ₂ | 0.06-0.023 |
| Маггемит | γ-Fe ₂ O ₃ | 6.58-10.9 | Магнезиоферрит | MgFe ₂ O ₄ | 7.81-12.35 |
| Хлоргидроксид железа | Fe(OH) _{2.7} Cl _{0.3} | 6.09-8.03 | Гидроксилпатит | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 0.63-8.78 |
| Стренгит | FePO ₄ ×2H ₂ O | 0.41-2.22 | FCO ₃ -апатит | FCO ₃ (PO ₄) | 7.09-13.5 |
| Бёмит | γ-AlOОН | 0.11-0.95 | Фосфат Mn | MnHPO ₄ (s) | 0.24-2.47 |

Заключение. Таким образом, шахтные воды Новоширокского месторождения, несмотря на высокое содержание сульфидов в рудах, в особенности пирита, характеризуются нейтральными и слабощелочными условиями среды, что определяется достаточным нейтрализующим потенциалом содержащихся в рудах карбонатов. По данным термодинамических расчётов, основными формами нахождения в водах большинства рудных и сопутствующих металлов являются простые ионы, Cu и Pb находятся преимущественно в форме незаряженных карбонатных комплексов, а Al, Cr и Fe только в виде гидроксидных комплексов. В составе минеральных фаз и соединений, по которым достигается насыщение растворов, наиболее широко представлено Fe, немного уступает ему Al, по минералам Sr, Zn, Ni и Cr насыщение не наступает. При невысоком индексе насыщения по самородному серебру оно, тем не менее, по данным предшественников присутствует в составе гипергенных минералов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Литература

1. Али А.А. Геохимические особенности формирования Ново-Широкинского золотополиметаллического месторождения [Текст] / А.А. Али, В.Ю. Прокофьев, С.Г. Кряжев // Вестник Московского университета. – 2014. – Сер. 4: Геология. – № 2. – С. 15–21.
2. Голдырев В. Н. Техногенно-минеральные образования Ново-Широкинского Pb-Zn-Ag-Au эпитеpмального месторождения (Забайкальский край) [Текст] / В. Н. Голдырев, В. А. Наумов // Sciences of Europe. – 2020. – № 53-3(53). – С. 28-40.
3. Замана Л.В. Гидрогеохимические условия образования и устойчивости фтор- и гидроксилapatитов в зоне гипергенеза [Текст] / Л.В. Замана // Докл. АН. 1993. – Т. 331. – № 6. – С. 723-725.
4. Замана Л.В. Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана // Вода: химия и экология. – 2013. – № 8. – С. 93-97.
5. Замана Л.В. Гидрогеохимия зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана, Л.П. Чечель, В.А. Абрамова // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы третьей Всероссийской конф. с междунар. участием, г. Чита, 21-25 августа 2018 г. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 39-46. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-39-46.
6. Минералогия и условия формирования Новоширокинского золотополиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) [Текст] / В.Ю. Прокофьев, Г.Д. Киселева, А.А. Долманова-Тополь, С.Г. Кряжев, Л.Д. Зорина, А.Н. Краснов, С.Е. Борисовский, Н.В. Трубкин, Л.В. Магзина // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59. – № 6. – С. 542–575. DOI: 10.7868/S0016777017060041.
7. Мязин В.П. Оценка технологической изученности комплексных полиметаллических руд Ново-Широкинского месторождения [Текст] / В.П. Мязин, С.А. Литвинцев, В.И. Чернышова // Вестник ЗабГУ. – 2015. – № 04 (119). – С. 28-36.
8. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Минсельхоза РФ: [от 13 декабря 2016 г. № 552]. Текст: электронный // Интернет-портал правовой информации: [офиц. сайт]. URL: www.pravo.gov.ru.
9. ОСТ 41-05-263-86 Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. – Введ. 01.07.1986. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. – 12 с.
10. Соединения азота в водах зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л.В. Замана, В.А. Абрамова, Т.Е. Хвостова, Л.П. Чечель, // Горный журнал. – 2020. – № 3. – С. 31-35. DOI: 10.17580/gzh.2020.03.
11. Таскина Л.В. Геохимия рудных элементов в шахтных водах Новоширокинского месторождения и их роль в загрязнении окружающей среды [Текст] / Л.В. Таскина // Вестник ЗабГУ. – 2020. – Т. 26. – № 6. – С. 34-42. DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-6-34-42.
12. Широкинский рудный узел (Восточное Забайкалье): условия образования, геохимия пород и руд, связь оруденения с магматизмом [Текст] / Абрамов Б. Н., Калинин Ю. А., Ковалёв К. Р., Посохов В. Ф. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 6. – С. 6–17.
13. Felmy A.R. MINTEQA – a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria [Text] / A.R. Felmy, D.C. Girvin, E.A. Jenne // Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
14. Taskina L.V. Features of the metal distribution in the technogenic and natural waters of the Novoshirokinsky deposit (Eastern Transbaikalia) [Text] / L.V. Taskina // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – Vol. 962. – 012036. DOI:10.1088/1755-1315/962/1/012036.

СОДЕРЖАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ

Торопов А.С.^{1,2}, Сидкина Е.С.² Коньшев А.А.^{2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

²Геологический институт РАН, Москва

³Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск

ВВЕДЕНИЕ

Первые горнорудные находки в Северном Приладожье датируются началом 1800-х годов и имеют богатую историю. В Питкярантском рудном районе разведаны многочисленные месторождения и рудопоявления, имеется большое количество горных выработок и современных разрабатываемых месторождений. Металлогения района определяется набором таких элементов как железо, медь, олово и цинк, и рядом других. Рудная специализация района наряду с гидрогеохимическими особенностями и литологическим профилем определяют формирование локальных аномалий и повышенных концентраций широкого спектра элементов, в том числе и сопутствующих рудным. В частности, по данным предыдущих исследований, в водах, дренирующих карьеры по добыче строительного камня, были обнаружены высокие концентрации урана, вплоть до сотен мкг/л [1]. Наиболее распространенные в районе подземные воды верхней гидрогеохимической зоны слабо защищены от поступления элементов-загрязнителей с поверхности, что также создает угрозу ухудшения экологической обстановки и качества питьевых вод. Это требует комплексной оценки экологического статуса и вклада влияния горнодобывающих объектов, как действующих, так и законсервированных более сотни лет назад, в загрязнение природных вод района.

Экологическая опасность, создаваемая повышенной естественной радиоактивностью в пригодных для использования водных ресурсах, в конечном счете повышает накопленную дозу внутреннего облучения человека при движении по пищевым цепям. Добыча полезных ископаемых также может существенно усилить миграцию урана в результате изменения гидрологических и геохимических условий. Выветривание пород с повышенной концентрацией радиоактивных элементов, а также горные работы определяют актуальность исследования процессов переноса урана и тория.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Различия в миграции урана и тория в земной коре и гидросфере отмечал еще В.И. Вернадский [2], много лет собирал и обобщал эти данные Л.П. Рихванов [3], обращали внимание Ю.Г. Копылова с соавторами [4], как и многие другие исследователи.

В работе изучались особенности поведения природных радионуклидов в природных водах разных типов объектов с упором на взаимосвязь химического состава и геохимических условий, а также на миграционные формы этих элементов. Формы нахождения радионуклидов обуславливают их геохимическую подвижность, скорость переноса и потенциальное воздействие на человека.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемая территория (рис. 1) располагается в пределах Питкярантского рудного района в юго-западной части Республики Карелия, вдоль северо-восточного побережья Ладожского озера. Рудные объекты в большинстве своем приурочены к полосе, протягивающейся вдоль северо-западного контакта Салминского батолита более чем на 50 км. Из нерудных полезных ископаемых в исследуемом районе осуществляли разработку пегматитов для керамического сырья, в настоящий момент ведется добыча строительных материалов.



Рис. 1. Схема географического положения района исследований

Район исследования находится в пределах Балтийского щита, ландшафт существенно преобразован четвертичным оледенением. Регион хорошо обводнен, сточные и проточные озера формируют единую гидрографическую сеть с локальным стоком в Ладожское озеро. Продольный профиль и русло рек как правило не выработаны из-за короткого периода формирования ландшафта после освобождения территории от оледенения. Порядка трети территории заболочено.

Подземные воды района относятся к Балтийскому гидрогеологическому массиву, с атмосферным типом питания. Древние породы массива как правило слабообводненные и с прерывистым перекрытием четвертичными отложениями малой мощности. Подземные воды района ультрапресные и пресные, с минерализацией 50–500 мг/л, по гидрохимическому типу преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные или хлоридно-гидрокарбонатные [5-6].

Опробование проводилось в 2019-2022 гг. по единой методике. Химический и элементный состав воды определялись методами титрования, ионной хроматографии, атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Фракционирование размерных форм нахождения определяли последовательным фильтрованием и ультрацентрифугированием с мембранами размерами 0,45 мкм и 10 кДа (1,5-2 нм), разделяя взвешенные, коллоидные и растворенные формы. В работе обобщены результаты по содержанию природных радионуклидов для более 50 проб природных вод, приуроченных к различным типам водоисточников – реки, ручьи, большие и малые озера и др.

Для понимания индикаторной роли гидрогеохимических процессов и интенсивности миграции данных радиоактивных элементов рассчитывали Th/U соотношение. Изменение торий-уранового соотношения в природных водах мы рассматриваем как своеобразный маркер выраженности влияния терригенной составляющей в формировании размерных миграционных форм радионуклидов [7].

Подробно история района, геологический очерк, схема отбор проб, методы исследования описаны ранее в работах [8-10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание урана и тория в изученных водах (рис. 2), распределение форм их нахождения (табл. 1), а также обсуждение особенностей химического состава природных вод разделены по типам водных объектов и представлены ниже.

Стабильность соотношения Th/U для разных типов объектов действительно выглядит довольно показательной. Так, для большинства озер и рек этот параметр находился в узком диапазоне 0,3-0,7, несмотря на то, что концентрации этих элементов изменялись в пределах двух порядков. Такие значения Th/U можно считать типичным для фоновых природных вод района. В Ладожском озере (на удалении от Питкярантского района) значение Th/U составило 0,04. В непосредственной близости к затопленным карьерам по добыче строительного камня Th/U в воде Ладожского озера был на порядок ниже. Таким образом, данный показатель является весьма чувствительным индикатором техногенного влияния по отношению к радиоактивным элементам несмотря на то, что их концентрации все еще далеки до достижения уровней, определенных санитарно-гигиеническими нормативами. Самые низкие значения Th/U зафиксированы для вод карьеров по добыче строительного камня. Подземные воды района отдельно не рассматриваются и данные по содержанию природных радионуклидов приводятся справочно ввиду недостаточной их изученности. Однако необходимо заметить, что их микроэлементный состав заметно различается, в частности по нормированному спектру редкоземельных элементов [1].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

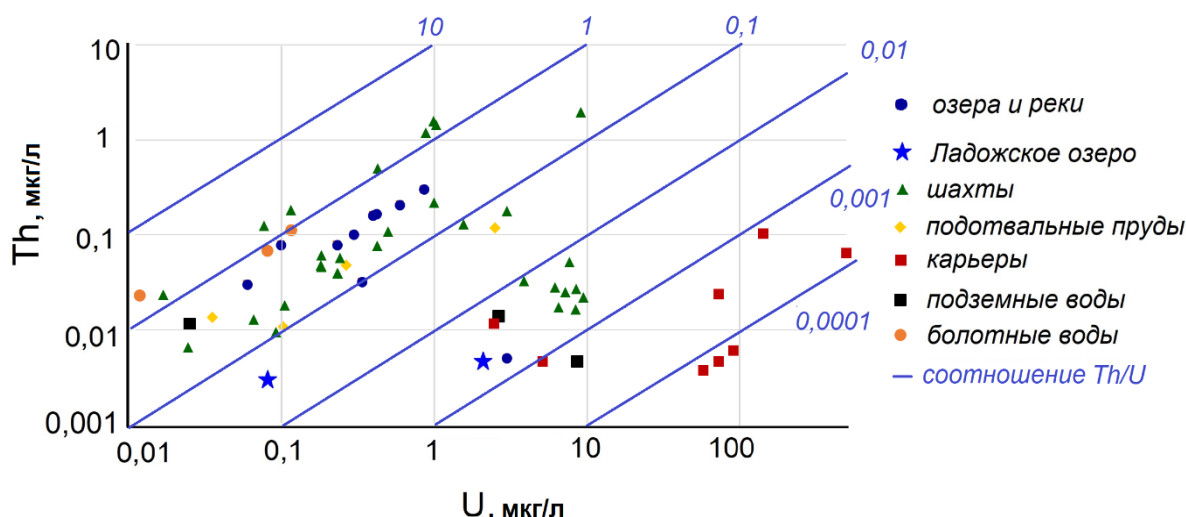


Рис. 2. Содержание естественных радионуклидов в природных водах Северного Приладожья

Озера. В регионе имеется ряд крупных и мелких озер. Крупнейшим озером является Ладога. Вода в Ладоге нейтральная, пресная, гидрокарбонатная кальциевая. Гидрокарбонат ион преобладает, но доля сульфат-иона в них повышается. Распределение форм нахождения урана и тория в озерных водах соответствует классическим геохимическим представлениям о миграции этих элементов в природных водах в условиях влажного и холодного климата: отношение Th/U много меньше единицы, уран преобладает в растворенной, а торий – во взвешенной форме. Отмечается тенденция удержания тория в коллоидной форме с повышением концентрации органических веществ и снижении pH. Вода в озерах как правило богата органическим веществом (первые десятки мг/л).

Таблица 1

Формы нахождения естественных радионуклидов в природных водах Северного Приладожья

| Тип объекта | Размах варьирования (минимум-максимум, мкг/л), преобладающие формы Th, % | Размах варьирования (минимум-максимум, мкг/л), преобладающие формы U, % |
|-----------------------|--|---|
| Озера | <0,002 – 0,16; преобладает взвешенная форма | 0,012 – 2,2; преобладает растворенная форма |
| Реки, мелкие ручьи | <0,002 – 0,30; преобладает взвешенная форма, коллоидная форма в мелких ручьях | 0,86 – 3,26; преобладает растворенная форма |
| Воды затопленных шахт | 0,012 – 2,0; преобладает коллоидная форма | 0,14 – 9,5; преобладают взвешенная и растворенная формы |
| Подотвальные пруды | 0,015 – 0,05; преобладает взвешенная форма, до 25% коллоидной формы | 0,04-2,5; преобладает растворенная форма |
| Затопленные карьеры | <0,005 – 0,10; резко преобладает взвешенная форма | 5 – 492; резко преобладает растворенная форма |
| Болотные воды | 0,025 – 0,122 преобладает коллоидная форма | 0,012 – 0,117 доминирует растворенная и коллоидная формы |

Реки, мелкие ручьи. Вода в изученных реках и ручьях района как правило нейтральная, пресная. В маленьких ручьях вода по значению водородного показателя различается, встречаются умеренно кислые [8], слабокислые и нейтральные. Воды ультрапресные, гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные по преобладающему аниону. Спектр распределения размерных форм нахождения радионуклидов похож на воды озер, но с более высокой долей взвешенных форм.

Затопленные карьеры. Добыча строительных материалов значительно влияет на химический состав природных вод в карьерах. Воды из опробованных карьеров по добыче стройматериалов как правило нейтральные и слабощелочные, пресные. По преобладающему аниону воды гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные. Количество органического вещества в водах низкое, первые единицы мг/л. Анализ спектра химических элементов позволил определить, что наибольшей подвижностью в рассматриваемых водах обладают сера, кальций, магний, мышьяк, молибден, уран и рений, источниками которых являются сульфидные минералы и полевые шпаты [1]. Минерализация воды в карьерах заметно выше, чем в близлежащих озерах. Данный тип водных объектов характеризуются максимальными концентрациями урана, достигая 500 мкг/л. Торий, напротив, из-за высокой мутности карьерных вод во фракции <0,45 мкм встречается на уровне предела обнаружения, либо слегка выше него. Коллоиды мало участвуют в переносе изучаемых радиоактивных элементов. Растворенная форма нахождения резко преобладает для урана. Анализ локального распределения радиоактивности методом автордиографии с запасающей пластиной по величине для отсева (фракция менее 1 мм), образующегося при перевалке бутового камня, проб аллювия, формирующегося при стоке водосброса с карьера, а также

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

фильтров взвешенного вещества вод карьеров показал равномерное распределение треков фотостимулированной люминесценции, природа которых, очевидно, урановая (до 1 г/т U в аллювиальных отложениях формирующегося у водосбора ручья [10]). Такое распределение показывает, что уран находится в рассеянной форме как в исходном материале, так и в накопленном пойменном аллювии. Однако в пробе аллювия, приуроченной к зоне сброса воды с восточного карьера, где ранее отмечался существенный вынос урана водами [1], определено соединение урана с формулой $(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_3)_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, которое вероятно имеет аутигенное происхождение.

Воды затопленных шахт. Состав таких вод формируется преимущественно за счет атмосферных осадков, отличается низкой минерализацией и обогащен содержанием добываемых и сопутствующих элементов, которые выщелачивались из руд и вскрышных пород. В затопленных шахтах формируется окислительно-восстановительный барьер. Так, на поверхности водного столба (до 0,5 м) затопленной шахты создается зона смешивания с атмосферными осадками, насыщения кислородом и активного окисления органического вещества. На глубине 2-2,5 м формируется зона восстановительной обстановки, где продолжается растворение сульфидных минералов. Контрастность такого барьера невысокая, снижение Eh с глубиной составляет от 50 до 200 мВ, а в некоторых шахтах вообще отсутствует. Однако на примере шахты Гербертц-1 установлено, что увеличение концентрации элементов с глубиной происходит с разным градиентом: концентрация тория и редкоземельных элементов растет в 3-4 раза, урана – в 1,5-2 раза. Данный тип объектов отличается наиболее пестрой геохимией и спектрами элементов. В целом, содержание урана в таких водах не превышает единиц мкг/л. Однако в водах затопленных шахт наблюдаются самые высокие концентрации тория среди изученных объектов – до 1,7 мкг/л. Для тория характерно доминирование коллоидных и взвешенных форм, для урана – взвешенных и растворенных. В некоторых шахтах отношение Th/U в воде выше единицы. С глубиной отбора в шахтах значение Th/U меняется разнонаправленно – если данный показатель выше единицы, то он снижается от поверхности к глубине, если меньше единицы – тенденция меняется в обратную сторону. Доля коллоидной формы выше в водах шахт с более высоким торий-урановым соотношением.

Подотвальные пруды. Отвалы шахт Питкярантского рудного района при взаимодействии с атмосферными осадками обогащают воду токсичными элементами, к которым можно отнести и уран. На территории некоторых рудников (Люпикко, Бекк) имеются подотвальные пруды куда попадают осадки после взаимодействия с породами отвалов. Среди водных объектов, воды подотвальных прудов содержат максимальное количество элементов, связанных с вкрапленной сульфидной минерализацией. Содержание урана и тория невысокое. Отношение Th/U меньше единицы, однако выше, чем в озерах, реках и ручьях. Распределение форм нахождения тория и урана промежуточное между водами затопленных шахт и водами рек и ручьев. Доля коллоидной формы тория не превышает 25%. Практически весь уран находится во фракции менее 10 кДа.

Болотные воды. Небольшая группа водных объектов рассмотрена как болотные воды. В частности, к таковым отнесено мелкое заболоченное озеро Хярккёсенлампи, поскольку состав вод был ближе к болотным водам, нежели к озерным (рН = 4,74, Eh = 328 мВ), а также воды дренажной канавы района шахты Бекк, прорытой в непосредственной близости к рудным объектам, с целью осушения заболоченной площади. Воды чрезвычайно богаты органическим веществом, его содержание составляет до 50 мг/л. Очевидно, высокая концентрация природных органических лигандов удерживает торий в растворе, в таких водах наблюдается одно из самых высоких Th/U отношений среди изученных объектов несмотря на довольно низкие концентрации этих элементов. Следует отметить, что воды дренажной канавы в районе шахты Бекк действительно обогащаются рудными элементами, источником которых скорее всего являются отвалы данного объекта, но вероятно, вынос доступного для выщелачивания урана из пород уже завершен, что и показывает такое высокое значение Th/U.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучаемый район показателен наличием широкого набора объектов с пестрой геохимией и расширяет возможности исследования геохимии радиоактивных элементов в природных водах на действующих и заброшенных техногенных объектах, а также фоновых водоисточниках, имеющих различную специфику. Окислительно-восстановительная обстановка является доминирующим фактором для распределения размерных форм нахождения, перекрывающим влияние химического состава и концентрации органических лигандов в изучаемых водах.

Торий-урановое соотношение в природных водах является информативным маркером как геохимических особенностей отдельных водных объектов, так и диагностическим признаком техногенного вклада горнодобывающих объектов, что показано на примере комплекса по добыче строительного камня открытым способом в непосредственной близости от Ладожского озера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-77-10011.

Литература

1. Геохимические особенности природных вод карьеров строительного камня Питкярантского района (Карелия) / Сидкина Е.С., Торопов А.С., Коньшев А.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 7-21.
2. Вернадский В.И. Очерки геохимии. – Л.: Горно-геолого-нефтяное изд-во, 1934. – 380 с.
3. Геохимия радиоактивных элементов/ С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов,- 4-е изд., испр. и доп. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2020. – 340 с.
4. Уран и торий в природных водах юго-востока Алтае-Саянской области / Ю.Г. Копылова Н.В. Гусева, К.Д. Аракчаа, А.А. Хващевская, И.С. Мазурова, О.Д. Аюнова, Ч.К. Ойдуп, К.М. Рычкова // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 339-345.
5. Информационный бюллетень о состоянии недр территории Северо-Западного федерального округа Российской Федерации в 2020 г. –СПб.: Гидроспецгеология, 2021. –369 с.
6. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии / Бородулина Г.С., Левичев М.А. // Горный журнал. 2019. No3. С. 71–75.
7. Современные инструменты выявления геохимических зависимостей миграции радионуклидов в природных водах / Торопов А.С., Есильканов Г.М. // Геохимия. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 238–252.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

8. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the "Arsenic" shaft area (Pitkäranta ore district, South Karelia) / Konyshev A.A., Sidkina E.S., Cherkasova E.V., Mironenko M.V., Zhilkina A.V., Bugaev I.A., Gridasov A.G. // *Geochemistry International*. 2020. V. 58. № 9. P. 1068-1074.
9. Химический состав и формы нахождения металлов в водах района шахты "Люпикко-1" (Питкярентский рудный район, Карелия) / Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Черкасова Е.В., Бугаев И.А., Торопов А.С., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Николаева И.Ю. // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*, 2021а, № 6, с. 55-67.
10. Особенности поведения химических элементов в системе вода–порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярентском рудном районе (Карелия) / Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2021. Т. 332. No 3. 7–19.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД ПРИ СКЛАДИРОВАНИИ ВМЕЩАЮЩИХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ ПОРОД

Филатова О.Р., Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова. г. Москва, Россия

Под действием факторов окружающей среды (атмосферные осадки, кислород воздуха, деятельность микроорганизмов) происходит выветривание сульфидсодержащих вмещающих пород и забалансовых руд, складываемых в поверхностных условиях в ходе горных работ. Окисление сульфидных минералов геологических материалов может приводить к формированию кислых сульфатных дренажных вод со сверхнормативным содержанием высокотоксичных микроэлементов. Поступление агрессивных вод в природные водоотводы негативно влияет не только на качество водных ресурсов, но и на сопряженные компоненты окружающей среды. Оценка рисков формирования кислых высокометалльных дренажных вод в ходе разведки и разработки сульфидных месторождений может быть получена при проведении экспериментального моделирования взаимодействия «вода–порода».

Состав дренажных вод на начальном этапе складирования вмещающих пород и забалансовых руд в отвалы можно оценить при помощи статического тестирования, которое моделирует взаимодействие геологических материалов с атмосферными осадками. В зарубежной практике широкое распространение получил тест SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) [5], который заключается в обработке образца растворами различной кислотности (дистиллированная вода, смесь азотной и серной кислот). Аналогом такого тестирования в отечественной практике являются водные вытяжки, позволяющие оценить количество легкорастворимых компонентов в исследуемых геологических материалах. Состав водных вытяжек только в первом приближении соответствует составу дренажных вод, интерпретация результатов может быть проведена для начального этапа складирования материалов, когда процессы выветривания не активизированы.

Длительное складирование геологических материалов на дневной поверхности сопровождается окислением сульфидов, в первую очередь, пирита, и растворением карбонатных и силикатных минералов пород, что способствует частичной или полной нейтрализации образующейся кислоты в теле отвала. Экспериментальная оценка состава дренажных вод в условиях протекания процессов окисления и нейтрализации может быть получена с помощью пероксидного эксперимента (Net Acid Generation test, NAG-тест) [8]. Тестирование заключается в обработке образца сульфидсодержащей породы 15% раствором перекиси водорода, быстро окисляющим сульфиды; при этом образующаяся кислота может быть частично или полностью нейтрализована в ходе эксперимента при растворении карбонатов и силикатов. Таким образом, пероксидный эксперимент моделирует процессы активного окисления сульфидов в условиях дневной поверхности и может быть использован для оценки состава дренажных вод в долгосрочной перспективе.

В данной работе экспериментальное моделирование взаимодействия «вода–порода» для оценки состава дренажных вод проводилось для геологических материалов малосульфидных золото-серебряных проявлений Водораздельной и Кричальской площадей (Западная Чукотка). Водораздельная площадь приурочена к Центрально-Чукотской зоне Охотско-Чукотского вулканического пояса. Геологическое строение территории определяют раннемеловые вулканы тыльвеемской свиты, входящей в состав тыльвеемского андезит-риолитового вулканического комплекса. Метасоматические изменения пород представлены пропилитизацией, окварцеванием, серицитизацией и аргиллизацией. Руды вкрапленные, прожилково-вкрапленные и жильные. Пирит является главным сульфидным минералом, реже встречаются арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды. Среди жильных минералов преобладает кварц, второстепенными являются карбонаты (кальцит, анкерит, доломит), серицит, хлорит, калиевый полевошпат [2].

Кричальская площадь расположена в Тополево-Хетачанской подзоне Олойской зоны. Территорию слагают позднеюрско-раннемеловые породы эльгечанского базальт-андезит-дацит-риолитового, кричальского базальт-риолитового и хетачанского габбро-диорит-гранодиоритового комплексов. Вмещающие породы в разной степени затронуты гидротермальными изменениями, представленными преимущественно пропилитами и кварц-серицитовыми с карбонатом метасоматитами. Рудная минерализация приурочена к сульфидизированным метасоматитам, зонам брекчированных пород и кварцевого прожилкования. Руды преимущественно вкрапленные и прожилково-вкрапленные. Главными сульфидными минералами являются пирит и арсенопирит, второстепенными – халькопирит, галенит, сфалерит, блеклые руды. Жильные минералы – кварц и карбонаты [1].

Для экспериментального моделирования взаимодействия «вода–порода» были выбраны дубликаты керна разведочных скважин, отобранные на перспективных рудных участках и характеризующие основные типы слагающих территорию пород. Образцы керна пород и руд Водораздельной площади ($n=50$) отбирались с глубин 20-100 м. Образцы вмещающих пород Кричальской площади ($n=20$) также были отобраны как из относительно близких к поверхности горизонтов (15-25 м), так и с более глубоких слоев (130-150 м).

Средний петрохимический состав исследуемых геологических материалах приведен в таблице. Сопоставление состава вмещающих пород и низкосортных руд со средним составом верхней части земной коры (по [7]) показало, что в целом содержание основных компонентов в исследуемых геологических материалах близко к кларковым значениям.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Присутствие в образцах сульфидной минерализации, которая, как правило, представлена пиритом, отражено в повышенном содержании железа и серы относительно среднего содержания в земной коре.

Содержание ряда микроэлементов в исследуемых вмещающих породах и низкосортных рудах представлено в таблице. Породы Водораздельной и Кричальской площадей вмещают малосульфидное золото-серебряное оруденение, однако распределение элементов-спутников в исследуемых геологических материалах различно. Во вмещающих породах и рудах Водораздельной площади сульфидная минерализация низкомышьяковистая, максимальное содержание мышьяка и сурьмы превышает среднее содержание в земной коре в 90 и 50 раз. В низкосортных рудах установлено максимальное превышения кларка для Pb – 1100 раз, Zn – 800, в породах содержание этих элементов ниже ($K_k \text{ Pb} = 100$, $K_k \text{ Zn} = 30$). Породы Кричальской площади характеризуются крайне высоким содержанием мышьяка ($K_k = 60 - 2000$ раз) и сурьмы (K_k – до 270 раз). Присутствие в геологических материалах в качестве элементов-спутников оруденения элементов I (As, Pb, Zn) и II (Cu, Sb) классов опасности может привести к негативным последствиям для компонентов окружающей среды (в первую очередь, природных вод) при развитии процессов кислотного дренажа.

Таблица

Средний состав исследуемых геологических материалов

| | Кларк* [6] | Водораздельная площадь | | | | | | Кричальская площадь | | |
|--|---------------|------------------------|---------------|---------------|-------------------|--------------------|--------------|---------------------|-------------------|--------------|
| | | α (n=14) | brc (n=14) | ζ (n=7) | δ (n=4) | λ (n=2) | ore (n=9) | ζ (n=10) | α (n=6) | brc (n=4) |
| Основные петрохимические компоненты, % | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 66,6 | 62,0 | 63,5 | 66,9 | 59,7 | 75,8 | 71,0 | 65,9 | 61,6 | 71,1 |
| Al ₂ O ₃ | 15,4 | 14,6 | 14,7 | 14,2 | 14,7 | 12,3 | 11,5 | 16,4 | 17,9 | 12,3 |
| CaO | 3,59 | 4,29 | 3,95 | 4,62 | 3,96 | 1,57 | 2,29 | 3,98 | 3,97 | 2,81 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,59 | 6,29 | 5,48 | 5,09 | 6,11 | 1,44 | 5,39 | 6,44 | 6,84 | 5,25 |
| K ₂ O | 2,80 | 2,85 | 3,14 | 2,56 | 2,35 | 2,98 | 3,47 | 2,95 | 2,74 | 2,13 |
| MgO | 2,48 | 2,51 | 2,02 | 2,25 | 2,90 | 0,51 | 1,93 | 1,67 | 1,75 | 0,70 |
| MnO | 0,10 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,12 | 0,03 | 0,09 | 0,07 | 0,13 | 0,04 |
| Na ₂ O | 3,27 | 2,02 | 1,49 | 1,96 | 2,84 | 1,90 | 0,66 | 0,97 | 1,35 | 0,64 |
| P ₂ O ₅ | 0,15 | 0,25 | 0,20 | 0,19 | 0,30 | 0,01 | 0,16 | 0,44 | 0,41 | 0,43 |
| TiO ₂ | 0,64 | 0,64 | 0,55 | 0,55 | 0,65 | 0,08 | 0,44 | 0,81 | 0,61 | 0,57 |
| S _{общ} | 0,06 | 2,62 | 2,75 | 2,72 | 1,73 | 0,09 | 3,81 | 1,45 | 1,16 | 1,39 |
| Сумма | 100,68 | 98,18 | 97,88 | 101,14 | 95,36 | 96,71 | 100,74 | 101,08 | 98,46 | 97,36 |
| Микроэлементы, мг/кг | | | | | | | | | | |
| As | 4,8 | 114 | 103 | 76 | 71 | 52 | 176 | 4170 | 3501 | 5096 |
| Cu | 28 | 46 | 91 | 38 | 54 | 11 | 1557 | 60 | 50 | 84 |
| Mo | 1,1 | 2,1 | 2,4 | 4,5 | 35,1 | 2,8 | 2,6 | 5,4 | 22 | 13 |
| Pb | 17 | 24 | 211 | 51 | 19 | 34 | 3971 | 13 | 29 | 16 |
| Sb | 0,4 | 7 | 10 | 10 | 11 | 5 | 13 | 37 | 32 | 50 |
| Zn | 67 | 80 | 308 | 67 | 97 | 48 | 9271 | 74 | 108 | 74 |

Примечание: кларк* – среднее содержание компонента в верхней части земной коры по [7]. Условные обозначения геологических материалов: α – андезиты; ζ – дациты; δ – диориты; λ – риолиты; brc – брекчии; ore – руды низкосортные.

Состав дренажных вод из геологических материалов на начальном этапе складирования в отвалы был оценен по данным водных вытяжек. В качестве экстрагента была использована дистиллированная вода (pH 5.8 ед., удельная электропроводность $\sigma \sim 2$ мкСм/см). Выщелачивание проводилось для дробленных образцов (фракция <2 мм). Соотношение вода:порода – 4:1 (100 мл и 25 г), время взаимодействия – 18 ч. Оценка состава дренажных вод на стадии активного окисления сульфидов проводилась с помощью NAG-теста (пероксидного эксперимента). Процедура NAG-теста включала в себя взаимодействие 2,5 г образца геологических материалов с 250 мл 15% H₂O₂ в течение 18 ч и последующий нагрев смеси для удаления избытка перекиси. Все экспериментальные растворы были отфильтрованы через беззольный фильтр «синяя лента» для определения pH, удельной электропроводности, содержания основных анионов и катионов; содержание микроэлементов определяли в растворе, отфильтрованном через мембранный фильтр (\varnothing 0,45 мкм) с последующей консервацией HNO₃.

Удельную электропроводность растворов определяли портативным кондуктометром HM Digital; pH – на pH-метре-иономере «Эксперт-001» с использованием калибровочных растворов (pH 1.08; 4.0; 7.0; 9.0 ед.); содержание гидрокарбонат-иона и хлорид-иона – методом объемного титрования. Содержание сульфат-иона в фильтрах определяли методом РФА-ЭД с концентрированием по методу «высушенной капли» [4]. Определение содержания основных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) и микроэлементов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Аналитические процедуры выполнены на базе лабораторного комплекса кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Экспериментальное моделирование состава дренажных вод из вмещающих пород Водораздельной и Кричальской площадей на начальном этапе складирования в отвалы показало, что воды могут быть охарактеризованы как маломинерализованные (σ в среднем 150-400 мкСм/см), слабощелочные и щелочные (pH варьирует от 7,7 до 9,0 ед.), преимущественно сульфатно-гидрокарбонатные (доля гидрокарбонат-иона в среднем 63%, а сульфат-иона – 34% от суммы) натриевые и кальциево-натриевые (доля натрия в среднем 52%, а кальция – 25%) (рис.1а). Отдельные дренажные воды характеризуются повышенной минерализацией (σ 1000-1400 мкСм/см) и сульфатным кальциевым составом, что обусловлено растворением гипсовых включений (рис.1а). Состав дренажных вод из низкосортных руд аналогичен составу вод из вмещающих пород Водораздельной площади.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

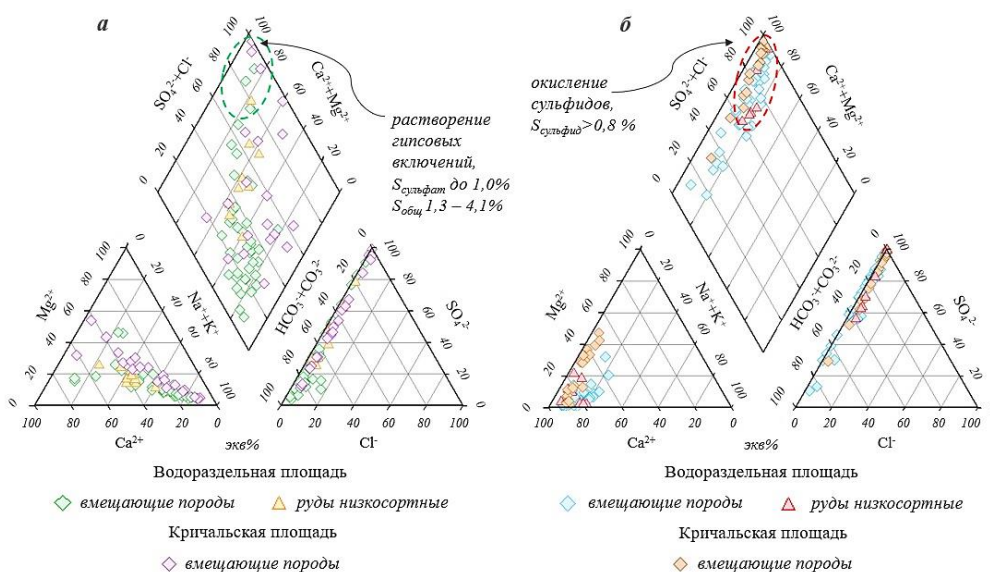


Рис. 1. Макрокомпонентный состав потенциальных дренажных вод для геологических материалов на начальном этапе складирования пород и руд в отвалы (а) и на этапе активного окисления сульфидов (б)

На этапе активного окисления сульфидных минералов происходит трансформация состава дренажных вод. Поскольку большая часть образцов вмещающих пород Водораздельной и Кричальской площадей характеризуется высокой нейтрализующей емкостью, то образованная в ходе окисления сульфидов кислота быстро нейтрализуется минералами матрицы пород. Воды становятся более минерализованными (σ от 200 до 800 мкСм/см), щелочными (рН до 11,2 ед.), сульфатными (доля SO_4^{2-} в среднем 77% от суммы) кальциевыми (доля Ca^{2+} в среднем 79% от суммы). Однако некоторые образцы вмещающих пород и низкосортных руд (10 % образцов Водораздельной площади, 20 % образцов Кричальской площади) обладают высоким потенциалом кислотообразования, поэтому выветривание этих образцов приведет к формированию кислых и слабокислых дренажных вод (рН 2,1 – 5,8 ед.) с высокой минерализацией (σ 2300-3600 мкСм/см) и сульфатным кальциевым или магниево-кальциевым (суммарно 90-95%) составом (рис.1б).

На начальном этапе складирования в отвалы по микроэлементному составу дренажные воды из геологических материалов Водораздельной и Кричальской площадей в целом могут быть классифицированы как слабощелочные и щелочные низкометалльные (рис.2а) (по [6], с изменениями). На стадии активного протекания процессов выветривания большая часть вмещающих пород и руд будут генерировать слабощелочные и щелочные дренажные воды, которые по сумме микроэлементов (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Sb, Zn) могут быть как низкометалльными, так и высокометалльными. Часть геологических материалов (8 образцов) могут продуцировать кислые высокометалльные дренажные воды.

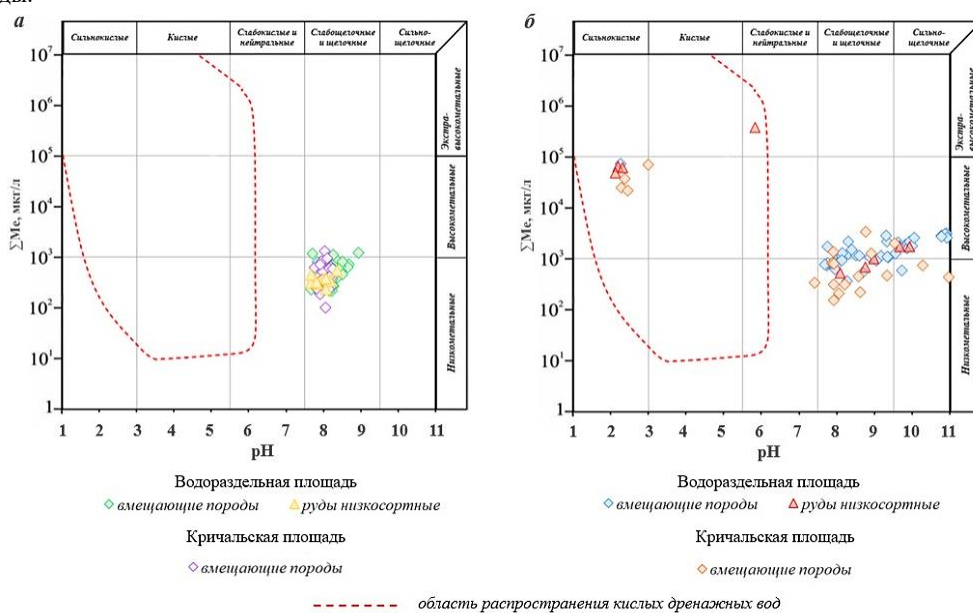


Рис. 2. Классификация дренажных вод для геологических материалов по величине рН и суммарному содержанию микроэлементов (по [6], с изменениями) на начальном этапе складирования пород и руд в отвалы (а) и на этапе активного окисления сульфидов (б)

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Присутствие в низкосортных рудах неокислородопродуцирующих сульфидов, в частности, сфалерита (содержание Zn до 5,4 %), приводит к формированию слабокислых дренажных вод (рН 5,8 ед.) с высоким содержанием рудных элементов (Cd – 6,9 мг/л, Zn – 360 мг/л, Pb – 4,4 мг/л) (рис.2б).

Поскольку дренажные воды на начальном этапе складирования в отвалы и на этапе активного протекания процессов выветривания пород и руд преимущественно слабощелочные и щелочные, возрастает подвижность аниогенных элементов, таких как Al, As, Sb, Mo, содержание которых превышает нормативные значения (по [3]) в $n \cdot 10^4$ раз (рис.3а). Окисление сульфидов геологических материалов, сопровождающееся формированием кислых дренажных вод, приводит к выщелачиванию в раствор как рудных элементов, так и элементов матрицы пород (Al). В таких дренажных водах коэффициенты концентрации микроэлементов относительно ПДК_{рыб-хоз} составляют $n \cdot 10^2$ – $n \cdot 10^3$ раз для Zn, Cu, Fe, Mn, Al (рис.3б). Присутствие сфалерита в породах и рудах Водораздельной площади приводит к выщелачиванию в раствор Cd (К_{пдк} – 177). Для кислых дренажных вод из пород Кричальской площади характерно повышенное содержание As (К_{пдк} – 6), что обусловлено высокомышьяковистым типом минерализации.

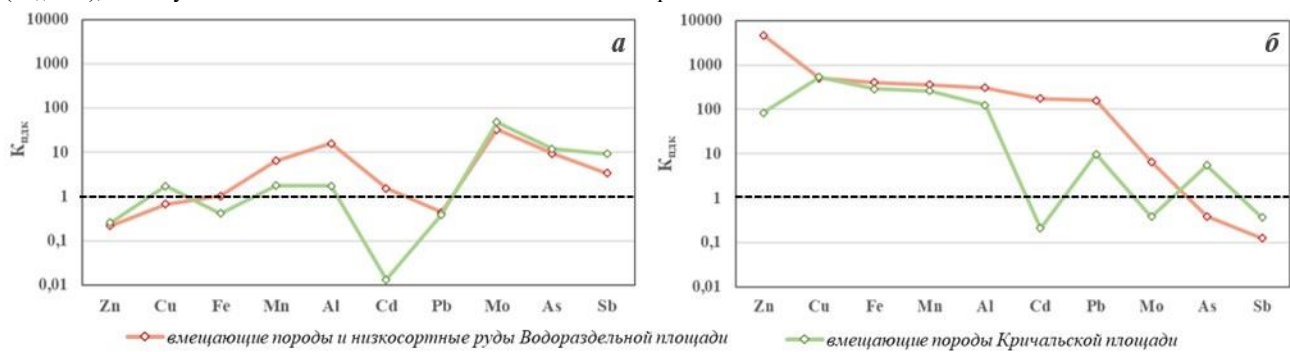


Рис. 3. Коэффициенты концентрации микроэлементов относительно ПДК_{рыб-хоз} (К_{пдк}) в дренажных водах при окислении сульфидов в геологических материалах в условиях развития нейтрального и щелочного дренажа (а) и кислого дренажа (б)

Таким образом, дренажные воды на начальном этапе складирования геологических материалов в отвалы могут быть охарактеризованы как преимущественно слабощелочные и маломинерализованные. Основными катионами будут кальций и натрий (до 80 % от суммы катионов), а анионами – сульфат-ион (30 % от суммы анионов) и гидрокарбонат-ион (60 % от суммы анионов). В целом по содержанию микроэлементов воды низкометалльные, однако возможно превышение ПДК для ряда элементов в 10-100 раз (Al, As, Mo, Sb) из-за проявления щелочного дренажа.

Активное окисление сульфидных минералов вмещающих пород и руд может привести к формированию кислых дренажных вод (рН 2,2-3,0 ед.) с высокой минерализацией (σ около 3000 мкСм/см) и сульфатным магниево-кальциевым (до 95 % от суммы катионов) составом. По содержанию микроэлементов такие дренажные воды могут быть классифицированы как высокометалльные, со сверхнормативным содержанием Zn, Pb, Fe, Cd. Однако большая часть исследуемых геологических материалов проявляет высокую нейтрализующую емкость в экстремальных окислительных условиях, что способствует образованию щелочных дренажных вод со сверхнормативным содержанием элементов, подвижных в данных условиях.

Литература

1. Золото-серебряная минерализация Олойской зоны и её промышленные перспективы / Ю.Н. Николаев, И.А. Калько, И.А. Бакшеев, А.В. Аплеталин, Е.А. Власов, Ю.Н. Хабибуллина, Г.Т. Джеджея, В.Ю. Прокофьев, П.Л.Тихомиров // Отечественная геология. – 2020. – №1. – С.45-58.
2. Золото-теллуридная минерализация Западной Чукотки: минералогия, геохимия и условия образования / Ю.Н. Николаев, В.Ю. Прокофьев, А.В. Аплеталин, Е.А. Власов, И.А. Бакшеев, И.А. Калько, Я.С. Комарова // Геология рудных месторождений. – 2013. – Т. 55. – №2. – С. 114-144.
3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]: приказ Минсельхоза РФ от 13.12.2016 № 552 (ред. от 10.03.2020). – Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
4. Рентгенофлуоресцентный анализ сульфат-иона в водных растворах по методу высушенной капли с использованием портативного спектрометра / Т. Н. Лубкова, О. А. Липатникова, О. Р. Филатова, И. В. Балыкова // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – № 2. – С. 59-67.
5. EPA Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). – 1994. – 30 p.
6. Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H., Mosier E.L. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types; in Filipek L.H. and Plumlee G.S., (eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B. Case Studies and Research Topics: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology. – 1999. – v. 6B. –Pp. 373–432
7. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust. In: Rudnick, R.L., Ed., Treatise on Geochemistry, Elsevier, Amsterdam. – 2003. – Pp.1-64.
8. Stewart W.A., Miller S.D., Smart R.S. Advances in acid rock drainage (ARD) characterisation of mine wastes // Journal of the American Society of Mining and Reclamation. – 2006. – Pp. 2098-2119.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД КИРГИЗКОЙ ЧАСТИ ТЯНЬ-ШАНЯ

Харитоновна Н.А.^{1,3}, Барановская Е.И.¹, Челноков Г.А.², Брагин И.В.³, Корзун А.В.¹

¹ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

²Геологический институт РАН;

³Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

В работе представлены результаты исследования химического и изотопного состава природных вод центральной части горно-складчатой системы Тянь-Шань, в границах республики Киргизия. На территории горно-складчатого сооружения Тянь-Шаня существует разветвленная речная сеть, а подземные и поверхностные воды тесно взаимодействуют. Основным источником водных ресурсов региона являются осадки, выпадающие на водосборной площади. На количество подземных вод значительно влияет лесистость горных склонов, состояние ледниковых и лесных экосистем. Ледники Тянь-Шаня для многих рек служат основным источником питания.

Основной целью данной работы являлось изучение химического состава и изотопных характеристик ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) в природных водах Киргизской части Тянь-Шаня, а также выявление условий их питания.

В основу работы были положены гидрохимические и изотопные данные, полученные во время полевых работ 2019 и 2022 годов. Были изучены поверхностные водотоки (10 проб), озеро Иссык-Куль (2 пробы), подземные воды (30 проб). Точки опробования приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

Нестабильные параметры (рН, Eh, $\text{O}_{2\text{раств.}}$, электропроводность, минерализация, температура и содержание HCO_3^-) измерялись в полевых условиях, непосредственно на месте отбора воды. Макрокомпонентный состав определялся методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU). Концентрации микрокомпонентов установлены методом ICP-MS на приборе Agilent 7700 в ДВГИ ДВО РАН. Определение стабильных изотопов проводилось там же. Для сравнительных оценок использовано соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ относительно водного стандарта SMOW.

Изучаемая территория характеризуется весьма сложным геологическим строением: здесь обнаружены метаморфические, вулканогенные и осадочные образования от древних (архейских) до современных (кайнозойских) возрастов. Повсеместно распространены интрузивные толщи разнообразного состава, встречаются ультраосновные, основные, кислые и ультракислые породы. Интрузии слагают около 20 % площади Киргизии и имеют широкий возрастной диапазон – от раннего протерозоя до кайнозоя включительно.

Характерной чертой геологического разреза Киргизской части Тянь-Шаня является двухэтажность: нижний этаж образован сильно дислоцированными породами домезозоя, а верхний – недислоцированными породами мезокайнозоя [2]. Домезозойские образования, представленные широким спектром пород различного состава и генезиса, формируют фундамент впадин и хребты Тянь-Шаня, а мезокайнозойские отложения заполняют впадины. Распространение термоминеральных вод региона ассоциирует с неогеновыми накоплениями в межгорных впадинах.

Для данной территории характерна тектоническая зональность: выделяют складчатые системы каледонид Северного Тянь-Шаня, герцинид Южного Тянь-Шаня и складчатую систему Среднего Тянь-Шаня. Границы между этими системами проходят по краевым разломам глубокого заложения и длительного существования [2].

На изучаемой территории выделяют два межгорных артезианских бассейна: Восточно-Чуйский (ВЧАБ) и Иссык-Кульский (ИАБ), которые сложены мезо-кайнозойскими континентальными осадочными породами типа моласс мощностью до 5000 м. Иссык-Кульский артезианский бассейн представляет собой наложенную эпигерцинскую (мезо-кайнозойскую) межгорную депрессию, развитую в пределах Северо-Тяньшаньской каледонской складчатой системы. Осадочные чехлы мезо-кайнозойского возраста ВЧАБ и ИАБ представлены двумя структурными комплексами – платформенным и орогенным [1].

Для Восточно-Чуйского артезианского бассейна характерна ярко выраженная асимметрия представляющей его мегасинклинали, проявляющаяся в максимальном погружении фундамента бассейна вдоль его южного борта. При этом современный региональный базис разгрузки подземных вод ВЧАБ приурочен к северному борту бассейна (долина реки Чу) и не совпадает с центральной тектонической зоной бассейна, трассируемой максимальным прогибом фундамента [1].

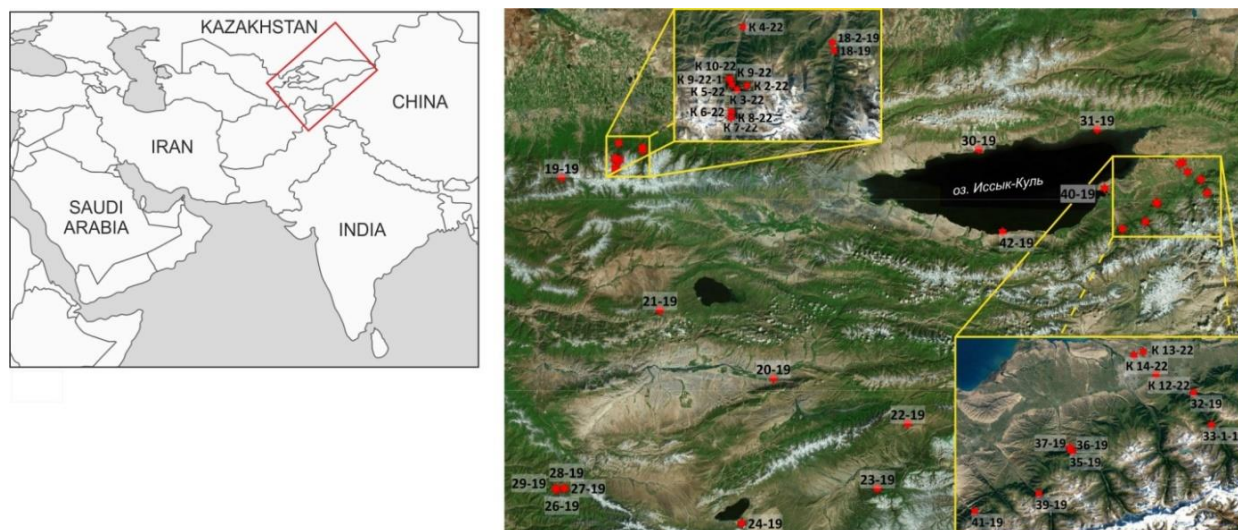


Рис. 1. Обзорная карта района исследований с расположением точек опробования

**СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ**

Таблица 1

Содержание стабильных изотопов кислорода и водорода в исследованных пробах

| Номер пробы | Долгота | Широта | Тип водоупункта | Название | Абс. отм. | t воды | $\delta^{18}\text{O}$, ‰ | δD , ‰ |
|-------------|---------|--------|-----------------|--------------------|-----------|--------|---------------------------|----------------------|
| 42-1-19 | 77,165 | 42,167 | озеро | Иссык-куль | 1603 | - | -0,5 | -16 |
| 22-2-19 | 76,511 | 41,116 | река | Б/н | 3308 | - | -16,1 | -118 |
| 25-1-19 | 74,682 | 40,456 | река | Б/н | 3157 | 10 | -13 | -90 |
| 27-19-R | 74,118 | 40,761 | река | Б/н | 2367 | 18 | -13,4 | -90 |
| 32-1-19 | 78,554 | 42,453 | река | Б/н | 1967 | 9,4 | -11,8 | -76 |
| 39-1-19 | 78,148 | 42,235 | река | Б/н | 2257 | - | -11 | -66 |
| 8-22 | 74,482 | 42,511 | река | Б/н | 2580 | 6,8 | -11 | -76 |
| 9-22 | 74,477 | 42,571 | река | Б/н | 2150 | 6,9 | -9,8 | -64,7 |
| 10-22 | 74,476 | 42,57 | река | Б/н | 2177 | 10 | -9,2 | -61,4 |
| 18-19 | 74,664 | 42,614 | ист. | Б/н | 1700 | 51,5 | -12 | -84 |
| 19-19 | 74,097 | 42,464 | ист. | Аксу белоречка | 2471 | 14,1 | -12,8 | -86 |
| 20-19 | 75,574 | 41,364 | ист. | Достык | 1811 | 17,4 | -12,7 | -90 |
| 21-2-19 | 74,782 | 41,739 | ист. | Б/н | 2994 | 6 | -11,1 | -78 |
| 22-19 | 76,510 | 41,116 | ист. | Арашан Бешбельчир | 3298 | 16,1 | -15,3 | -109 |
| 23-19 | 76,299 | 40,761 | ист. | Кольсу | 3361 | 7,1 | -12,4 | -87 |
| 24-19 | 75,352 | 40,570 | ист. | Чатыркуль | 3527 | 4,9 | -11,6 | -78 |
| 25-19 | 74,682 | 40,456 | ист. | Нарзан | 3157 | 7 | -11,1 | -104 |
| 26-19 | 74,062 | 40,754 | ист. | Кара-Шоро | 2227 | 12,1 | -14,1 | -98 |
| 27-19 | 74,117 | 40,761 | скв. | Б/н | 2367 | 12,5 | -12,8 | -93 |
| 28-19 | 74,057 | 40,760 | ист. | Шор-булак | 2223 | 13 | -14,7 | -98 |
| 29-19 | 74,056 | 40,760 | ист. | Карабулак2 | 2213 | 13,2 | -14 | -94 |
| 30-19 | 77,005 | 42,617 | ист. | Кара ой | 1616 | 16,7 | -15,7 | -78 |
| 31-19 | 77,832 | 42,727 | ист. | Кремет су | 1617 | 40,5 | -12,6 | -90 |
| 32-19 | 78,554 | 42,453 | ист. | Ак-Су | 1967 | 42,9 | -13,7 | -95 |
| 33-2-19 | 78,598 | 42,379 | ист. | Алтан Арашан, сред | 2501 | 30,9 | -12,7 | -89 |
| 34-19 | 78,612 | 42,372 | ист. | Алтан Арашан, верх | 2549 | 40 | -12,4 | -88 |
| 5-22 | 78,482 | 42,552 | ист. | Б/н | 2362 | 10,3 | -10,3 | -73,2 |
| 7-22 | 78,413 | 42,513 | ист. | Б/н | 2580 | 4,5 | -10,3 | -74,2 |
| 13-22 | 78,419 | 42,535 | ист. | Б/н | 2120 | 10,4 | -11,5 | -82,3 |
| 35-19 | 78,252 | 42,320 | скв. | Джеты Огуз | 2198 | 15,4 | -13,4 | -90 |
| 36-19 | 78,247 | 42,323 | скв. | Джеты-Огуз | 2178 | 20,7 | -13,6 | -96 |
| 37-19 | 78,245 | 42,326 | скв. | Джеты Огуз | 2062 | 40,6 | -14 | -82 |
| 38-19 | 78,244 | 42,327 | скв. | Джеты Огуз | 2057 | 36,8 | -12,3 | -83 |
| 39-19 | 78,168 | 42,222 | скв. | Джилы Су | 2334 | 37,4 | -12 | -80 |
| 40-19 | 77,883 | 42,404 | скв. | Б/н | 1619 | 38,3 | -11,7 | -75 |
| 41-19 | 78,008 | 42,182 | скв. | Джукуджулу су | 2148 | 38 | -11,9 | -82 |
| 42-19 | 77,172 | 42,165 | скв. | Каджи-Сай | 1643 | 50 | -9,3 | -80 |

Примечание: Б/н – без названия

В Иссык-Кульском бассейне современная зона конечной разгрузки подземных вод артезианского бассейна совпадает с его центральной тектонической зоной, соответствующей максимальному прогибу до мезо-кайнозойского фундамента. Специфической чертой ИАБ является то, что региональным базисом разгрузки подземных вод служит уровень озера Иссык-Куль.

ИАБ является гидравлически закрытой гидрогеологической системой. Краевая часть осадочного чехла ИАБ, представленная зоной адыров, широко развита и разнообразно тектонически деформирована. Наряду с блоками осадочного чехла, имеющими падение пластов преимущественно в сторону гидрогеологического массива, существуют и значительные по площади блоки, в пределах которых пласты мезо-кайнозойских отложений моноклинально падают к тектоническому центру депрессии ИАБ и имеют обширные обнаженные выходы на поверхность головных частей. Отличительной чертой ИАБ также является наличие внутридепрессийных неотектонических структур, выраженных в рельефе.

По температурному режиму исследованные воды были разделены на три группы (табл. 1): очень холодные (до 10 °С), холодные (10-20 °С) и термальные с температурой более 25 °С.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

К первой группе преимущественно относятся высокогорные поверхностные водотоки и родники, а ко второй и третьей – подземные воды различного химического состава. По показателю рН все воды умеренно-щелочные (6.7 – 9.4). Окислительно-восстановительный потенциал зависит от типа воды: поверхностные водотоки демонстрируют положительные значения Eh (100-220 mV), а многие подземные минеральные источники имеют сильно восстановительную обстановку с Eh до -260 mV (источник Джилы-Су, проба 39-19).

Минерализация вод варьирует в зависимости от их типа: горные реки и родники низкоминерализованные (до 150 мг/л), в то время как минеральные источники более минерализованные, преимущественно в диапазоне значений 1-5 г/л. Иногда как в высокотемпературных подземных водах месторождения Джеты-Огуз минерализация достигает 15 г/л.

По химическому составу высокогорные поверхностные водотоки и источники сходны и принадлежат к гидрокарбонатным кальциевым водам (рис. 2 А, Б). Состав подземных источников варьирует значительно (рис.2А) и сильно зависит от места их локализации, а также температуры и типа водовмещающих толщ. В холодных подземных водах преобладают катионы кальция и натрия, а среди анионов гидрокарбонат, редко хлорид. На рисунке 2С представлен гидрохимический состав источника Арашан.

Среди термальных источников преобладает катион натрия, далее следует кальций, среди анионов превалирует хлор при подчиненном количестве гидрокарбоната и сульфата (рис. 2Д). Высокогорные воды характеризуются низкими содержаниями микрокомпонентов, в то время как подземные (а особенно термальные) содержат повышенные содержания лития, стронция, рубидия и цезия.

Содержание бора практически всех водах первой группы очень низкое и не превышает 20 мкг/л, в то время как среди источников третьей группы выделяется воды с очень высокими концентрациями элемента. Например, термальные воды месторождения Джеты Огуз содержат до 10 мг/л бора. Повышены значения бора (диапазон вариативности 3,6 – 8 мг/л), и в источниках Арашан Бебельчир (проба 22-19), Нарзан (проба 25-19), Кара-Ой (проба 30-19) и Каджисай (проба 42-19).

В источнике Чатыркуль (проба 24-19) выявлены высокие концентрации марганца (до 5 мг/л) и железа (до 32 мг/л), а в источнике Кара-Шоро (проба 26-19) только железа (более 10 мг/л).

Азотные термальные воды обогащены фтором, его концентрации могут достигать 20 мг/л (ист.Каджи-Сай), в то время как в углекислых водах и в водах без специфических компонентов содержание фтора не превышает 0,5 мг/л.

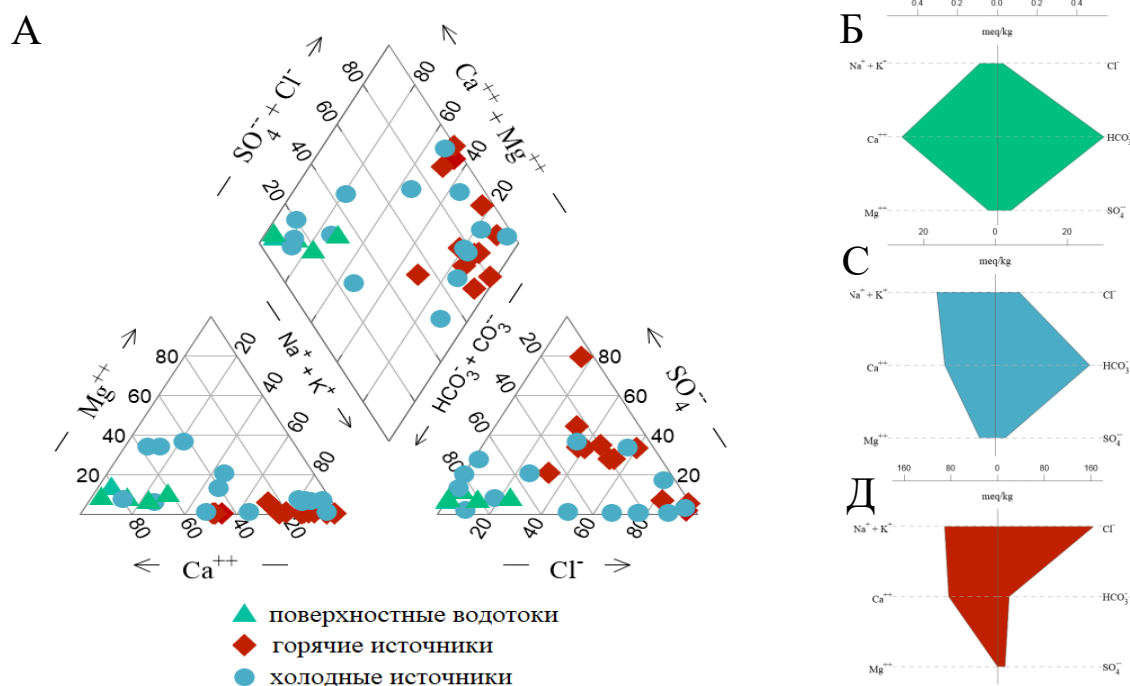


Рис. 2. Химический состав исследованных вод: А – диаграмма Пайпера для всех опробованных водоупунктов; Б – Стифф-диаграмма высокогорных рек, С – Стифф-диаграмма холодных подземных вод, Д – Стифф – диаграмма для термальных вод

Стабильные изотопы кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и водорода (δD) демонстрируют значительный разброс значений: наиболее низкие значения (от -15,7 до -11,1 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и -109 до -78 ‰ для δD) имеют прохладные подземные воды. Высокогорные реки и источники содержат более тяжелые изотопы. Наиболее высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD (-0,5 и -16 ‰, соответственно) выявлены в водах озера Исск-Куль. Одним из диагностических признаков происхождения природных вод является соотношение $\delta\text{2H} - \delta^{18}\text{O}$, которое для метеорных вод описывается уравнением Г. Крейга [3]: $\delta\text{2H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ (рис. 3).

В целом, все изученные воды, за исключением нескольких точек, ложатся близко к линии глобальных метеорных вод, что подтверждает их атмосферный генезис. Смещение холодных источников в сторону отрицательных значений отражает большую высоту зоны их питания. Кислородные сдвиги вправо и влево указывают на неравновесное изотопное

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

фракционирование в системе вода–порода-газ. Сдвиг вправо обычно характерен для изотопного обмена между кислородсодержащими фракциями водовмещающих толщ и пород, а сдвиг влево для обмена кислородом между углекислым газом и водой. В связи с этим, неясна причина сдвига вправо в холодном источнике Нарзан (скв.25-19, t – около 7°C), и сдвига влево термальных вод из скважины месторождения Джеты-Огуз (проба 37-19, t – $40,6^{\circ}\text{C}$). Воды озера Иссык-Куль лежат на линии испарения, что характерно для озерных вод данной климатической зоны.

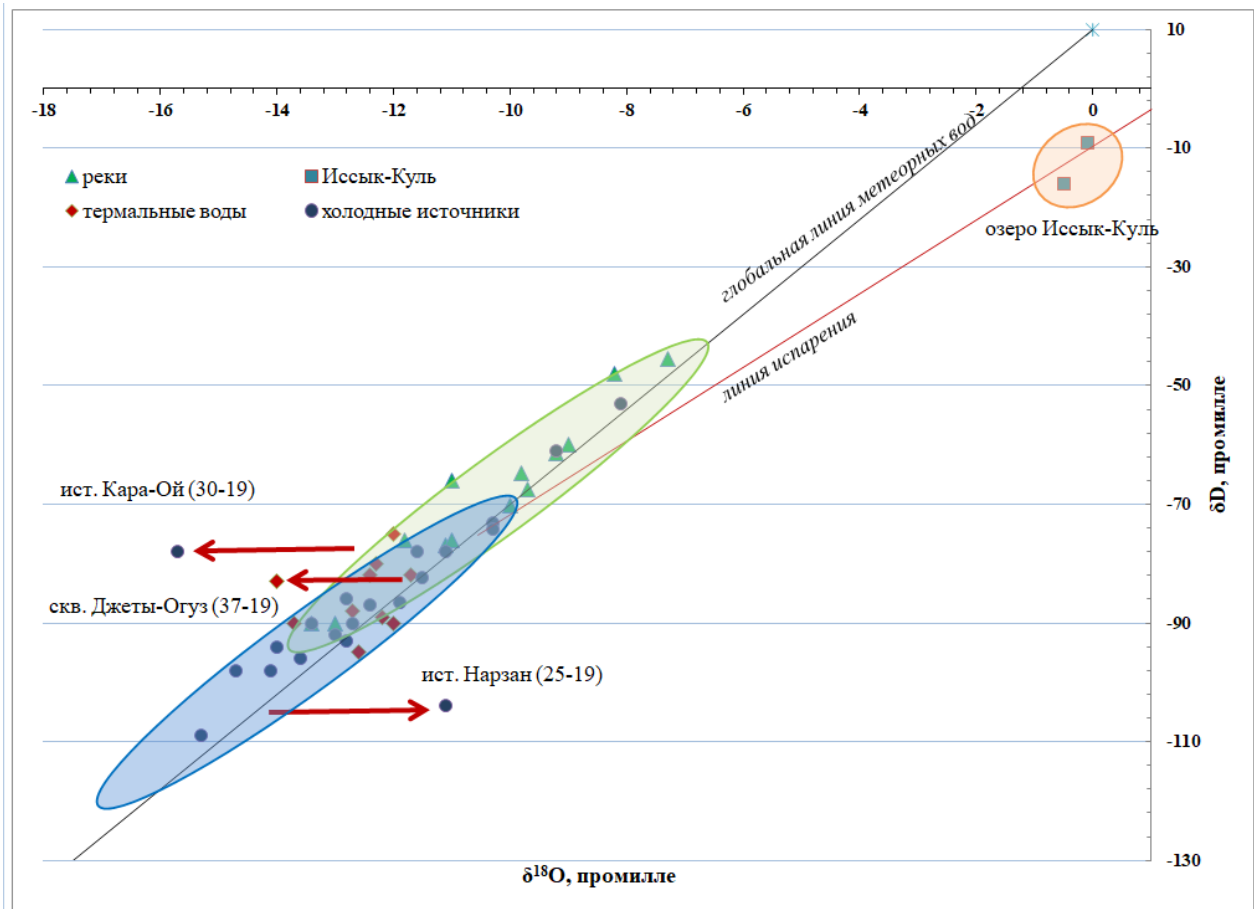


Рис. 3. Распределение стабильных изотопов водорода и кислорода в природных водах Киргизской части Тянь-Шаня

Для рек наблюдается отчетливая высотная зависимость между δD и точкой опробования, однако для подземных вод данная корреляция менее характерна. Чем горячее воды, тем слабее корреляция, что свидетельствует, о значительном фракционировании изотопного состава природных вод при взаимодействии с водовмещающими толщами. Высотная зональность по $\delta^{18}\text{O}$ не проявлена, если рассматривать все изученные воды комплексно, однако для рек она достаточно хорошо выражена.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что все изученные воды по изотопному составу располагаются близко к ГЛМВ и имеют исходно атмосферное происхождение. При этом область питания холодных подземных источников лежит гипсометрически выше, чем область питания термальных вод и обследованных рек. Исключением, возможно, являются воды источников Нарзан и Кара-Ой, а месторождения Джеты-Огуз. Вероятным источником солевой части вод являются водовмещающие толщи, поэтому воды, формирующиеся в осадочном чехле, являются более минерализованными и содержат значительное количество бора.

Исследование выполнено при поддержке проекта РНФ 23-27-00119 «Генезис и условия циркуляции термальных вод кристаллических массивов горноскладчатых областей».

Литература

1. Мандычев А.Н. Особенности гидрогеодинамики глубоких горизонтов артезианских бассейнов областей неотектонической активизации (на примере Восточно-Чуйского и Иссык-Кульского артезианских бассейнов). Автореферат диссертации. Бишкек, 1994.
2. Матынченков В.Е., Иманкулов Б.И. Минеральные воды Киргизии. Издательство Илим. Фрунзе. 1987. 250 с.
3. Craig H. Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen – 18 in natural waters // Science. – 1961. – V. 133, № 3466. – P. 1833-1834.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНЫХ
РАЙОНОВ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Черных А.В.^{1,2}, Новиков Д.А.^{1,2}, Хвощевская А.А.³, Максимова А.А.^{1,2}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Крымский полуостров, в частности его юго-западная часть, обладает большим туристическо-рекреационным потенциалом. Одним из важнейших ресурсов для его успешного развития являются природные воды, используемые в целях как централизованного (водозаборы подземных вод, водохранилища), так и децентрализованного питьевого водоснабжения (реки, озера, родники, колодцы и пр.). Для их полноценного и безопасного использования важно иметь полное и актуальное представление, основанное на современных методах опробования, об их составе, особенно о микрокомпонентном, так как высокие концентрации элементов, входящих в первый и второй классы опасности, несут большой вред здоровью живых организмов. Коллективом авторов на протяжении долгого времени ведется работа по изучению гидрогеологических особенностей региона, а также мониторинг состояния природных вод [1-8].

В результате полевых сезонов последних 5 лет (2018-2022гг.) в пределах изучаемой территории было отобрано 84 пробы природных вод (27 проб поверхностных вод, 47 проб вод источников, родников и колодцев и 10 проб подземных вод водозаборных скважин) из 55 объектов (рис. 1). На месте отбора проб проводилось определение pH, Eh, температуры, содержания растворенного O₂ и HCO₃⁻ на приборной базе мультипараметрового измерителя pH/ОВП/проводимости Hanna HI98195 и оксиметра Hanna HI98198. Лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводилось в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета. Расчет гидрогеохимического фона (средняя из наиболее часто встречающихся концентраций того или иного компонента в подземных водах) проводился в программном комплексе Statistica 8.0 (StatSoft. Inc.) используя функции Descriptive Statistics с расчетами средних, медианных, минимальных и максимальных значений с учетом стандартного отклонения. Оценка природных вод для целей питьевого и хозяйственно-бытового назначения выполнена на основе сравнительного анализа с действующими нормативными документами (СанПиН, ГОСТ, ГН и WHO) [9-12].

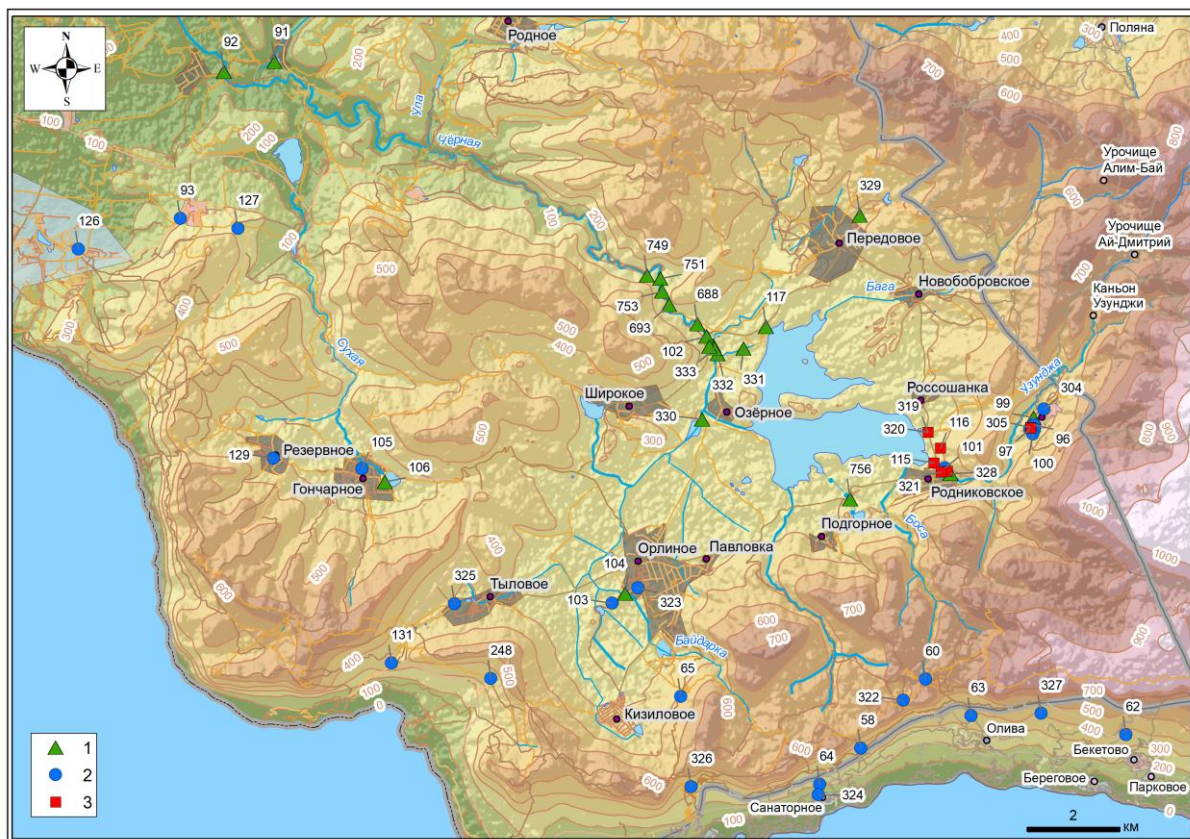


Рис. 1. Карта-схема фактического материала
Воды: 1 – поверхностные (речные, озерные); 2 – родников, колодцев; 3 – водозаборных скважин

В группе подземных вод, скважины Родниковского водозабора представлены HCO₃ Ca составом, с величиной общей минерализации 359–606 мг/дм³, содержанием Si –1,42 – 3,03 мг/дм³ (рис. 2). Геохимические параметры среды отвечают окислительной обстановке с Eh +118,7 – +180,5 мВ, нейтральным pH 7,4 и O₂раств. 8,03–8,51 мг/дм³ [1]. Воды

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

скважин в селе Колхозное сильно отличаются по своему геохимическому облику, по химическому составу они гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые и сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые с величиной минерализации от 1228,5 до 2083,4 мг/дм³. Значения водородного показателя изменяются в пределах 7,7–7,9, геохимические параметры среды варьируют от восстановительных до окислительных -34,5 до +57,6 мВ, содержание кремния 4,54–6,02 мг/дм³, O_{2раств.} 1,19–2,94 мг/дм³. Существенные различия в химическом составе подземных вод изучаемых объектов определяются во втором случае небольшой глубиной скважин и высоким уровнем антропогенной нагрузки на водоносный горизонт.

Вторая группа (родники и колодцы) является наиболее разнообразной по химическому составу. Установлено наличие восьми химических типов от SO₄-HCO₃-Cl Ca-Mg до Cl-HCO₃ Ca, при доминировании HCO₃ Ca типа (рис. 2). Величина общей минерализации изменяется в широком диапазоне – от 253,0 до 1268,8 мг/дм³, наибольшие значения установлены в колодцах храма Воскресения Христова (1040,0 мг/дм³) и села Колхозное (> 700 мг/дм³). Геохимические параметры среды отвечают переходной и окислительной обстановке с Eh от +5,8 до +209,3 мВ, нейтральным и слабощелочным pH (7,0–8,4), содержания кремния и O_{2раств.} варьируют в пределах 0,3–8,8 и 2,22–17,65 мг/дм³ соответственно.

В третьей группе (воды рек, озер, водохранилищ) доминируют гидрокарбонатные кальциевые воды, гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый тип вод установлен в озере села Гончарное (рис. 2). Величина общей минерализации варьирует в небольших пределах 207–528 мг/дм³, наибольшие значения установлены в озере села Черноречье (528 мг/дм³) и в реке Байдарка (407 мг/дм³). Геохимические параметры среды отвечают окислительной обстановке с Eh от +73,0 до +225,6 мВ, слабощелочным и щелочным pH (7,5–8,9) и O_{2раств.} 3,39–12,55 мг/дм³.

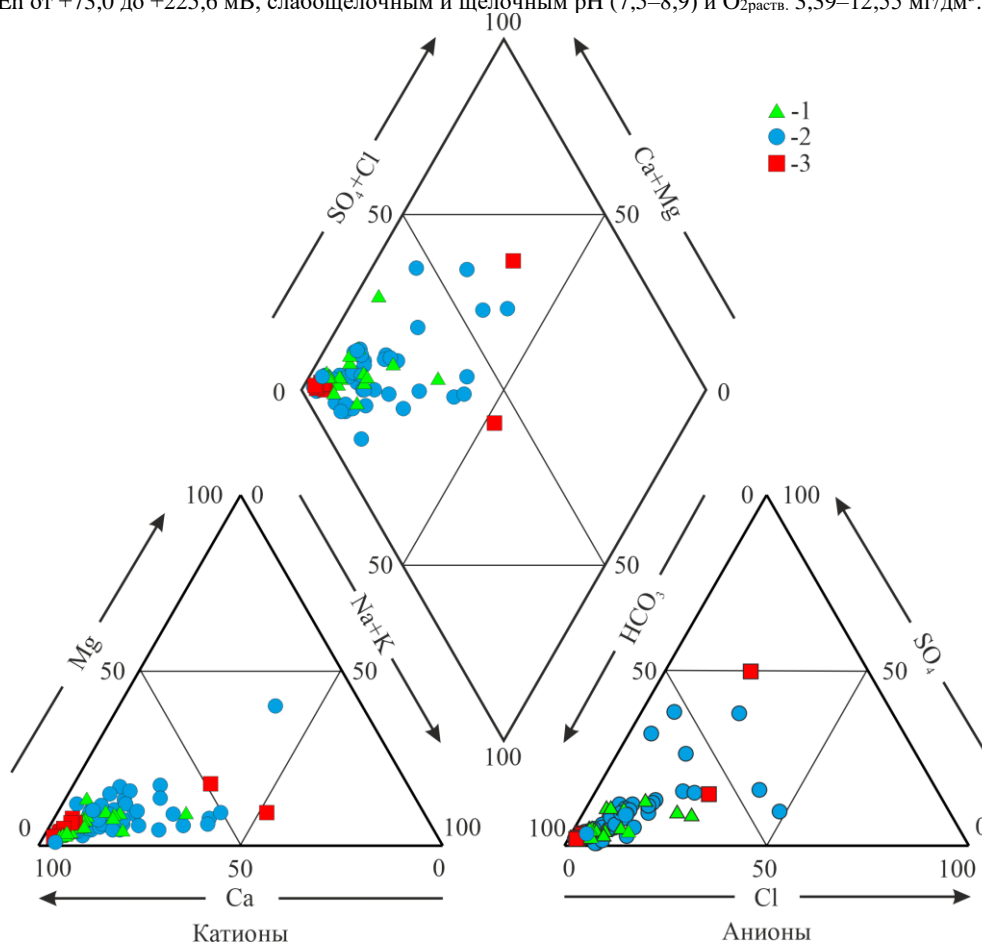


Рис. 2. Диаграмма Пайпера химического состава природных вод юго-запада Крымского полуострова
Усл. обозначения см. на рисунке 1

Распределение фоновых и средних содержаний микрокомпонентов (от лития до урана) в изученных водах показаны на рисунке 3. Установлено, что во всех водах среди средних содержаний химических элементов наибольшие концентрации имеют кремний, железо, стронций, марганец, йод, бром, алюминий, барий, фосфор и бор. В поверхностных водах установлены большие средние содержания марганца, что связано с проявлениями марганцевых руд в Байдарской долине. В остальном характер распределения схож у всех трех групп – содержания микрокомпонентов закономерно убывают от кремния до осмия. Фоновые содержания микрокомпонентов для трех групп носят такой же закономерный характер, так, например, ряд распределения фоновых концентраций микрокомпонентов в водах родников и колодцев имеет следующий вид (мг/дм³): Si (4,59) > Sr (0,38) > Fe (0,14) > Br (0,07) > B (0,04) > Ba (0,03) > P (0,019) > I (0,016) > Zn (0,010) > Li (0,007) > Al (0,005) > Mn (0,0020) > Cr (0,0015) > Cu (0,0011) > Ti (6,93·10⁻⁴) > Ni (6,03·10⁻⁴) > Rb (5,62·10⁻⁴) > U (5,10·10⁻⁴) > Se (5,00·10⁻⁴) > As (4,08·10⁻⁴) > Sc (3,89·10⁻⁴) > Mo (3,18·10⁻⁴) > V (2,80·10⁻⁴) > Sb (1,31·10⁻⁴) > Co (1,20·10⁻⁴) > Pb (1,08·10⁻⁴) > Y (3,13·10⁻⁵) > Hg (2,80·10⁻⁵) > Zr (2,50·10⁻⁵) > Sn (2,18·10⁻⁵) > Be (1,77·10⁻⁵) > Te (1,76·10⁻⁵) > Cd (1,29·10⁻⁵) > W (9,99·10⁻⁶) > Ga

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

$(8,75 \cdot 10^{-6}) > \text{Rh} (8,58 \cdot 10^{-6}) > \text{Ge} (7,80 \cdot 10^{-6}) > \text{Ag} (7,49 \cdot 10^{-6}) > \text{Th} (6,39 \cdot 10^{-6}) > \text{Cs} (4,51 \cdot 10^{-6}) > \text{Nb} (4,31 \cdot 10^{-6}) > \text{Au} (3,99 \cdot 10^{-6}) > \text{Tl} (3,02 \cdot 10^{-6}) > \text{Re} (2,86 \cdot 10^{-6}) > \text{Ru} (2,58 \cdot 10^{-6}) > \text{Bi} (2,57 \cdot 10^{-6}) > \text{Pd} (2,40 \cdot 10^{-6}) > \text{Hf} (1,89 \cdot 10^{-6}) > \text{Ta} (1,79 \cdot 10^{-6}) > \text{Pt} (1,58 \cdot 10^{-6}) > \text{In} (1,09 \cdot 10^{-6}) > \text{Ir} (8,36 \cdot 10^{-7}) > \text{Os} (7,33 \cdot 10^{-7})$.

Установлено, что среди веществ первого класса опасности гидрогеохимические аномалии в подземных водах установлены в водозаборных скважинах в села Колхозное. Воды Родниковского водозабора имеют незначительные аномалии по Al, Ti, V и др. В водах родников и колодцев в большом количестве случаев установлены аномалии по В, Al, Sr, As, Ti, V и другим элементам. Среди поверхностных вод четко выделяется аномалия по марганцу в реке Черная, Байдарка и Календа, находящихся в Байдарской долине, что связано с проявлением марганцевых руд [13].

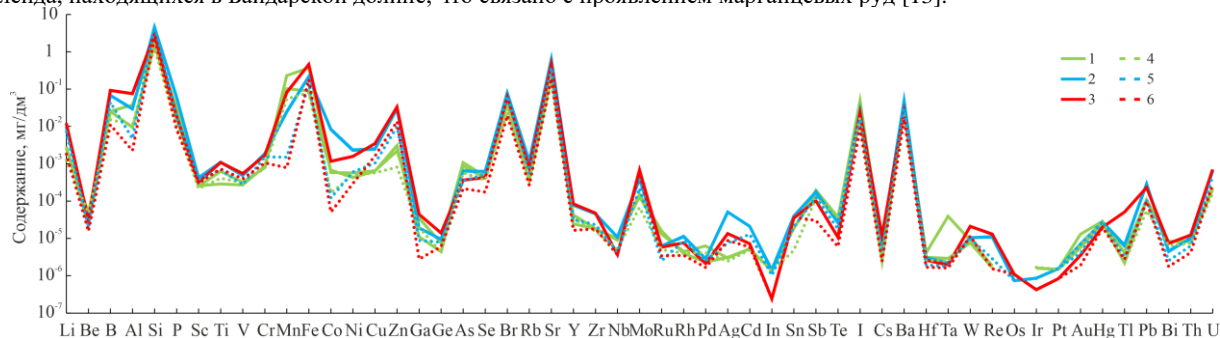


Рис. 3. Диаграмма Шоллера микрокомпонентного состава природных вод юго-запада Крымского полуострова
Усл. обозначения см. на рисунке 1. Сплошными линиями указаны средние концентрации, штриховой – гидрогеохимический фон

В остальном характер аномалий имеет сходство с водами родников и колодцев. Ни по одному химическому элементу, за исключением таллия, не установлено превышения ПДК (рис. 4). Более подробно поведение и характеристики распространения тяжелых металлов и веществ первого класса опасности в пределах региона исследования рассмотрены в статье [1]. В этих материалах учтены результаты гидрогеохимического опробования и химико-аналитических работ по итогам полевого сезона 2022 года.

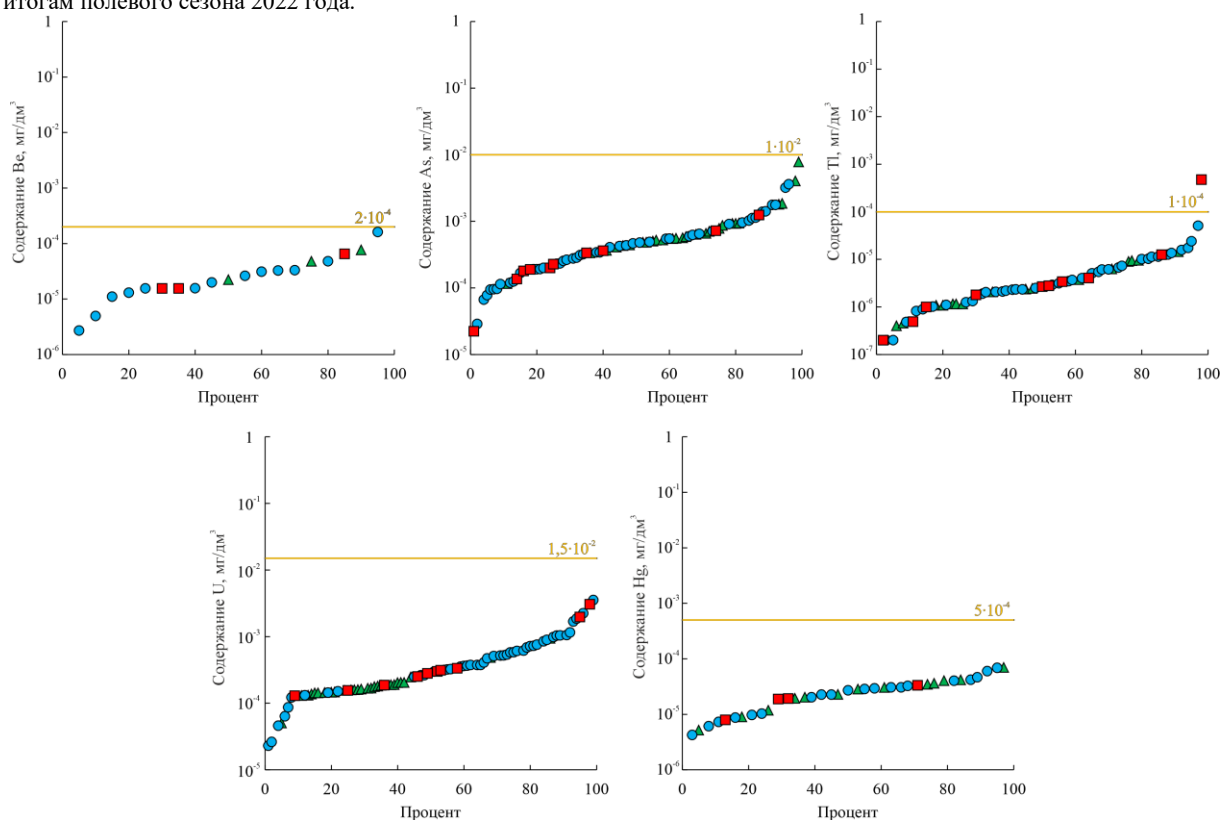


Рис. 4. Кумулятивные кривые для веществ первого класса опасности в природных водах юго-запада Крымского полуострова
Усл. обозначения см. на рисунке 1. Оранжевыми линиями указаны ПДК веществ по [10]

Среди природных вод четко выделяются пробы, отобранные в селе Колхозное. Здесь установлено превышение ПДК 10 элементов: в колодцах для питьевого водоснабжения кемпинга обнаружено превышение ПДК Li, Mn и Co, в колодце для душа – Вг, в скважинах – сульфатов, Mg, Li, В, Al, Mn, Fe, Вг и Тl. Превышения предельно допустимых концентраций Mn установлены во всех реках Байдарской долины, о чем было сказано выше, а также в родниках

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Кильсе-Бурунум и Чертова лестница, колодцах поселка городского типа (пгт) Санаторное. Превышения ПДК железа выявлены в этом же поселке городского типа, реках Байдарка и Календа в Байдарской долине и в источнике Странный, где также установлено превышение ПДК йода. В пробе воды, отобранной в колодце возле храма Воскресения Христова, превышают ПДК литий, железо и бром. В водах родника Святого Предтечи в селе Оборонное превышает ПДК никель. В отобранных пробах водозабора Родниковский в скважине 5775 в 2018 году выявлено превышение ПДК по железу, но в течение последующих наблюдений превышений не установлено (рис. 5).

Резюмируя вышесказанное, следует отметить, что засуха конца 2010-х годов в пределах Крымского полуострова стала основной причиной роста концентраций практически всех микрокомпонентов с 2018 по 2020 гг. В настоящее время большинство негативных процессов связаны с неконтролируемой деятельностью человека. Несоблюдение природоохранного законодательства и стихийная застройка в пределах особо охраняемых природных территорий, к которым относится Байдарская долина, неминуемо ведет к деградации качественных характеристик природных вод и катастрофическим последствиям для централизованного водоснабжения города Севастополя за счет Чернореченского водохранилища.

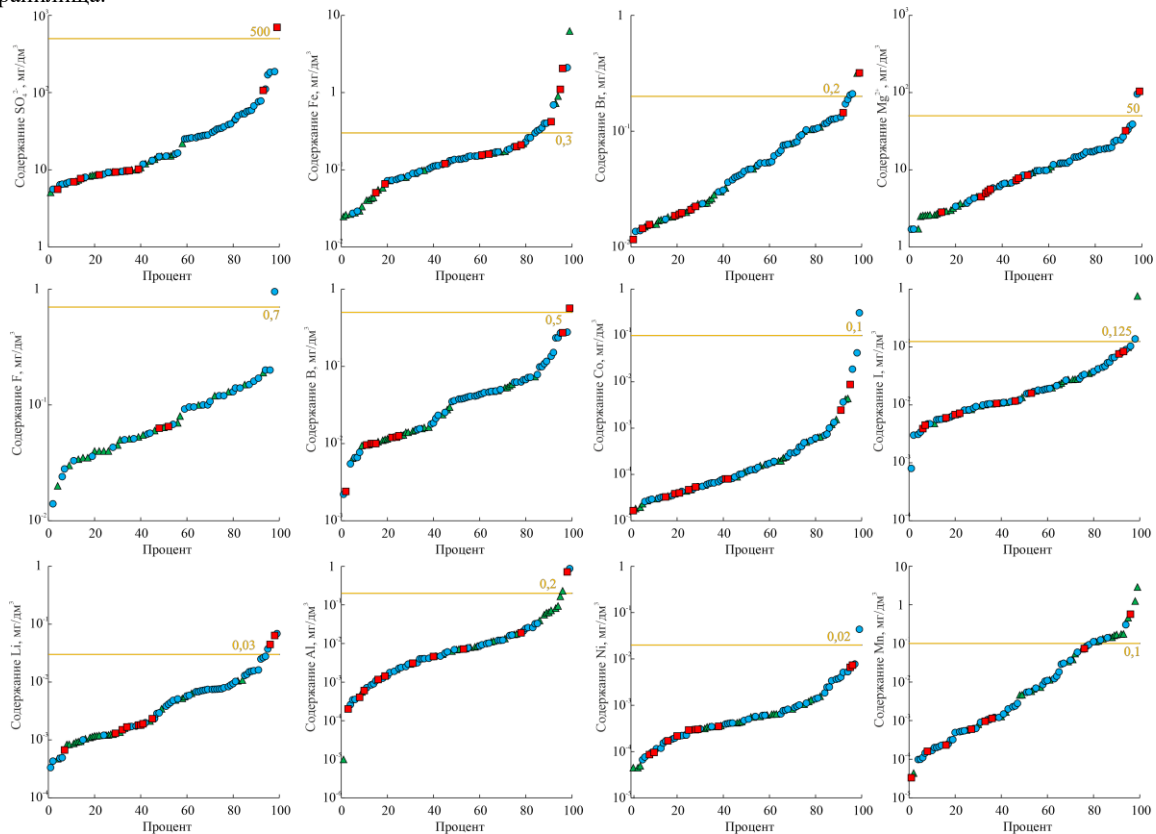


Рис. 5. Кумулятивные кривые для микроэлементов, превышающих ПДК, в природных водах юго-запада Крымского полуострова
Усл. обозначения см. на рисунке 4. Оранжевыми линиями указаны ПДК веществ по [10]

Литература

1. Токсичные элементы в природных водах Севастопольской городской агломерации: распределение, фон, аномалии / Д.А. Новиков, А.В. Черных, А.А. Хващевская, А.А. Максимова, А.С. Деркачев, Ф.Ф. Дульцев, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко, Т.А. Яхин // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 19-92.
2. Геохимия природных вод урочища Кастрополь (Южный берег Крымского полуострова) / А.А. Максимова, Д.А. Новиков, А.А. Хващевская, М.Ю. Коростелев // Устойчивое развитие горных территорий. – 2022. – Т. 14. – №3. – с. 391-400.
3. Качество природных вод Севастопольской городской агломерации / А.В. Черных, Д.А. Новиков, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хващевская, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко, Т.А. Яхин // Подземная гидросфера: Материалы XXIII Всероссийского совещания по подземным водам востока России с международным участием. – Иркутск: ИЗК СО РАН, 2021. – с. 552-556.
4. Первые данные о распределении урана и тория в природных водах Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Т.В. Корнеева, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хващевская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – №4. – с. 461-471.
5. Новые изотопно-гидрогеохимические данные по составу природных вод Байдарской долины (крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.Н. Пыряев, А.А. Хващевская, Л.А. Ничкова, Г.А. Сигора, Т.А. Яхин // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62. – №12. – с. 1705-1726.
6. Роль системы "вода – порода" в процессах формирования состава природных вод Севастопольской городской агломерации / А.А. Хващевская, Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, И.В. Сметанина, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 1. – С. 118-128.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

7. Геохимические типы природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Хвощевская // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – №17. – с. 401-405.
8. Новый взгляд на гидрогеологические условия города федерального значения Севастополь / Д.А. Новиков, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 8. – С. 105-122.
9. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. – Geneva: World Health Organization, 2007. – 631 p.
10. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>
11. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200003120>
12. СанПиН 2.1.3684-21 Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий (с изменениями на 26 июня 2021 года) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573536177>
13. Вакуленко Л.Г. Новые формы рудопроявления Mn на Крымском полуострове / Л.Г. Вакуленко, Д.А. Новиков, Н.А. Пальчик // Пустоваловские чтения 2022: традиционная конференция, посвященная 120-летию Л.В. Пустовалова: материалы конференции. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – с. 33-35.

УРАН И ТОРИЙ В ВОДАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Чечель Л.П., Замана Л.В.

ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

Восточное Забайкалье является одним из трех крупнейших ураноносных регионов России. Вместе с собственно урановой минерализацией широким распространением здесь пользуются редкометалльные гранитоиды, характеризующиеся значительной обогащенностью ураном, а также торием, связанным в своих природных соединениях с редкоземельными элементами и цирконием [2, 9, 12]. Общеизвестна также связь с редкометалльными гранитоидами вольфрамового оруденения, которому принадлежит одно из ведущих мест в металлогении Восточного Забайкалья. Естественно ожидать, что воды, дренирующие месторождения вольфрама, могут иметь повышенные содержания этих элементов. В данной работе приведены результаты исследования особенностей распределения и миграции урана и тория в техногенно-трансформированных водах районов вольфрамовых месторождений.

В 2013–2018 годах были опробованы подземные и поверхностные воды, формирующиеся в районах отработки семи вольфрамовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье. Это кварц-гюбнерит-сульфидное Бом-Горхонское, кварц-касситерит-вольфрамитовое Дедовогорское, грейзеновое оловянно-вольфрамовое Спокойнинское, ртутно-сурьмяно-вольфрамовое Барун-Шивеинское, а также жильные оловянно-вольфрамовые Букуинское, Белухинское и Антоновогорское месторождения (рис.).



Рис. Схема расположения исследованных вольфрамовых месторождений: Бом-Горхонское (1), Дедовогорское (2), Спокойнинское (3), Барун-Шивеинское (4), Белухинское (5), Букуинское (6), Антоновогорское (7)

Рудные объекты, за исключением Барун-Шивеинского месторождения, приурочены к участкам развития песчано-сланцевых отложений протерозойского, палеозойского и мезозойского возрастов, прорванных мезозойскими гранитоидными интрузиями [2, 10]. Главный рудный минерал месторождений – вольфрамит. Жильные рудные тела месторождений Антонова Гора, Белуха, Букука и Бом-Горхон характеризуются повышенным содержанием сульфидов. Гидротермальное Барун-Шивеинское месторождение не имеет видимой связи с интрузивными образованиями. Породы, вмещающие его рудные тела (зоны тонковкрапленной минерализации, рудные брекчии и жилы), представлены кварцитами протерозойского возраста с прослоями слюдясто-хлоритовых сланцев [1, 10], в составе руд преобладает ферберит. В настоящее время добыча вольфрамовых руд ведется только на Спокойнинском и Бом-Горхонском месторождениях.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Эксплуатация остальных месторождений остановлена, рекультивация территорий рудников после их закрытия не проводилась.

Всего в районах месторождений было отобрано 47 водных проб. Были опробованы горные выработки (штольни, карьеры), дренажи отвалов, хвостов обогащения и пустых пород, пруды шламохранилищ и другие водопроявления. Отбор проб воды и последующий химический анализ выполнялись общепринятыми методами в аттестованной лаборатории ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Определение содержаний урана и тория в воде выполнены методом ICP-MS на масс-спектрометре ELEMEN T 2 в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). Определение форм миграции редкоземельных элементов осуществлялось расчетным методом с помощью программного комплекса HydroGeo32 [4].

Гидрогеохимические системы, формирующиеся в пределах горнодобывающих территорий, существенно отличаются от естественных. В наибольшей степени эти отличия проявляются в районах месторождений с сопутствующим сульфидным оруденением. Так, анионный состав вод в районах отработки месторождений Бом-Горхон, Букука, Антонова Гора и Белуха преимущественно SO_4 , F-SO_4 и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$, ведущие катионы Ca и Mg. Зафиксировано значительное увеличение минерализации этих вод до граммовых значений и понижение pH в слабокислую и кислую области (табл. 1). Эти условия благоприятны для миграции и накопления тяжелых металлов, редких и редкоземельных элементов, а также урана и тория, концентрации которых в водах достигают максимальных значений [6, 13–15].

Таблица 1

Распределение концентраций тория и урана в водах вольфрамовых месторождений

| Месторождения | | pH | Eh, V | Мин., г/л | U, мкг/л | Th, мкг/л | Th/U |
|---|------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Сульфидные | Бом-Горхонское | <u>3,04-6,18</u> 4,70 | <u>0,29-0,51</u> 0,39 | <u>0,07-3,21</u> 0,93 | <u>0,28-321,0</u> 71,5 | <u>0,03-942,9</u> 177,3 | <u>0,09-3,53</u> 1,22 |
| | Букукинское | <u>2,59-6,74</u> 4,44 | <u>0,24-0,57</u> 0,42 | <u>0,28-2,35</u> 1,15 | <u>1,60-117,0</u> 41,2 | <u>0,02-50,0</u> 14,7 | <u>0,001-0,61</u> 0,24 |
| | Белухинское | <u>5,85-6,38</u> 6,14 | <u>0,26-0,32</u> 0,28 | <u>0,08-0,37</u> 0,18 | <u>0,17-0,44</u> 0,26 | <u>0,02-0,12</u> 0,06 | <u>0,12-0,28</u> 0,18 |
| | Антоновогорское | <u>3,3-4,95</u> 4,09 | <u>0,30-0,53</u> 0,41 | <u>0,10-0,32</u> 0,017 | <u>2,0-58,0</u> 17,0 | <u>0,09-5,90</u> 1,5 | <u>0,04-0,10</u> 0,07 |
| Малосульфидные | Дедовогорское | <u>6,51-7,65</u> 7,22 | <u>0,22-0,35</u> 0,29 | <u>0,05-0,11</u> 0,08 | <u>0,04-6,60</u> 1,34 | <u>0,003-0,12</u> 0,03 | <u>0,001-0,15</u> 0,06 |
| | Спокойнинское | <u>6,65-7,96</u> 7,44 | <u>-0,09-0,22</u> 0,045 | <u>0,11-1,07</u> 0,50 | <u>1,50-1863</u> 296,9 | <u>0,006-0,11</u> 0,04 | <u>4,1E-06-0,012</u> 0,003 |
| | Барун-Шивеинское | <u>7,50-7,70</u> 7,60 | <u>0,06-0,12</u> 0,10 | <u>0,15-0,19</u> 0,18 | <u>0,76-2,02</u> 1,57 | <u>0,004-0,017</u> 0,009 | <u>0,002-0,023</u> 0,009 |
| Среднее содержание в поземных водах зоны гипергенеза [17] | | | | | 1,31 | 0,24 | 0,18 |

Примечание: в числителе – минимальное и максимальное, в знаменателе – среднее значения; Мин. – минерализация воды.

Воды в районе отработки Спокойнинского месторождения в основном слабощелочные и нейтральные с повышенной минерализацией (табл. 1), преимущественно HCO_3 Mg-Ca состава [15]. Эти условия более благоприятны для миграции элементов-анионогенов, максимальные концентрации которых достигают (мг/л): W – 1,5; Mo – 0,08; As – 0,61; U – 1,86. В районе Дедовогорского месторождения формируются ультрапресные нейтральные и слабокислые (табл. 1), $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ и HCO_3 Na-Ca воды с максимальными содержаниями микрокомпонентов на уровне единиц (Cd, W), десятков (Sr, Li, Mo), реже сотен (Al, Mn, Fe, Zn, Cu, As) мкг/л [16]. Воды, отобранные на дне карьера Барун-Шивеинского месторождения, ультрапресные, нейтральные и слабощелочные (табл. 1) HCO_3 Mg-Ca. В микроэлементном составе выделяются содержания мышьяка (0,14–0,18 мг/л), на один – два порядка ниже концентрации (мкг/л) W (7,5–16,9), Mo (10,7–13,3), Sb (37,1–41,5), Li (10,8–12,2), Al (3,35–47,4), Fe (2,57–41,7), Br (27,7–36,3).

Распределение урана и тория в водах вольфрамовых месторождений (табл. 1) определяется миграционными способностями самих элементов, Eh-pH условиями миграции и содержанием их в породах и рудах. Повышенные концентрации урана фиксировались в широком диапазоне значений Eh и pH вод как в районах сульфидных Бом-Горхонского, Букукинского, Антоновогорского, так и малосульфидных Дедовогорского и Спокойнинского месторождений, в то время как, накопление тория было установлено только в кислых и сильнокислых (pH < 4) водах. То же отмечалось ранее и в кислых водах горнорудных объектов Тасеевского золоторудного месторождения [7]. Такое распределение элементов объясняется более высокой, по сравнению с торием, миграционной способностью урана, который может переноситься растворами различного химического состава в разных физико-географических обстановках, а также распространенностью в водовмещающих породах [3, 11].

Среди природных вод, обогащенных радиоактивными элементами, выделяют в числе прочих *урановые* воды, концентрации урана в которых находятся в пределах от $n \times 10^{-5}$ до $n \times 10^{-2}$ г/дм³ [5]. Исходя из этого рассматриваемые воды, содержащие более 10 мкг/л урана, следует относить к таковым. Это техногенно-трансформированные воды Антоновогорского, Букукинского, Бом-Горхонского и Спокойнинского месторождений. Максимальные концентрации урана были зафиксированы в водах хвостохранилища и зумпфа на дне действующего карьера Спокойнинского месторождения – 0,12-0,43 и 1,86 мг/л соответственно, в дренаже хвостов обогащения на Букуке – 0,12 мг/л и под нижней дамбой хвостохранилища на Бом-Горхоне – 0,32 мг/л. Наиболее высокие содержания тория отмечались в карьере и водах, дренирующих хвосты обогатительной фабрики на Букуке (0,03 и 0,02–0,05 мг/л соответственно), а также в водах пруда-отстойника и выхода под нижней дамбой хвостохранилища на Бом-Горхоне (0,11–0,94 мг/л). Минимальные содержания урана и тория присущи водам, формирующимся в районах отработки Дедовогорского, Барун-Шивеинского и Белухинского

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

месторождений. Аномально высокое накопление радиоактивных элементов в водах Спокойнинского, Бом-Горхонского и Букуинского месторождений связано, вероятнее всего, с их повышенным содержанием во вмещающих оруденение лейкократовых и Li–F гранитоидах [2].

Отношение тория к урану в водах месторождений преимущественно меньше единицы, что, в общем, соответствует распределению этих элементов в подземных водах зоны гипергенеза (табл. 1), подтверждая тем самым более слабую миграционную способность тория [3]. Исключением являются воды, дренирующие хвостохранилище Бом-Горхонского месторождения, что свидетельствует о более высоких содержаниях этого элемента в его рудах в сравнении с другими сульфидными месторождениями.

Для выяснения вопроса о формах нахождения рассматриваемых элементов в водах вольфрамовых месторождений с помощью программного комплекса HydroGeo [4] были выполнены расчеты неорганических форм их миграции (табл. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей [3, 11]. Так, в кислых и сильнокислых водах миграция урана и тория осуществляется преимущественно в составе сульфатных (UO_2SO_4 , $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, ThSO_4^{2+}) и фторидных (UO_2F^+ , ThF_3^+ , ThF_2^{2+} , ThF_3^{3+}) комплексов. Некоторое количество урана переносится в виде уранил-иона UO_2^{2+} и уранил-гидроксильного комплекса UO_2OH^+ (табл. 2), а тория – в форме гидроксокомплекса $\text{Th}(\text{OH})_3^+$.

Таблица 2

Формы миграции урана и тория (%)

| Формы миграции | pH < 4 | pH 4 → 6 | pH > 6 |
|-----------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| UO_2^{2+} | 0,95 – 12,3 | 1,04 – 3,08 | < 0,00n |
| $\text{UO}_2\text{HCO}_3^+$ | < 0,00n | 0,34 | 0,22 |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ | < 0,00n | 0,23 | 22,8 – 66,1 |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ | < 0,00n | < 0,00n | 0,94 – 54,2 |
| UO_2CO_3 | < 0,00n | 10,7 | 0,14 – 27,06 |
| UO_2SO_4 | 7,80 – 59,5 | 5,35 – 19,04 | < 0,00n |
| $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ | 0,58 – 1,06 | 0,10 – 0,63 | < 0,00n |
| $\text{UO}_2(\text{HSO}_4)_2$ | 0,19 – 19,4 | < 0,00n | < 0,00n |
| $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$ | 23,3 – 57,9 | 3,25 | < 0,00n |
| UO_2F_2 | 1,29 – 1,81 | 0,60 – 9,75 | 0,39 |
| UO_2F^+ | 11,9 – 32,7 | 9,52 – 63,2 | 1,69 |
| UO_2F_3^- | < 0,00n | 0,11 | < 0,00n |
| $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ | < 0,00n | 0,89 | < 0,00n |
| UO_2OH^+ | 0,16 – 1,63 | 0,85 – 13,1 | 0,45 – 2,49 |
| Th^{4+} | < 0,00n | < 0,00n | < 0,00n |
| $\text{ThCO}_3(\text{OH})_3^-$ | < 0,00n | 0,50 | 37,3 – 99,5 |
| ThSO_4^{2+} | 0,44 – 10,9 | 0,11 – 0,29 | < 0,00n |
| $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ | 5,69 – 84,1 | 1,00 – 2,40 | < 0,00n |
| ThF_3^{3+} | 2,80 – 13,4 | 3,45 – 4,15 | 0,27 |
| ThF_2^{2+} | 0,95 – 1,12 | 0,43 – 0,75 | 0,13 |
| ThF_3^+ | 0,14 – 1,02 | 0,33 – 1,30 | 0,43 |
| ThF_4 | < 0,00n | 0,15 | < 0,00n |
| ThF_3^+ | 40,6 – 56,7 | 18,7 – 72,3 | 0,11 – 23,7 |
| ThF_2^{2+} | 26,7 – 31,4 | 12,2 – 20,8 | 3,71 |
| $\text{Th}(\text{OH})_4$ | < 0,00n | 0,18 | 0,35 – 1,15 |
| ThOH^{3+} | 1,01 | 2,45 | 0,17 |
| $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ | < 0,00n | 10,3 | 0,13 – 16,2 |
| $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ | < 0,00n | 48,1 | 2,58 – 16,9 |

С ростом величины pH вод от 4 до 6 происходит постепенное снижение количества сульфатных и фторидных комплексов, усиливается миграция в виде гидроксильных форм, появляются уранил-карбонатные и уранил-гидрокарбонатные комплексы урана (UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{HCO}_3^+$) и гидроксокарбонатная форма тория ($\text{ThCO}_3(\text{OH})_3^-$) (табл. 2). В водах с pH > 6 полностью отсутствуют сульфатные формы нахождения урана и тория, фторидные комплексы играют второстепенную роль. В миграции урана на первое место выходят уранил-карбонатные комплексы – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и UO_2CO_3 . Ведущей формой нахождения в нейтральных и слабощелочных водах тория становится $\text{ThCO}_3(\text{OH})_3^-$, в слабокислых и нейтральных условиях заметная роль принадлежит фторидным и гидроксильным комплексам ThF_3^+ , $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ и $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$.

Таким образом, изучение распределения и миграции урана и тория в техногенно-трансформированных водах районов вольфрамовых месторождений позволило выделить следующие особенности:

1. Повышенные содержания урана установлены как в кислых, так и слабощелочных условиях, тогда как накопление тория зафиксировано только в кислых и сильнокислых водах. При этом наиболее высокие концентрации урана и тория отмечены в районах сульфидных месторождений, локализованных в лейкократовых гранитоидах – Бом-Горхонское, Букуинское и Антоновогорское и малосульфидного Спокойнинского, приуроченного к Li–F гранитоидам;

2. Воды с содержаниями урана > 10 мкг/л, формирующиеся в районах Антоновогорского, Букуинского, Бом-Горхонского и Спокойнинского месторождений, согласно классификации природных вод обогащенных радиоактивными элементами относятся к урановым водам;

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

3. Значения торий-уранового отношения в водах Бом-Горхонского месторождения в сравнении с кислыми водами других месторождений свидетельствуют о более высоких содержаниях тория в его рудах;

4. В кислых и сильнокислых водах уран и торий мигрируют преимущественно в составе сульфатных и фторидных комплексных ионов, в нейтральных и слабощелочных условиях на первое место выходят карбонатные комплексы.

Работа подготовлена в рамках выполнения темы Государственного задания № FUFPR-2021-0006 «Геоэкология водных экосистем Забайкалья в условиях современного климата и техногенеза, основные подходы к рациональному использованию вод и их биологических ресурсов»

Литература

1. Абрамов Б.Н. Особенности рудообразования Барун-Шивейнского вольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье) [Текст] / Б.Н. Абрамов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 9. – С. 100–108.
2. Андреева О.В. Мезозойские кислые магматиты Юго-Восточного Забайкалья: петрогеохимия, связь с метасоматизмом и рудообразованием [Текст] / О.В. Андреева, В.А. Петров, В.В. Полуэктов // Геология рудных месторождений. – 2020. – Т. 62 – № 1. – С. 76–104.
3. Арбузов С.И. Геохимия радиоактивных элементов [Текст]: учебное пособие 3-е изд., исправленное и дополненное / С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 300 с.
4. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач [Текст] / М.Б. Букаты // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305, вып. 8. – С. 348–365.
5. Геологический словарь [Текст] монография: В трех томах. Т. 3. Р – Я. – СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2012. – 440 с.
6. Замана Л.В. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье) [Текст] / Л.В. Замана, Л.П. Чечель // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 3. – С. 267–273.
7. Замана, Л. В. Радиоэкологическая обстановка на площади Балей-Тасеевского рудного поля (Восточное Забайкалье) [Текст] / Л. В. Замана, В. И. Флешлер // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Международной конференции, Томск, 13–16 сентября 2016 г.; ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Российская академия наук и др. – Томск: Общество с ограниченной ответственностью «СТТ», 2016. – С. 251–254.
8. Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений [Текст]: монография / Г.Ф. Иванова. – М.: Наука, 1972. – 149 с.
9. Козлов В.Д. Особенности редкоэлементного состава и генезиса гранитоидов шахтаминского и кукульбейского редкометаллических комплексов Агинской зоны Забайкалья [Текст] / В.Д. Козлов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 5. – С. 676–689.
10. Месторождения Забайкалья [Текст] монография / Коллектив авторов. Под ред. акад. Н.П. Лавёрова (в 2 кн.). – М.: Геоинформмарк, 1995. – Т.1, кн. 1. – 192 с.
11. Основные черты геохимии урана [Текст] монография / Под ред. акад. А.П. Виноградова. – 2-е изд., стереотипное и исправленное. – Томск: STT, 2013. – 374 с.
12. Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. [Текст] монография / Л.В. Таусон – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 230 с.
13. Чечель Л.П. Миграция РЗЭ в водах зоны техногенеза вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л.П. Чечель // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2022. – № 4. – С. 108–117. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2022/4/108-117>.
14. Чечель Л.П. Распределение редких щелочных элементов в водах горнорудных объектов Восточного Забайкалья [Текст] / Л.П. Чечель // Геосферные исследования. – 2020. – № 4. – С. 98–107. DOI: [10.17223/25421379/17/8](https://doi.org/10.17223/25421379/17/8).
15. Чечель Л.П. Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья [Текст] / Л.П. Чечель // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 6. – С. 52–63.
16. Чечель Л.П. Особенности распределения и миграции компонентов в водах месторождений Дурулгуевского гранитоидного массива (Восточное Забайкалье) [Текст] / Л.П. Чечель, Л.В. Замана // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 3-2. – С. 236-243. DOI: <https://doi.org/10.17513/use.37099>.
17. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., испр. и доп. [Текст] монография / С.Л. Шварцев – М.: Недра, 1998. – 368 с.

С Е К Ц И Я 9

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

ДИНАМИКА ГЕЛИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ГОРНОГО АЛТАЯ

Дутова Е.М.^{1,2}, Шитов А.В.³, Кац В.Е.⁴, Драчев С.С.²

¹Томский государственный университет, ²Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

³Горно-Алтайский государственный университет, г.Горно-Алтайск, Россия

⁴Горно-Алтайское отделение «Сибирского регионального центра Государственного мониторинга состояния недр» ФГБУ «Гидроспецгеология», с. Майма, Республика Алтай, Россия

Актуальность исследования обусловлена совершенствованием методов мониторинга подземных вод Горного Алтая, выявлением влияния на них сейсмического режима.

На территории Горного Алтая нами с 2000 года и по настоящее время проводятся специализированные гидрогеологические и гидрогеохимические исследования, с целью выявления отклика геологической среды на подготовку сильных сейсмических событий, происходящих и в Алтае-Саянском регионе в целом. По результатам этих исследований нами выявлено последствие Чуйского землетрясения и афтершоковых сейсмических событий, продолжающихся на Алтае до настоящего времени, на гидродинамический режим и химический состав подземных вод (микроэлементы и макрокомпоненты). Колебания показателей гидродинамического режима и химического состава вод носят как региональный, так и локальный характер, увязываясь с малоамплитудными сейсмическими событиями (их магнитудой, глубиной эпицентра, гидрогеологической ситуацией). Аномальные значения индикаторных (косейсмических) показателей химического состава подземных вод (азотистые соединения, фтор, кремний, радон) прослеживаются в течение 1–2 недель, после чего фоновый состав вод восстанавливается [1–3, 5,7].

Роль газов гелия и радона в такого рода исследованиях бесспорна. Изучение динамики газов в подземных водах смежных территорий Прибайкалья показали, что в краткосрочной перспективе наблюдаются специфические особенности вариаций газов (гелия, радона) при подготовке землетрясений [4,6]. Нами в 2014-2015 гг. были проведены площадные исследования распределения гелия в подземных водах Горного Алтая. Было выявлено, что высокое содержание гелия в подземных водах связано с разломными зонами на границах тектонических блоков, приуроченных к эпицентральной зоне Чуйского землетрясения, максимальные значения картографируются именно в этом артезианском бассейне (рис.1). Повышенная концентрация гелия в подземных водах предполагает количественную связь между геохимическими и сейсмологическими параметрами, что представляет практический интерес для обнаружения возможного изменения деформации породного массива перед сильным землетрясением [2].

Анализ пространственного распределения содержаний гелия в подземных водах Республики Алтай, показал, что большая часть объектов с повышенными его значениями тяготеет к тектоническим зонам и к опережающим их разломам (рис. 1, табл.1).

Наиболее высокие содержание гелия (в десятки и сотни раз превышающие фоновые) выявлены в подземных водах Чуйского артезианского бассейна, в эпицентральной зоне Алтайского (Чуйского) землетрясения (рис.1). Подобные содержания в разное время определялись в тектонически активных зонах соседних, аналогичного типа структурах Алтае-Саянского региона.

Впервые на территории Горного Алтая было проведено изучение динамики гидрогеохимических характеристик и содержания гелия в подземных водах и показаны кратковременные (1-3 сутки) изменения данных характеристик в связи с землетрясениями. Для проведения данных исследований были взяты 2 точки мониторинга подземных вод, расположенные в г.Горно-Алтайске (колодка) и с. Старый Бельтир (скважина), удаленные друг от друга на расстояние более 200 км. Данные точки мониторинга были выбраны в связи с тем, что там было зафиксировано существенное изменение характеристик подземных вод при подготовке и протекании сейсмических событий в регионе. В работе дана характеристика сейсмического режима Алтае-Саянского региона в период мониторинга. Для выявления динамики содержания гелия и гидрогеохимических характеристик подземных вод нами было начато изучение этих характеристик в период 14.01 – 23.02.2021 г. Показано, что точка мониторинга Старый Бельтир, расположенная в разломной зоне вблизи эпицентральной зоны Чуйского землетрясения (2003 г.) характеризуется высокой чувствительностью изменения не только гидрогеохимических характеристик подземных вод, но и высоким реагированием динамики содержания гелия на землетрясения. В результате исследований было выявлено, что Монгольское землетрясение (2021) не оказало влияние на гидрогеохимический состав изучаемых пунктов мониторинга расположенных на территории Горного Алтая, в то же время в представленных пунктах мониторинга подземных вод отражаются ближайšie к ним сейсмические события. Выбранные пункты мониторинга в ряде случаев не перекрывают друг друга и реагируют в основном на ближайšie к ним землетрясения, в том числе и на слабые. Наиболее динамичная реакция на землетрясения отмечена у гелия, рН, Eh, температуры (рис. 2) [5].

Детальное изучение динамики геохимических характеристик подземных вод является важным направлением современных исследований. Выявление закономерностей изменения флюидных особенностей по дням мониторинга позволяет выявить основные закономерности влияния на них землетрясений.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

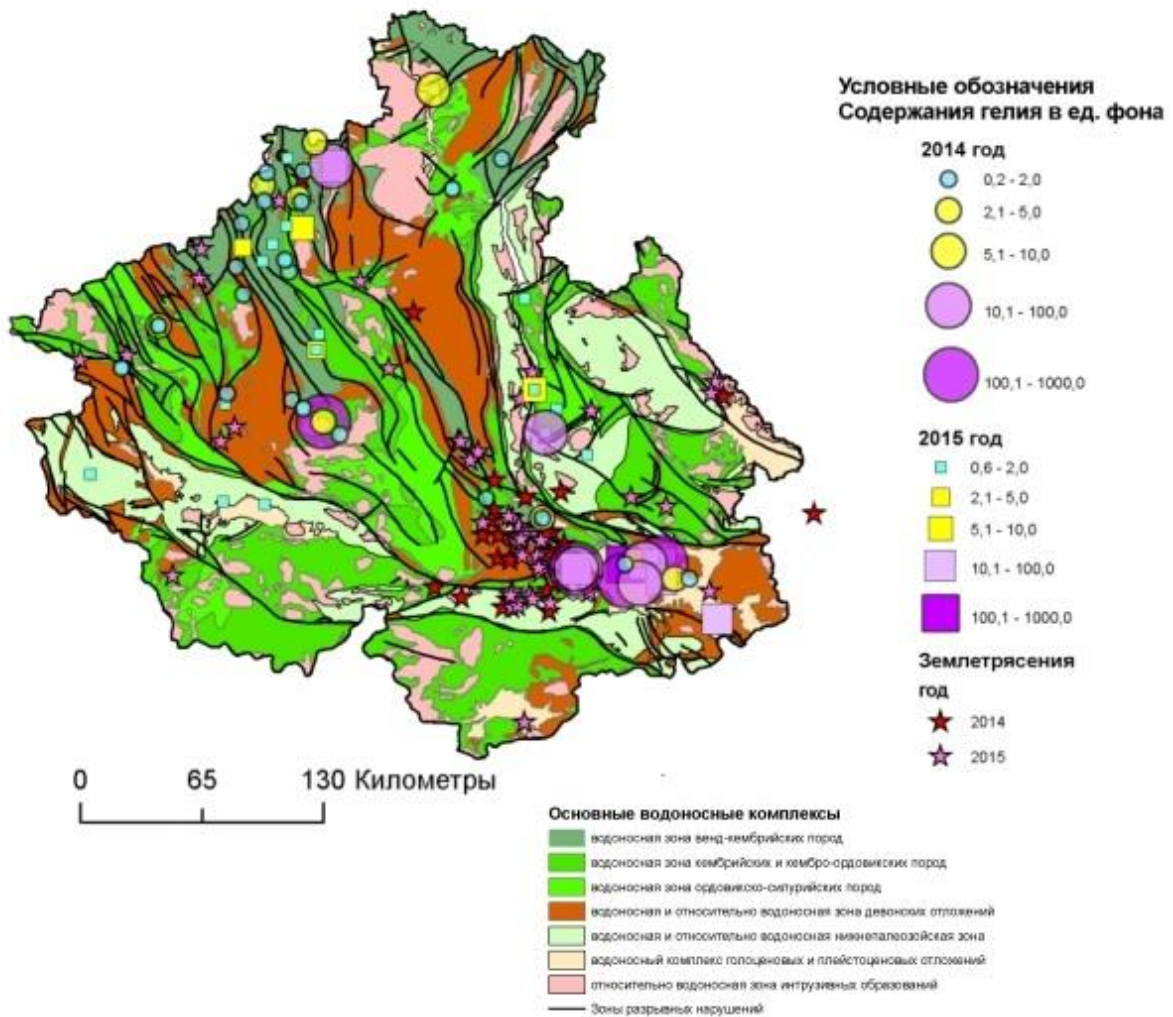


Рис. 1. Распределение гелия в подземных водах Республики Алтай

Таблица 1

Содержание гелия в подземных водах Республики Алтай, % об.

| Водоносные подразделения | Количество значений | Содержание гелия | | |
|---|---------------------|------------------|--------------|----------|
| | | Минимальное | Максимальное | Среднее |
| Водоносный комплекс голоценовых и плейстоценовых отложений (Q-N) | 23 | 0,000005 | 0,00430 | 0,000466 |
| Водоносная и относительно водоносная зона девонских отложений (D) | 10 | 0,000004 | 0,00001 | 0,000005 |
| Водоносная зона ордовикско-силурийских пород (O-S) | 9 | 0,000001 | 0,00010 | 0,000018 |
| Водоносная зона кембрийских и кембро-ордовикских пород (Є, Є-О) | 11 | 0,000002 | 0,00002 | 0,000006 |
| Водоносная зона венд-кембрийских пород V | 22 | 0,000004 | 0,00008 | 0,000013 |
| Относительно водоносная зона интрузивных образований (vPz) | 6 | 0,000002 | 0,00095 | 0,000171 |
| Все водоносные подразделения | 85 | 0,000001 | 0,00430 | 0,000145 |

**ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

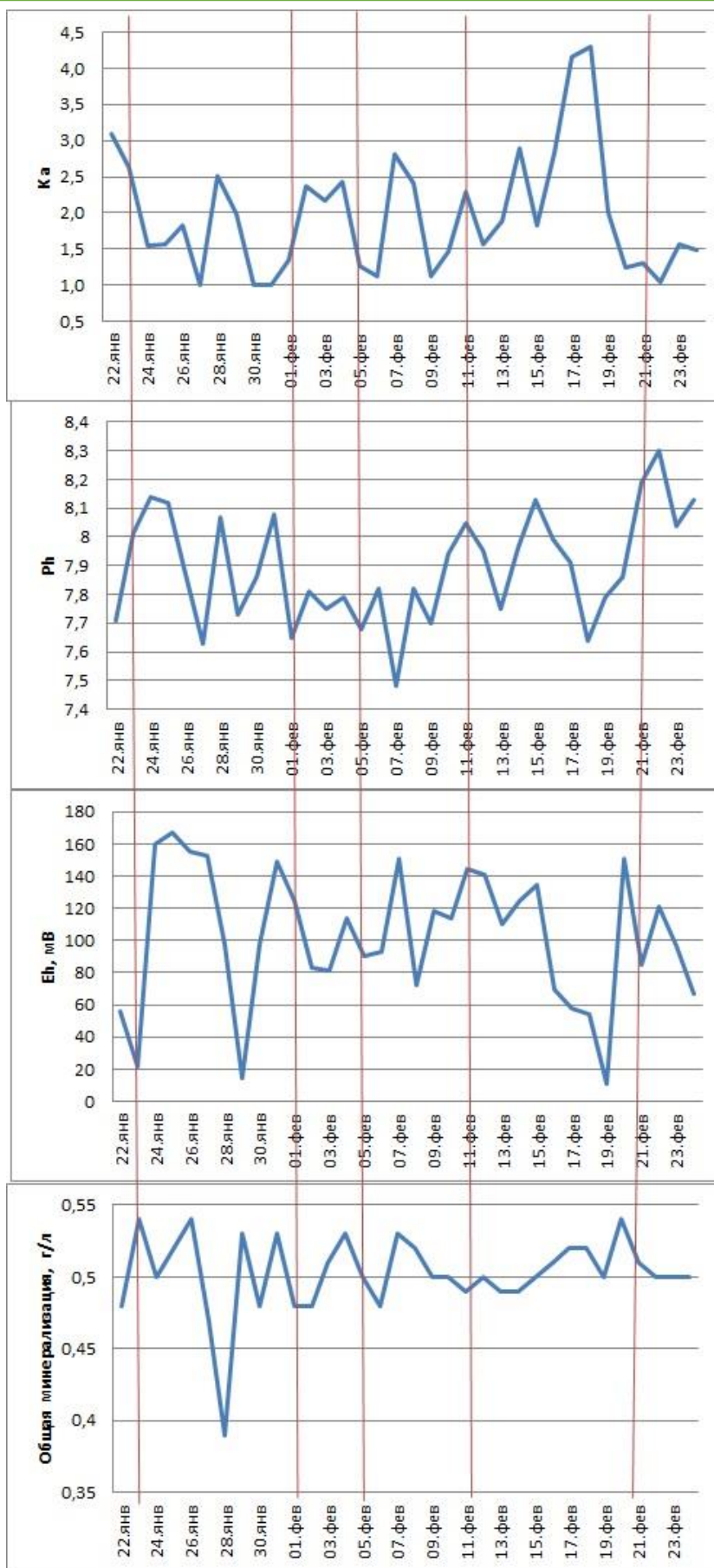


Рис. 2. Изменение характеристик подземных вод на пункте мониторинга Старый Бельтир

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

1. Впервые на территории Горного Алтая было проведено изучение динамики гидрогеохимических характеристик и содержания гелия в подземных водах и показаны кратковременные (1-3 суток) изменения данных характеристик в связи с землетрясениями.

2. Высокое содержание гелия в подземных водах, связано с разломными зонами на границах тектонических блоков, приуроченных к эпицентральной зоне Чуйского землетрясения, максимальные значения картографируются именно в этом артезианском бассейне.

3. Повышенная концентрация гелия в подземных водах предполагает количественную связь между геохимическими и сейсмологическими параметрами, что представляет практический интерес для обнаружения возможного изменения деформации породного массива перед сильным землетрясением.

4. Показано, что пункт мониторинга Старый Бельтир, расположенная в разломной зоне вблизи эпицентральной зоны Чуйского землетрясения (2003 г.) характеризуется высокой чувствительностью изменения не только гидрогеохимических характеристик подземных вод, но и высокой динамикой содержания гелия на землетрясения.

5. В результате исследований было выявлено, что Хубсугульское землетрясение (2021) предположительно оказало влияние на гидрогеохимический состав пункта мониторинга Горно-Алтайск, где в момент основного толчка отмечено резкое изменение измеряемых характеристик (температуры, pH, Eh).

6. Выбранные пункты мониторинга в ряде случаев не перекрывают друг друга и реагируют в основном на ближайшие к ним землетрясения, в том числе и на слабые.

7. Наиболее динамичная реакция на землетрясения отмечена у гелия, pH, Eh, температуры. Ежесуточное изучение динамики гидрогеохимических характеристик позволяет выявить кратковременные изменения (1-3 суток) измеряемых показателей у обоих пунктов мониторинга относительно сейсмических событий.

Литература

1. Дутова Е.М. Гелий в подземных водах Республики Алтай [Текст] / Е.М. Дутова, В.Е. Кац, А.В. Шитов, А.И. Сурнин, В.А. Молоков // Геодинамика и тектонофизика. – 11 (3). – 2020. – С.651–663. doi:10.5800/GT-2020-11-3-0497.
2. Дутова Е.М. Результаты краткосрочного мониторинга содержания гелия и обобщенных показателей в подземных водах Горного Алтая [Текст] / Е.М. Дутова, В.Е. Кац, А.В. Шитов, А.И. Сурнин, С.С. Драчев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – С.38-46.
3. Кац В.Е. О механизмах изменения химического состава и температуры подземных вод в районе Горно-Алтайска [Текст] / В.Е. Кац, А.В. Шитов, С.С. Драчев // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геохронология. – 2010. – №3. – С. 207-212.
4. Семенов Р.М., Бадминов П.С., Лопатин М.Н., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г. Гидрогеохимические исследования в Южном Прибайкалье в связи с поисками предвестников землетрясений [Текст] / Р.М. Семенов, П.С. Бадминов, М.Н. Лопатин, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – №2 (97). – 2015. – С.94-98.
5. Шитов А.В., Кац В.Е., Дутова Е.М., Молоков В.А., Покровский В.Д. Изменение химического состава подземных вод Республики Алтай при землетрясениях [Текст] / А.В. Шитов, В.Е. Кац, Е.М. Дутова, В.А. Молоков, В.Д. Покровский // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т.327. – №1. – С.19-29.
6. Semenov R.M., Lopatin M.N., Chechelnitzky V.V. The study of dissolved helium and radon concentrations in groundwaters of Southern Pribaikalie in connection with seismic processes [Text] / R.M. Semenov, M.N. Lopatin, V.V. Chechelnitzky // Geodynamics & Tectonophysics. 11 (1), 2020. pp.63–74. doi:10.5800/GT-2020-11-1-0463.
7. Shitov A.V. Changes in the Effect of Geological Factors on the Health of the Population during Geodynamical Activation [Text] / A.V. Shitov // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. – 2012. – Vol. 48. – No. 8. – P. 859–870.

ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ТЕХНОГЕННЫХ, ПЛАСТОВЫХ ВОД И ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ КРИОЛИТОСФЕРЫ НА ОБЪЕКТАХ АК «АЛРОСА»

Ильин А.В., Иост Н.А., Литвинова И.В.

АК «АЛРОСА», Вилюйская геологоразведочная экспедиция, г. Новосибирск, Россия

С увеличением глубины отработки открытым способом и с невозможностью дальнейшего регулируемого сброса дренажных вод в речную сеть, в конце 90-х годов прошлого столетия назрел вопрос о способах защиты горных выработок от подземных вод и способов отведения дренажных минерализованных вод.

Отведение дренажных минерализованных вод возможно следующими основными способами:

- складирование в бессточные накопители;
- глубокая очистка и водоподготовка;
- регулируемый сброс в водотоки в паводковый период;
- закачка в геологические структуры.

По первым двум вариантам, при сегодняшнем уровне знаний и практического опыта по проблеме удаления больших объемов, экологическая и экономическая неэффективность очевидна. Регулируемый сброс в водотоки в паводковый период запрещён. Наиболее предпочтительным способом утилизации является закачка в геологические структуры:

- зону моголетнемёрзлых пород;
- подмерзлотный метегеро-ичерский водоносный комплекс (МИВК);
- глубокозалегающие средне-нижнекембрийские водоносные комплексы.

При закачке минерализованных дренажных вод в геологические структуры основным вопросом является изучение совместимости закачиваемых вод как с породами этих структур, так и с водоносными горизонтами, в которые проводится закачка.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Закачка в зону многолетнемерзлых пород

Вновь создаваемая при закачивании рассолов система «лед – порода – дренажный рассол» представляет собой природно-техногенную геосистему, стабильность которой определяется изменениями температурных, механических, физико-химических и химических показателей ее составных элементов [Алексеев, 2000, 2002].

Изучению качественных показателей дренажных вод (физических, химических, физико-химических) на начальных стадиях исследований закачки в многолетнемерзлые породы придается особое значение. Это связано с тем, что вопрос совместимости техногенных, пластовых вод и водовмещающих горных пород при анализе эффективности выбранного способа удаления дренажных вод является одним из главных.

Из физических характеристик закачиваемых дренажных вод определяют минерализацию и температуру.

Минерализация дренажных вод горного производства, предназначенных для закачки в толщу многолетнемерзлых пород, является важнейшим показателем, от которого непосредственно зависит эффективность процесса закачки, его технологические этапы и необходимые подготовительные операции. Температура – важный параметр, влияющий на процесс закачки дренажных вод. В области положительных температур, показатель эффективности закачки (приемистость скважин) значительно возрастает, в отрицательном диапазоне – снижается, достигая при экстремальных условиях до критических (нулевых) значений. Для минерализованных вод и рассолов разного химического состава в регионе существуют определенные температуры замерзания. На основе лабораторных экспериментов выявлена зависимость между температурой замерзания и минерализацией соленых вод и рассолов хлоридного кальциево-магниевого состава, распространенных в северной части Западной Якутии [Алексеев, 2000].

Химическое взаимодействие обуславливает возникновение процессов растворения, ионного обмена, окислительно-восстановительных реакций. Институтом земной коры Сибирского отделения РАН (ИЗК СО РАН, г. Иркутск) разработаны принципиальные схемы взаимодействия высокоминерализованных подземных вод и мерзлых пород при отрицательной температуре, а также выявлены основные факторы, определяющие кинетику процессов в системах «рассол – лед», «рассол – мерзлая порода». Комплексные лабораторные исследования, выполненные в аналитическом центре института, включали определение валового химического состава многолетнемерзлых пород, содержание водорастворимых солей, реакцию среды пород (pH), содержание и состав карбонатов, аморфных полуторных оксидов и кремнезема, потери при прокаливании и минеральному составу глинистой фракции ($<0,001$ мм). Химический состав мерзлых пород, отражающий валовое содержание оксидов и редких элементов, получен методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Физико-химическое взаимодействие приводит к структурно-текстурным преобразованиям, вызывающим изменения криогенного строения и других процессов, оказывающих существенное влияние на фильтрационные и емкостные свойства горного массива. Ранее проведенные научные исследования показали, что для подземных вод повышенной минерализации – соленых вод и рассолов – особую роль играет интенсивность водообмена, т.е. время соприкосновения воды с горными породами, глубина и длительность миграции [Шварцев, 2005]. Причем взаимодействие рассола с минералами вмещающих пород, происходящее в условиях физико-химического равновесия непрерывно длительное время, приводит к глубокой метаморфизации химического состава рассолов.

Исследование физико-химического равновесия и степени насыщения подземных вод Западной Якутии относительно карбонатных, сульфатных и хлоридных минералов, распространенных в геологическом разрезе региона, было выполнено Лабораторией гидрогеологии ИЗК СО РАН, на основе численного моделирования с помощью программного комплекса HydroGeo, который разработан на кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Национального исследовательского Томского политехнического университета совместно с Томским Филиалом Института нефтегазовой геологии (ИНГГ) СО РАН [Букаты, 1997, 2002]. На основе физико-химического моделирования было изучено взаимодействие рассолов с подземными текстурообразующими льдами в пластовых условиях: $t = -3^\circ \text{C}$ и $P = 2,5$ МПа. Такое взаимодействие может реализоваться в приконтактной зоне подмерзлотных рассолов и многолетнемерзлых пород. Моделирование включало в себя смешение рассола и жидкой фазы, полученной при плавлении льда, и проверку степени насыщения получаемых растворов по отношению к минералам вмещающих пород (кальциту, доломиту, гипсу). Расчеты выполнены для следующих пропорций взаимодействующих растворов в смеси: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 и 10:90 %. Для оценки степени насыщения раствора относительно каждого минерала 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 [Букаты, 1999]. Установлено, что все полученные смеси остаются в различной мере недонасыщенными по отношению к рассматриваемым минералам, причем степень недонасыщения увеличивается с возрастанием минерализации смешанных вод, т.е. объема рассола в смеси. В пластовых условиях взаимодействие контактирующих рассолов с подземными льдами приводит к плавлению льда и разбавлению растворов. При этом изменение химического состава вод не происходит, а также отсутствуют предпосылки вторичного минералообразования и ухудшения фильтрационно-емкостных свойств массива пород.

Закачка в подмерзлотный метегеро-ичерский водоносный комплекс

Необходимость изучения режима подземных вод возникла в связи с проведением закачки дренажных вод обратно в МИВК. С 1990 г. сброс рассолов из накопителя, куда поступали откачиваемые дренажные рассолы, проводился в осушаемый метегеро-ичерский водоносный комплекс. На основе проведенных опытных работ, была создана система обратной закачки. Система обратной закачки карьера «Мир» эксплуатируется в промышленном режиме с января 1993 года. Наблюдения за составом закачиваемых вод проводятся с сентября 1995 года. Режимные наблюдения с ежемесячным опробованием закачиваемых вод выполняются с января 1999 года. По солевому составу закачиваемые воды системы обратной закачки напрямую зависят от своего генетического происхождения – рассолов подмерзлотного надсолевого метегеро-ичерского водоносного комплекса, разгружающегося в карьер «Мир». В целом, закачиваемые воды имеют хлоридно-натриевый состав с минерализацией от 70 до 125 г/л. В процессе транспортировки, накопления и складирования в накопителе минерализованных вод химический состав претерпевает некоторое изменение. В первую очередь это связано с процессом дегазации карьерных вод, привнесом атмосферных осадков, вымораживанием.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Продолжительное время технологических проблем при закачке высокоминерализованных вод накопителя не возникало. Но в связи с незначительным изменением состава рудничных вод (повышение минерализации, связанное с поступлением крепких рассолов внутрипластовой формации чарской свиты) и аномально низких температур, в феврале 2013 года возникли трудности, связанные с формированием кристаллов мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и тенардита (Na_2SO_4) на насосном оборудовании и магистральном трубопроводе. Это привело к падению производительности системы (частые остановки насосов для чистки).

Оценка физико-химического состояния дренажных вод при обратной закачке, а также факторов колюматации системы насосного оборудования и скважин с выдачей рекомендаций по ее предотвращению была выполнена специалистами ООО «Геостройпроект» (г. Санкт-Петербург) совместно с Мирнинской геологоразведочной экспедицией и институтом «Якутнипроалмаз».

В рамках исследуемой проблемы наибольший интерес представляли следующие минеральные фазы: лёд, мирабилит, криоалит. Для указанных фаз на основе опубликованных материалов методами численного моделирования были оценены температурные зависимости констант равновесия реакций растворения. Осаждение указанных минералов начинается при температурах порядка -8 – -8.5 °С. Установлено, что рудничные воды обладают меньшим потенциалом к осаждению мирабилита, чем воды накопителя. Это связано с меньшей сульфатностью и большей минерализацией рудничных вод. Это сделало необходимым рассмотрение динамики минералообразования при смешении рудничных рассолов и рассолов из шламонакопителя при различных температурах.

Сначала были определены два раствора, отвечающие средним составам рудничных вод и вод накопителя, соответственно. Данные растворы использовались далее в серии расчетов для моделирования последствий смешения в различных пропорциях, при разных температурах и условиях образования минеральных фаз. Анализ термодинамических данных показал, что растворимость мирабилита сильно зависит от температуры. При понижении температуры в зависимости от исходного состава может происходить либо концентрирование солей за счет вымораживания (отложения льда), либо солеотложение. Анализ результатов численного моделирования с использованием программы PHREEQC показал, что рассолы рудника находятся дальше от насыщения по мирабилиту, чем рассолы из накопителя. Анализ данных по химическому составу рудничных вод не подтверждает версию о том, что их сброс в накопитель является основной причиной отложения солей на насосном оборудовании.

На основании проделанных работ сделаны следующие выводы: состав вод накопителя и закачиваемых вод системы обратной закачки динамичен, происходит процесс плавного увеличения минерализации и содержания макроэлементов в целом. При транспортировке вод от карьера «Мир» до скважин обратной закачки состав вод претерпевает некоторые изменения. Факторами, влияющими на изменение состава закачных вод можно назвать атмосферные осадки, изменение температуры в годовом разрезе, аномально низкие температуры в зимний период 2012–2013 гг., произвольная аэрация и дегазация. Привнос внутриформационных вод чарской свиты, растворение солей в карьере и блоке № 1 в результате деятельности шахтного водоотлива рудника «Мир» так же способствовал процессу изменения состава закачиваемых вод. Совокупность этих факторов и процессов привела к началу процесса солеобразования и негативно повлияла на работу системы обратной закачки в зимнее время 2012–2014 гг. В настоящее время регулировка температуры закачиваемых вод осуществляется глубиной загрузки «всасов» насоса, используя естественную дифференциацию температуры воды в накопителе по глубине (рис. 1).

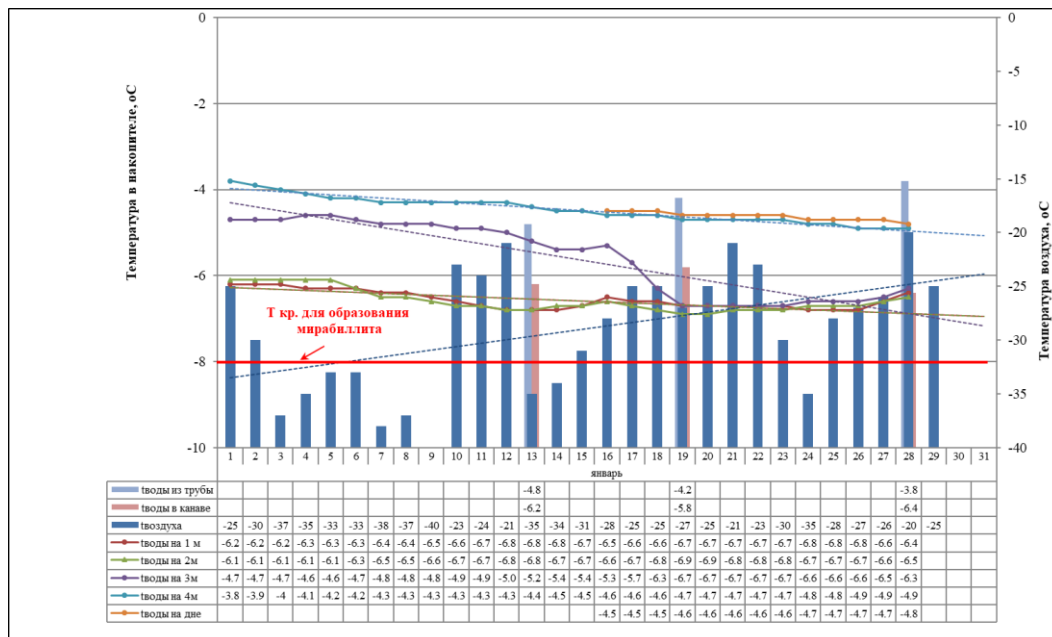


Рис. 1. Динамика изменения температуры в разрезе накопителя (в районе насосов), канаве и трубе в январе 2015 г.

Закачка минерализованных вод хвостохранилищ обогатительных фабрик в МИВК. Обратные воды хвостохранилищ обогатительных фабрик характеризуются хлоридно-натриевым составом с минерализацией до 30 г/л и содержанием сульфатов до 2000 мг/л. Ежегодные объемы дебалансных вод от 1,0 до 1,5 м³. В 2019 г. институтом

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

«Якутнипроалмаз» были выполнены лабораторные эксперименты по оценке их физико-химической совместимости с рассолами МИВК. Учитывая то, что оборотные воды и рассолы МИВК относятся к одному гидрохимическому типу, при их смешении отмечается низкое осадкообразование, которое при высоких фильтрационных характеристиках водоносного комплекса, обеспечивающих быстрый разнос по площади закачиваемых вод и разубоживание смешанных вод, не прогнозируется негативных последствий для приемистости закачных скважин и кольматации коллекторов МИВК.

Изучение совместимости пластовых и промышленных сточных вод рудника «Интернациональный» было проведено ООО НПФ «Гидрострим» (г. Санкт-Петербург). Одной из проблем, связанных с эксплуатацией узла *обратной закачки* рудника «Интернациональный», является уменьшение приемистости нагнетательных скважин в связи с их кольматацией. В рамках работы был выполнен большой объем численного физико-химического моделирования для анализа вероятности кольматации скважин при смешении шахтных рассолов, очищенных стоков и пластовых вод метегероичерского горизонта. Было показано, что добавление в стоки пластовых и шахтных вод одновременно приводит к образованию значительного количества гипса. Для модельных исследований физико-химических процессов было использовано несколько программ. Большинство геохимических расчетов, в первую очередь, – для растворов повышенной минерализации, выполнены с помощью EQ3/6 (версия 7.2b) – пакета прикладных программ для численного моделирования геохимических процессов, который разрабатывался с 70-х годов Т. J. Wolery (1992) в Ливерморской Национальной Лаборатории им. Лоуренса, США (LLNL). Ряд расчетов с одновременным учетом миграции растворов и химических процессов выполнен на базе программы PHREEQC (версия 2.10, Parkhurst и Apello, 1998). В расчетах использована версия 2005 года. Оценка вероятности вымораживания при закачке маломинерализованных вод выполнена с использованием авторской разработки – программы SALWAT, предназначенной для решения задач теплопереноса с учетом фазовых переходов в радиальной постановке. В течение последних лет различные версии программ были успешно применены к решению широкого круга геохимических задач.

В марте 2005 года в рамках работ по данному проекту было выполнено гидрохимическое опробование шахтных и сточных вод, вод МИВК и смеси стоков, закачиваемых на узел *обратной закачки* рудника «Интернациональный». Также была отобрана проба осадка из регулирующих емкостей. Дополнительно проанализирован осадок, образовавшийся в пробе рассолов из МИВК. Преобладающей кристаллической фазой в пробе осадка из емкостей является кальцит, в то время как при опробовании 2004 года (осадок на корпусе термоманометра) резко преобладали сульфаты при следовых концентрациях карбонатов. Также, существенно большую роль в осадке из емкостей составляет рентгеноаморфная фаза, представленная преимущественно смесью органических веществ. Изменение состава осадков также связано с изменением технологии водоподготовки, в первую очередь, с прекращением добавления в стоки наряду с шахтными водами вод из МИВК. С целью обоснования выбора модельных составов шахтных, сточных и пластовых вод были выполнены анализ и статистическая обработка ранее полученных данных.

Рентгено-флуоресцентный анализ, показал, что основным катионом в составе осадков является кальций (27 % в пересчете на CaO). Содержание в осадке SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, P₂O₅, SrO находится в пределах от 0.2 до 0.6 %, а концентрации остальных элементов, обнаруживаемых указанным методом, составляют менее 0.1 %. При растворении осадка в воде были обнаружены сульфат-ионы (1.8 г/л) и хлорид-ионы (154.8 мг/л). Последние вероятно, находятся в осадке не в форме самостоятельных минералов, а в составе флюидных включений. Таким образом, наиболее вероятным минералом, составляющим основную массу осадка, является гипс (CaSO₄·2H₂O). В составе кольматирующего материала могут также присутствовать фосфаты и аммоний фосфаты кальция и магния, гидроксиды и сульфиды железа, кремнезем и глинистые минералы, сера, но их влияние на приемистость скважины, вероятно, менее существенно, чем гипса. Осаждению гипса может способствовать охлаждение раствора.

Численное моделирование позволило рассмотреть различные варианты смешения пластовых, сточных и шахтных вод с рудника «Интернациональный». Несмотря на полуколичественный характер расчетов, выполненных на программе PHREEQC, был сделан важный вывод о том, что влияние несовместимости закачиваемых вод с пластовыми быстро уменьшается по мере развития миграционного процесса и не может существенным образом сказаться на приемистости пласта.

Закачка в глубокозалегающие горизонты среднего и нижнего кембрия

Дренажные и подземные воды являются химически однородными хлоридными растворами со сходным набором катионов, полностью смешивающимися между собой. На 99% это хлориды, обладающие наибольшей миграционной способностью из прочих компонентов водных растворов. Химический состав вод, отобранных из скважин участка, характеризуется как хлоридно-кальциевый с минерализацией 365-403 г/л.

Исследования по оценке совместимости дренажных рассолов и подземных вод среднекембрийского и нижнекембрийского комплексов проводились в лаборатории ИЗК СО РАН (г. Иркутск). Кроме общепринятых химических анализов воды, исследования включали лабораторные эксперименты по смешению дренажных вод и подземных рассолов, полевые анализы нестойких компонентов, а также компьютерное моделирование процессов смешения вод методом расчёта химической термодинамики. В результате проведенного эксперимента отмечено следующее: *воды химически нейтральны между собой*, а фактором, осложняющим процесс смешивания дренажных рассолов и подземных вод, является то, что в тёплое время года дренажные воды будут несколько обогащены сульфат-ионами. Такое обогащение может привести к выделению некоторого количества осадка в виде гипса. Результаты компьютерного моделирования смешения в разных пропорциях показали, что при температуре 25° С и атмосферном давлении из одного литра смеси дренажных вод с подземными водами может образоваться 0,82 г гипса. При пластовых давлениях и температурах количество осадка будет меньше. Опыт по захоронению промстоков на Оренбургском газоконденсатном месторождении показывает, что при концентрации сульфат-иона до 2 г/л их совместимость с подземными водами, аналогичными рассолам Далдыно-Алакитского района, обеспечивается полностью. В дренажных водах тр. Удачная сульфат-ион в редких случаях превышает 1 г/л. То есть их совместимость с рассолами среднекембрийского и нижнекембрийского уровня будет достигнута. Это обстоятельство позволяет исключить возможность химической кольматации эксплуатируемых пластов-коллекторов.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Так же, следует отметить, что рассолы, поступающие из рудника «Удачный» в технологический водовод, на сегодняшний день, напрямую без отстоя и очищения, содержат большое количество взвесей. Количество взвесей напрямую зависит от дебита закачки. Исследования проб рассолов, взятых непосредственно из поверхностного магистрального (технологического) водовода показали наличие в составе рассола механических полидисперсных примесей. Установленный факт указывает на высокую возможность коагуляции пористо-кавернозной структуры коллектора, что отрицательно будет сказываться на производительности закачных скважин. Поэтому, для поддержания работоспособности скважин предлагается на данном этапе работ выполнять соляно-кислотную обработку в закачных скважинах.

Литература

1. Алексеев, В.А. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 1.: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование [Текст]. В.А. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев, В.П. Зверев, М.Б. Букаты, М.В. Чарыкова, О.В. Чудаев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
2. Алексеев, С.В. Криогенез подземных вод и горных пород на примере Далдыно-Алакинского района Западной Якутии [Текст] / С.В. Алексеев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГИМ, 2000. – 120 с.
3. Первый опыт захоронения соленых дренажных вод карьера трубки Удачная в многолетнемерзлые породы [Текст] / С.В. Алексеев, А.В. Дроздов, Т.И. Дроздова, Л.П. Алексеева // Криосфера Земли. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – Филиал «ГЕО», 2002. – Т. VI, № 2. – С. 61-65.
4. Алексеева Л.П., Алексеев С.В., Кононов А.М. Геохимические особенности подземных текстурообразующих льдов алмазных районов Западной Якутии. Лёд и Снег. 2014;54(1):101-112. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2014-1-101-112>
5. Букаты, М.Б. Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна с минералами эвапоритовых и терригенных фаций [Текст] / М.Б. Букаты // Геология и геофизика. – Т. 40. – N 5. – 1999. – с. 750-763
6. Букаты, М.Б. Разработка программного обеспечения в области нефтегазовой гидрогеологии [Текст] / М.Б. Букаты // Разведка и охрана недр. – N 2. – 1997. – с. 37-39

ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ПРИРОДНЫМИ ВОДАМИ

Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Овдина Е.А., Малов Г.И.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия.

В соответствии с современными литературными данными, шунгитовые породы представляют собой группу докембрийских углеродсодержащих пород Карелии вулканогенного и осадочного генезиса. Эти породы широко распространены в Онежской структуре [3] По ряду признаков было установлено, что шунгитовый комплекс горных пород является уникально сохранившимся окаменелым месторождением нефти. Признаки подтверждающие это включают в себя свидетельства нефтяных ловушек и путей миграции углеродистого вещества [12].

Шунгитовые породы, как и другие углеродсодержащие горные породы (черные сланцы), характеризуются повышенным содержанием ряда микроэлементов. Согласно данным приведенных в работах Филиппова М.М. и Садовниченко Р.В [6, 8] по содержанию элементов в маковских шунгитах, что они обогащены следующими элементами относительно ПААС (постархейский средний австралийский глинистый сланец [7]): V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, U, Hg. Основной формой нахождения элементов в породах является минералы. Так породообразующие минералы шунгитовых пород (кварц, серицит, хлорит (Mg), пирит иногда альбит, карбонаты) определяют набор макроэлементов (Si, K, Al, Fe, S, Ca, Mg, Na), а аксессуарные минералы (пирит, ильменит, магнетит, рутил, апатит, монацит, циркон), преимущественно, микроэлементы (Ti, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, As, Se, PЗЭ и пр.)

Шунгитовые породы могут выступать в качестве локального источника потенциально опасных веществ. Процессы выветривания, особенно в прибрежной зоне Онежского озера, могут приводить мобилизации токсичных элементов посредством разрушения первичных минералов, миграции и накопления во вторичных минералах этих элементов. Так, например, в водах Максовского месторождения (карьер) установлено превышение ПДК для Li(7); Be (3); Mg(2); Ti (5); Cr (4,5); Mn (63); Fe (460); Co (4,5); Ni(370); Cu (175); Zn (520); Cd (17,5); Tl (32); Pb (1,5); U (30) – в скобках приведена величина кратности элемента значениям ПДК [1].

Изучению преобразования шунгитовых пород в результате выветривания, природных вод в местах добычи шунгита посвящено значительное количество статей [4, 5, 9, 10,] Однако большая часть работ посвящена моделированию процессов выветривания в лабораторных условиях. Наша работа посвящена изучению преобразования шунгитовых пород, в природных условиях.

Цель работы – изучение современных процессов разрушения водой шунгитовых пород в районах их выхода на береговой линии Онежского озера.

В ходе экспедиционных работ 2021-2022 гг. в рамках изучения современных процессов разрушения водой шунгитовых пород в районах их выхода на береговой линии Онежского озера проведен отбор проб шунгитовых пород, галек и песка на береговой линии Онежского озера: остров Березовец (шунгитовый пляж), мыс Карновалок, Кузарандское Онего (в местах коренных выходов шунгитов и г. Андома (коренные выходы отсутствуют, но есть галька) (рис. 1).

Аналитические работы по изучению отобранного фактического материала выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. В работе были использованы следующие методы: Метод рентгеновской дифрактометрии «ARLX'TRA» (излучение CuK α) (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария); Метод рамановской спектроскопии Horiba LabRamHR800 (Labspec 5); Сканирующая электронная микроскопия «TESCAN MIRA3» (Tescan, Чехия).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Согласно нашим данным рентгенофазового анализа и СЭМ образцов шунгитовых пород с береговой линии Онежского озера на рентгеновских дифрактограммах также выявлено рентгеноаморфное гало в интервалах углов 2θ от 20 до 30° , что характеризует наличие фазы, состоящей почти на 100 % из аморфного углерода, а на её фоне присутствуют системы узких рефлексов кристаллических фаз α -кварца, ярозита, полевых шпатов (с резким доминированием кпш) и слоистых силикатов (серицита, хлорита, иллита) (рис. 2).



Рис. 1. Карта схема и фото мест отбор проб шунгитовых пород на береговой линии Онежского озера: 2022 год (1) – мыс Карновалок, (2) – Кузарандское Онего и (4) г. Андома; 2021 год – (3) остров Березовец, фото коренных выходов максовитов и шунгитового пляжа

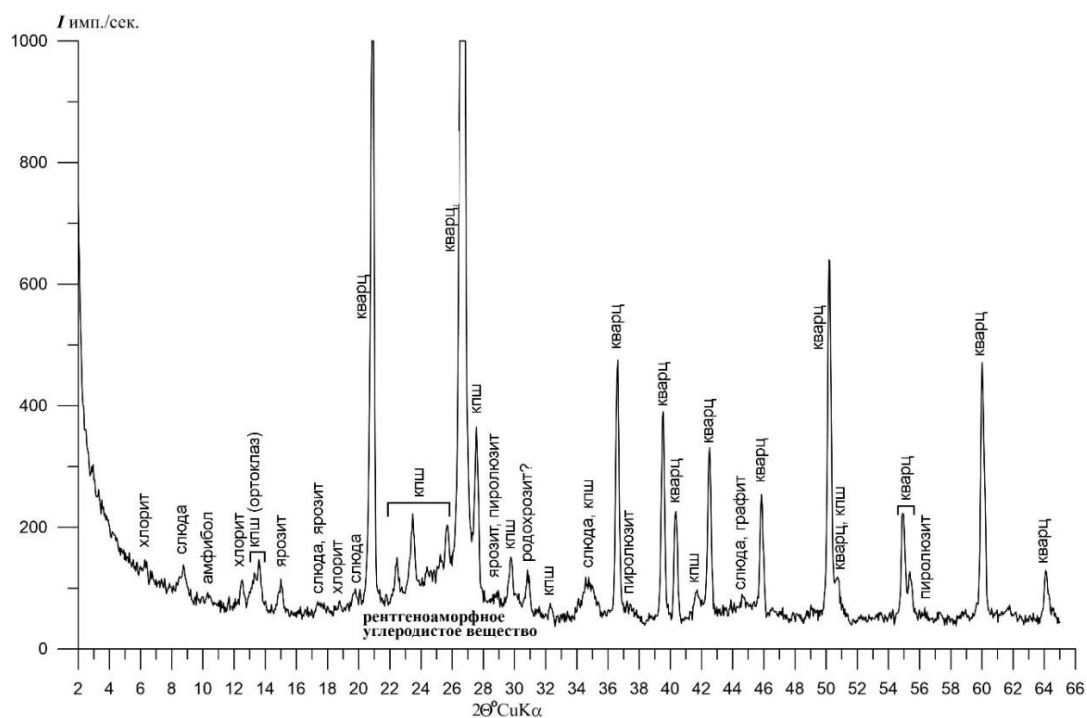


Рис. 2. Дифрактограмма образцов шунгитовых пород с береговой линии о. Березовец Онежского озера

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

В результате проведенных исследований на Сканирующем электронном микроскопе в валунах, гальке, песке с береговой линии в местах выхода коренных шунгитовых пород установлено, что в валунно-галечниковом материале по трещинам, в пустотах выщелачивания на поверхности происходит замещение слюд и амфибола железистым хлоритом, иллитом, а пирита – гетитом, ярозитом, других аксессуарных минералов (ильменита, титаномагнетита, рутила, титанита, халькопирита, сфалерита, монацита, галенита) – халькозином, гетитом, англезитом, брукидом (рис. 3).

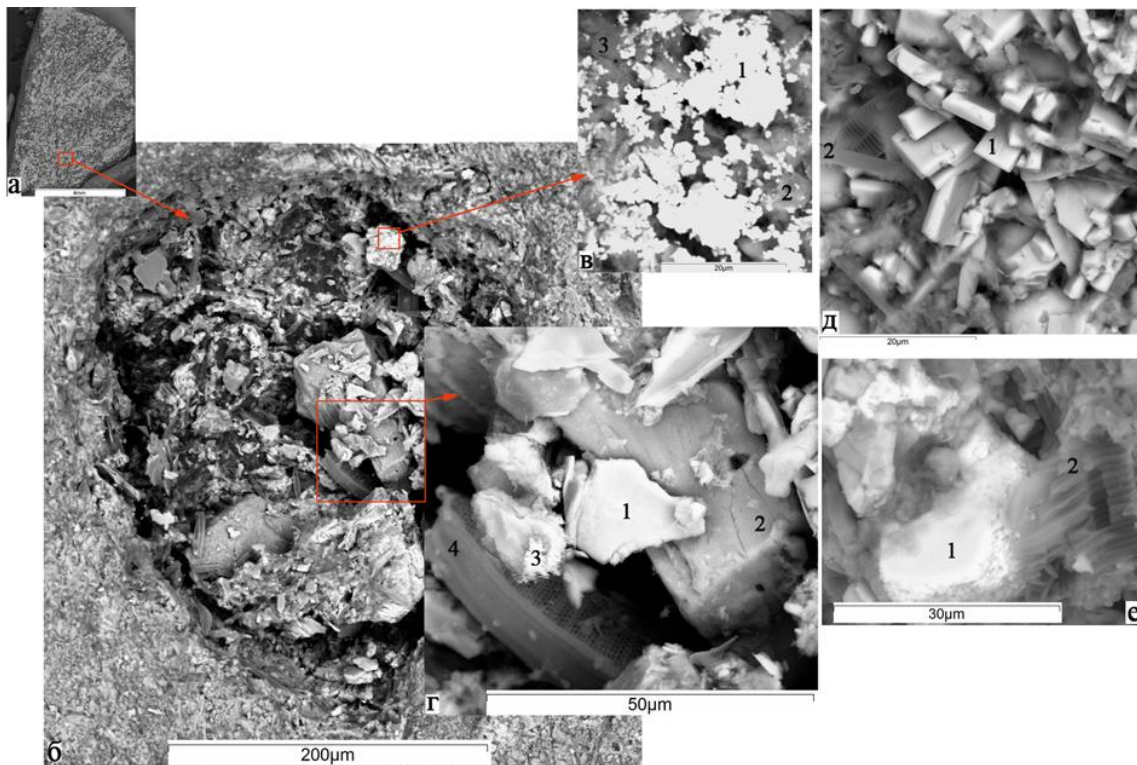


Рис. 3. Фото СЭМ гальки (до 10 см) шунгита (а) с зоны прибой мыса Карновалок с кавернами (б), заполненными пористым веществом, представленным срастанием крупных отдельных зерен (2) хлорита (1), кварца, клин (2), амфибола (3), серицита, створок диатомей (4) и агрегатов тонкодисперсных зерен англезита (в), кварца, хлорита, тончайших пластинок иллита, клин; (д) – кристаллы брукида (1) в ассоциации с створками диатомей (2) по титаниту; (е) – гетит (1) по магнетиту в ассоциации с створками диатомей

Формирование новообразованных минералов происходит при активном участии микробиоты. На поверхности гальки шунгитов нами были установлены бактериальные пленки, аналогичные тем, что обнаружены на железо-марганцевых конкрециях из океанов [2] (рис. 4).

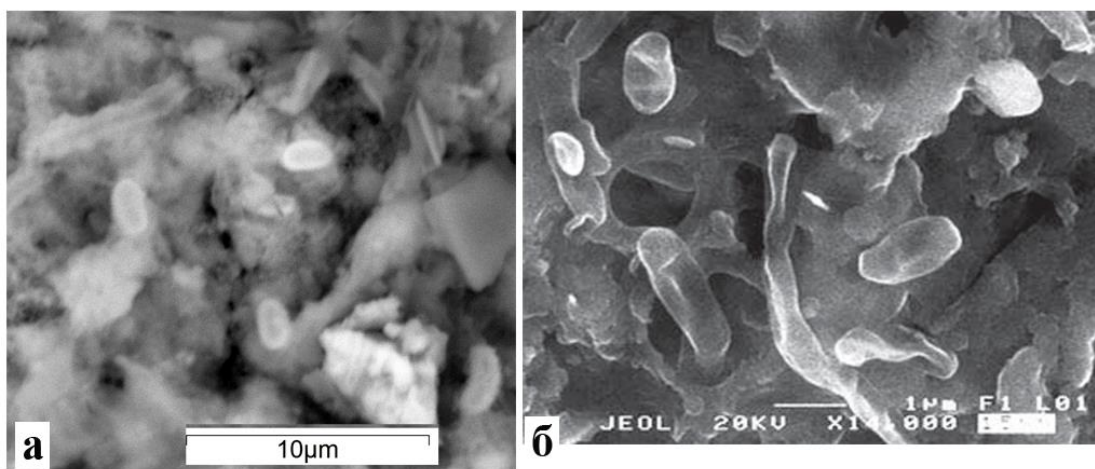


Рис. 4. Фото СЭМ бактериальных пленок на поверхности шунгитовой гальке с береговой линии мыса Карновалок (а) и (б) на поверхности океанической ЖМК из статьи [2]

Активное участие микробиологических процессов в преобразовании минеральных форм шунгитовой гальке (особенно сульфидов) приводит к образованию гематита практически рентгеноаморфного, а также к появлению многочисленных псевдоморфоз вторичных минералов по аксессуарным (гетита по магнетиту; хлорита по мусковиту

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

или амфиболу, брукита по титаниту, халькозина по халькопириту), а в пустотах выщелачивания, формируются сростания мелких зерен этих же вторичных минералов (друзочки хлорита, гетита, брукита, отдельные зерна самородного серебра и т. д. (рис. 5).

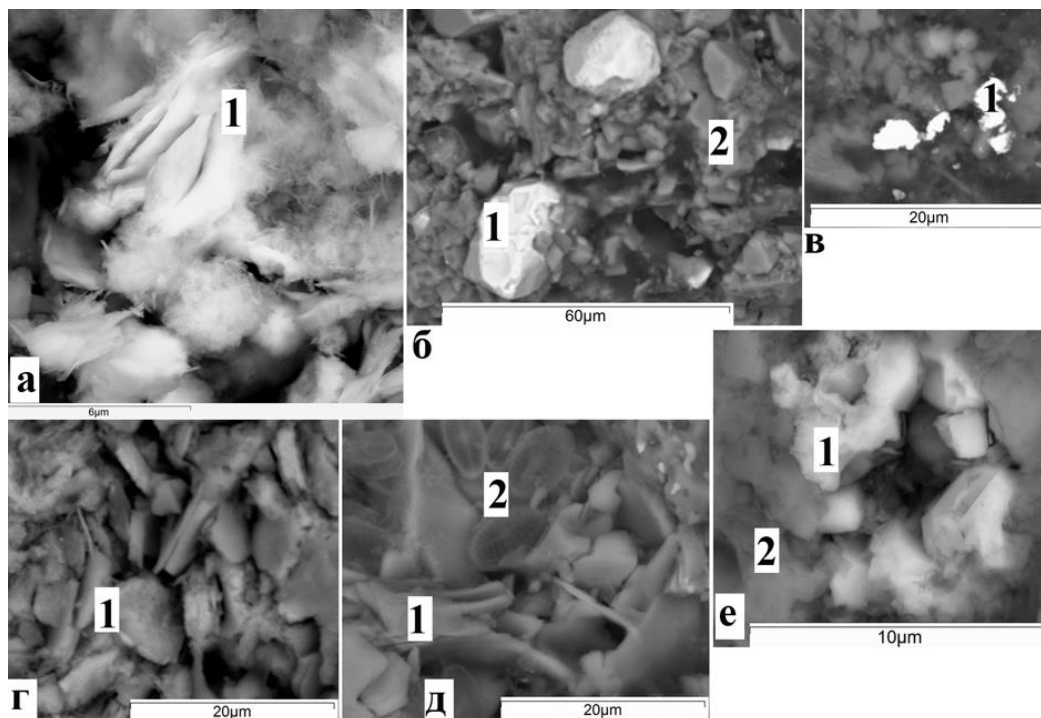


Рис. 5. Фото СЭМ галек (от 1 см до 10 см) шунгита с зоны прибоя береговой линии Кузарандское Онего с пустотами, заполненными (а) рентгеноаморфными мелколистоватыми выделениями гематита (1); (б) псевдоморфозами гётита по кристаллам магнетита (1) в хлорите (2); (в) одиночными зёрнами самородного серебра (1) в хлорите; (е) скелетными кристалликами брукита (1) в ассоциации с хлоритом (2) и (г) мелкие листоватые кристаллы мусковита (1) в внутренней части гальки шунгита; (д) псевдоморфозы хлорита (1) по листоватым кристаллам мусковита с поверхностной части гальки шунгита в ассоциации с створками диатомей (2)

В процессе преобразования шунгитонесущих пород в прибрежных отложениях о. Березовец формируются Mn-конкреций, которые начинают доминировать в общей массе галек при размерности около 2мм. При этом в составе валунов шунгитонесущих пород минералы марганца не установлены. Для установление основной минеральной фазы Mn конкреций использован метод рамановской спектроскопии. Все полученные спектры характеризуются одинаковыми слабыми полосами при 492 см^{-1} , и широкими полосами при 581 и 645 . Для ряда спектров пики комбинационного рассеяния при волновых числах 581 и 645 см^{-1} сливаются в один пик. Положения пиков комбинационного рассеяния полученных нами, соответствует пикам для тодорокита $(\text{Na,Ca,K,Ba,Sr})_{1-x}(\text{Mn,Mg,Al})_6\text{O}_{12}\cdot 3\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ и голландита $(\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}_6\text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16})$ [11]. Согласно изучению конкреций, на СЭМ минеральные фазы данных конкреций имеют разную степень кристалличности и содержат всегда Ba (от 2 до 5 %) и Ca (от 0,5 до 2 %). Таким образом можно сделать предположение, что конкреции преимущественно слагаются голландитом разной степенью кристалличности. Стоит отметить что подобные конкреций марганца обнаружены только в прибрежных отложениях о. Березовец.

Таким образом, проникновение воды в неоднородной по структуре шунгитовой породе по преимущественным путям (крупным трещинам, макропорам, карманам) постепенно сменяется изменением окислительно-восстановительного потенциала, когда вода проникает в более тонкие поры, пустоты, что обеспечивает вовлечение новых дополнительных порций растворимых соединений железа и образованию гематита. В условиях более восстановительной обстановке осаждение железа начинает происходить уже внутри образцов, а марганец находясь в растворенном виде постепенно выносятся. При поступлении все новых порций воды, господстве аэробных условий железо накапливается непосредственно внутри образцов и на поверхности шунгитовых пород (гематит, ярозит, гетит), а марганец – выносятся водами на некоторое расстояния. В условиях большой проточности вод, т.е. обогащения придонных вод кислородом (о. Березовец) происходит окисление сконцентрированного в водах марганца уже в зоне прибоя и перевод его в твердое состояние (образование конкреций). Чем продолжительней сохраняется застойный период в зоне контакта образца шунгита с водой (мелководные заливы мыса Карноволок и Кузаранда-Наволоок), тем большие количества марганца аккумулируется в водной толще и переносится на большое расстояние и в этих условиях на пляжах новообразованных конкреций марганца не формируется.

Работа выполнена: по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400193-7. Финансирующая организация – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации; при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-17-00176-н

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

Литература

1. Изучение шунгитового вещества и составы поверхностных вод шунгитовых месторождений Заонежья / Котельников А. Р., Ахмеджанова Г. М., Сук Н. И., Котельникова З. А., Мартынов К. В., Белоусова Е. О., Криночкина О. К., Ананьев В. В. // Шунгитовые породы Карелии: геология, строение, инновационные материалы и технологии «Шунгит-2020–2021»: материалы конференции с международным участием. 29 июня – 1 июля 2021 г., Петрозаводск. отв. за вып. В. В. Ковалевский, Ю. Е. Дейнес. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2021. – 33-36 с.
2. Лысюк Г.Н. Биоминеральные наноструктуры оксидов марганца океанических железомарганцевых конкреций / Г.Н. Лысюк // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского центра РАН. – 2008. – №. 11. – С. 13-15.
3. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011, – 431 с.
4. Пудовкин В. Г., Гульмалиева Т. Е. Влияние процессов выветривания на строительные свойства шунгитов Максого-Забогинского месторождения // Комплексное и рациональное использование минерального сырья Карелии. Петрозаводск: КФ АН СССР, 1986. С. 133 – 139.
5. Рожкова В. С., Ковалевский В. В., Кочнева И. В., Лозовик П. А. О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке / Рожкова В. С., Ковалевский В. В., Кочнева И. В., Лозовик П. А. // Горный журнал. – 2012. – №5. – С.64-67.
6. Садовничей Р.В. Минералого-технологические особенности шунгитовых пород Максоговского месторождения (Забогинское рудное поле): дисс. на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук / Садовничий Роман Васильевич – Санкт-Петербург, 2017. –134 с.
7. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. – М.: мир, 1988. – 384 с.
8. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры [Текст] / Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. – 280 с
9. Чаженгина С. Ю. Моделирование процессов абиогенного выветривания углеродистого вещества палеопротерозойских шунгитовых пород Онежской структуры (Карелия) / С. Ю.Чаженгина, В. С.Рожкова, И. В. Кочнева // Труды Карельского научного центра РАН– 2019. – № 2. – С. 67–79.
10. Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма: монография / Бородулина Г. С., Мазухина С. И. и др.; под ред. Е. П. Иешко. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2005. – 110 с.
11. Bernardini S. Raman spectra of natural manganese oxides / S. Bernardini., F. Bellatreccia, A. Casanova Munichia, G. Della Ventura, A. Sodo. // Journal of Raman Spectroscopy. – 2019. – V. 50. – №. 6. – P. 873-888.
12. Melezhik V. A. Petroleum surface oil seeps from Palaeoproterozoic petrified giant oilfield / V. Melezhik, A. Fallick, M. Filippov, A. Lepland, D. Rychanchik, Yu Deines, P. Medvedev, A. Romashki., H. Strauss //Terra Nova. – 2009. – V. 21. – P. 119–126.

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА КОНСИСТЕНЦИЮ ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯКУТИИ

Рыбченко А.А.¹, Акулова В.В.¹, Янников А.М.², Душкин Е.П.¹

¹Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия

²«Якутнипроалмаз», г. Мирный, Россия

Разработка кимберлитовых месторождений алмазов Якутии первоначально осуществляется открытым (карьерным) способом. Однако с увеличением глубины карьера возникает ситуация, когда его дальнейшая разработка становится экономически не выгодна. В таких условиях, при достаточном содержании алмазов в кимберлитовом теле, разработка месторождения продолжается подземными горными выработками. В настоящее время существует несколько вариантов разработки подкарьерного пространства при переходе от открытого способа к подземному – с сохранением целика под карьером или с его отсутствием, когда между открытой и подземной выработками формируется подвижная рудопородная подушка. При отработке запасов переходной зоны особую опасность представляют техногенные процессы, связанные с обрушением бортов карьера, внезапным проникновением паводковых и дождевых осадков в карьерное поле. Последнее приводит к водонасыщению техногенных дисперсных отложений, сформировавшихся на дне карьера, у которых с повышением обводненности меняется консистенция. Эта ситуация может привести к неконтролируемому выходу обводненной горной массы в точках выпуска руды, с возможным травмированием персонала и повреждением горного оборудования.

Для обеспечения безопасной работы в подкарьерных горных выработках были проведены комплексные лабораторные исследования параметров состава, состояния и свойств техногенных отложений, слагающих предохранительную подушку рудников «Удачный» и «Айхал». Экспериментально изучены условия проявления реологических свойств данными образованиями в зависимости от их вещественного состава и степени обводнения. В предлагаемой работе представлены результаты оценки влияния степени водонасыщения на консистенцию техногенных отложений разного гранулометрического состава.

Месторождения расположены в юго-западной части Далдыно-Алакитского алмазоносного района. Кимберлитовая трубка «Удачная» находится в бассейне среднего течения реки Далдын, в пределах Далдынского кимберлитового поля [1, 2], а трубка «Айхал» – в бассейне реки Сохсоллоох, в пределах Алакит-Мархинского кимберлитового поля [2]. Район работ приурочен к зоне сочленения крупнейших тектонических структур – Анабарской антеклизы и Тунгусской синеклизы, характеризующихся широким распространением терригенно-карбонатных отложений нижнепалеозойского возраста.

Основную часть разреза трубки «Удачная» слагает терригенно-карбонатная толща. Это породы нижнего ордовика и верхнего кембрия, представленные переслаивающимися глинистыми и доломитизированными известняками, мергелями и доломитами. Толща горных пород месторождения трубки «Айхал» сложена породами триаса, силура, ордовика и верхнего кембрия. По литологическому составу породы представлены доломитами, известняками глинистыми, реже алевролитистыми и мергелями красновато-бурыми [3].

Дизъюнктивные структуры (разломы и трещины) являются основным фактором, определяющим блочную делимость горных пород, степень их устойчивости, а также отвечают за распределение и циркуляцию подземных вод

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

в горном массиве. Информация об особенностях строения разломных зон и распределении трещин в массиве является основой для прогнозирования возможности формирования ослабленных зон [4].

Отработка трубки «Айхал» открытым способом завершена в 1997 году. Отработанный карьер представляет собой открытую горную выработку, вытянутую в плане с запада на восток, площадью по поверхности ≈ 100 га. Отработка месторождения трубки «Удачная» открытым способом завершена в 2015 году. Отработанный карьер представляет собой такую же открытую горную выработку, но с гораздо большей площадью по поверхности (до 500 га). В настоящее время отработка подкарьерных запасов обоих месторождений продолжена подземным способом.

Специфика подземной разработки подкарьерных запасов кимберлита трубки «Удачная» заключается в том, что при отработке месторождения системой самообрушения формируется предохранительная рудопородная подушка. Проектная мощность рудопородной подушки увеличивается во времени. Вещественный состав ее формируется вследствие гравитационного обрушения горных пород с бортов карьера, включения части породного перекрытия, части складированных ранее на дне карьера вскрышных пород для формирования предохранительной отсыпки. В этом случае предохранительная рудопородная подушка представляет собой техногенное образование, находящееся на всем протяжении эксплуатации месторождения в подвижно-динамическом состоянии и подверженное влиянию изменений температур, проникновению атмосферных осадков, обводнению рассолами, воздействию процессов выветривания. Широко развитые в криолитозоне процессы физического выветривания приводят к осыпанию, оплыванию и обрушению уступов. Разработка подкарьерных запасов кимберлита трубки «Айхал» происходит в условиях оставленной потолочины (целика) между открытой и подземной горными выработками. Добыча кимберлитовой руды осуществляется камерной системой отработки в шахматном порядке с закладкой выработанного пространства под предохранительным целиком мощностью 25 м, обеспечивающим безопасность ведения подземных горных работ.

В рамках совместных хозяйственных работ с институтом «Якутнипроалмаз» в лаборатории инженерной геологии и геоэкологии Института земной коры СО РАН проведены лабораторные исследования состава, состояния и свойств техногенных грунтов алмазных месторождений кимберлитовых трубок «Удачная» и «Айхал».

Техногенные отложения предохранительной подушки карьера трубки «Удачная» характеризуются некоторыми особенностями. По результатам гранулометрического анализа среди них выделены следующие разновидности: щебенистый грунт; дресвяный грунт; дресвяный грунт с песчаным заполнителем; дресвяный грунт с супесчаным заполнителем [5]. Распределение гранулометрических фракций, как правило, двухвершинное, иногда и более, с несимметричным, в сторону крупных фракций, максимумом, а также «с отдельными пиками» в крупнообломочной области. Наблюдаемое распределение отвечает, как правило, осадкам, отложенным из среды повышенной плотности, сформированным за счет механического смещения (передвижения) разных структурных типов осадков, что в целом соответствует способу формирования рудопородной подушки. Установлено разнородное распределение значений влажности (коэффициент вариации равен 0,47). Среднее значение составляет 10,4%, минимальное – 2,1% (практически соответствует воздушно-сыхому твердому состоянию), максимальное – 20,1% (пластичное состояние). При однородном распределении значений пределов текучести (коэффициент вариации 0,04) среднее значение составляет 23,6%. Пределы пластичности находятся в интервале 19,7–20,4%. Числа пластичности соответствуют супесям и составляют 2,7–5,4%. Полученная пикнометрическим методом плотность минеральной части грунта изменяется в пределах 2,54–2,86 г/см³, что вполне соответствует заполнителю крупнообломочных грунтов. По результатам химического анализа водной вытяжки в техногенных грунтах установлено высокое содержание водорастворимых солей (0,687–11,136 %), тип засоления – хлоридно-сульфатный, степень засоления от среднего до сильного и очень сильного. Среди катионов в основном господствуют Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺. По данным солянокислой вытяжки в грунтах установлено очень высокое содержание карбонатных солей. Среднее значение общей суммы карбонатов достигает 83 %, среди которых в основном преобладают CaCO₃ и MgCO₃. Реакция среды грунтов от слабокислой до слабощелочной. Среднее содержание полуторных оксидов (R₂O₃) и оксида алюминия – гораздо скромнее – 6,44 и 0,26 % соответственно. По результатам минералогического анализа глинистой фракции (ее содержание от следов до 16%) установлено, что она представлена гидрослюдами и смектитом. Исследуемые грунты практически не проявляют набухаемость, но обладают разнородной объемной усадкой от 4,1 до 22,1 %. Определен седиментационный объем, являющийся классификационным признаком потенциально пльвинных отложений. Выделены потенциально пльвинные грунты двух типов: первый – пльвинные пески (без структурных связей) и второй – пылевато-коллоидные пльвины со смешанными коагуляционно-цементационными связями. Измеренные углы естественного откоса песчаных грунтов составили 31–35°, при этом установлено снижение угла на 9–12° при условии полного насыщения пород водой. Это служит дополнительным признаком склонности песчано-глинистых грунтов (заполнителя) к проявлению пльвинности.

Техногенные дисперсные грунты, слагающие осыпи в чаше отработанного карьера трубки «Айхал», представлены крупнообломочными и песчано-глинистыми разновидностями. По данным гранулометрического состава среди крупнообломочных выделены: щебенистый грунт, щебенистый с песчаным заполнителем, дресвяно-щебенистый с песчаным заполнителем и дресвяно-щебенистый с супесчаным заполнителем. Песчано-глинистые включают: супесь со щебнем, супесь щебенистую, супесь с включением дресвы и щебня и суглинок с включением дресвы и щебня [5]. Повышенное содержание пылевато-глинистых частиц (до 25–30 %) определяет высокую гидрофильность грунтов, они обладают набухаемостью и относятся преимущественно к средненабухающим разновидностям. Современное состояние грунтовой толщи характеризуется разнородным увлажнением по разрезу. Влажность изменяется от 6 до 26%. Глинистые грунты в приповерхностной части разреза увлажнены практически до текучего состояния, а в нижней – находятся в пластичном состоянии. Супеси с включением дресвы и щебня в нижней части разреза находятся в текучем состоянии, остальные прослои характеризуются твердым состоянием. Определялся показатель размокаемости связных песчано-глинистых грунтов. Скорость размокаемости грунтов различна и изменяется от 25 минут до одного часа. Получены значения коэффициента фильтрации. Его вариации для песчано-пылевато-глинистых грунтов составили 0,03 – 0,58 м/сут. Высокие фильтрационные параметры 18,1–44,3 м/сут получены для крупнообломочных образцов. Измеренные углы естественного откоса составили 29–33°, при этом установлена общая закономерность – снижения угла на 4–7° при условии полного насыщения пород водой, что в свою очередь, является также признаком склонности песчано-глинистых грунтов

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

(заполнителя) к плавуности. Значения седиментационного объема находятся в пределах 3.5–6.1 см³, что соответствует II-ому типу потенциально плавунных грунтов – пылевато-коллоидные плавунны со смешанными коагуляционно-цементационными связями. По данным состава и содержания структуроформирующих компонентов в заполнителе крупнообломочных и песчано-глинистых грунтах (водорастворимые соли, карбонаты, полторные оксиды) отмечается весьма разнородный характер засоления (общее содержание водорастворимых солей составляет 0,233–27,51 %). Выделены незасоленные, слабо засоленные, средне засоленные и сильно засоленные разновидности грунтов с хлоридно-сульфатным типом засоления. Отмечена высокая степень карбонатизации грунтов. Содержание карбонатных солей составляет 66,46–84,41 %, среди которых преобладают CaCO₃ и MgCO₃. Среднее содержание оксида алюминия – гораздо скромнее – от 0,35 до 2,76 %. Исследования минерального состава глинистой фракции, заключающиеся в определении количественного содержания глинистых минералов, влияющих на проявление различных физико-химических (гидрофильность, пластичность, набухаемость, усадка и др.) и механических (прочность, деформируемость) свойств дисперсных грунтов, выявили ее преимущественно полиминеральный состав: каолинит, хлорит, гидрослюда, смектит и следы смешанослойных минералов: иллит-смектит и хлорит-смектит.

Наличие средневыветрелых и малопрочных обломков в составе техногенных дисперсных грунтов способствует их преждевременному разрушению (за счет истирания и размокания). Остается предполагать, что со временем количество тонкодисперсного материала будет только увеличиваться.

Для определения консистенции техногенных отложений использовался метод конуса Абрамса. Данная методика позволяет оценивать подвижность дисперсных грунтов при разной степени увлажнения по осадке конуса. Пределы осадки, выраженные в сантиметрах, служат индикаторами состояния (консистенции) грунта: сухой (0–5), пластичный (4–10), мягкий (9–16) и текучий (15–30).

Исходным материалом для приготовления экспериментальных грунтовых смесей послужили техногенные отложения карьеров «Удачный» и «Айхал», обобранные в условиях подземных горных выработок, при бурении скважин, а также из тела осыпей на разных высотно-плановых участках. Гранулометрический состав определялся комбинированным методом – ситовой + пипетка для частиц <0,1 мм. Это позволяет определить долю тонкопесчаных (0,1–0,05), пылеватых (0,05–0,002) и глинистых (<0,002) фракций в составе отложений. Результаты гранулометрического анализа исследуемых грунтов представлены в таблице. Содержание глинистой фракции в обоих образцах превышает 3%, поэтому они отнесены к супесям. Количество крупнообломочного материала (> 2 мм) составляет в одном случае более 25% (трубка «Удачная»), а в другом – менее 25% (трубка «Айхал»), поэтому исследуемые грунты являются соответственно супесью дрсвяной и супесью с дресвой.

Таблица

| Объект | Размеры (мм) и содержание фракций (%) | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------|------|-------|-----------|----------|-----------|------------|--------|
| | >10 | 10-2 | 2-1 | 1-0,5 | 0,50-0,25 | 0,25-0,1 | 0,10-0,05 | 0,05-0,002 | <0,002 |
| Техногенный грунт – тр. «Удачная» | 12.3 | 17.1 | 18.5 | 11.6 | 8.1 | 6.2 | 9.5 | 13.1 | 3.6 |
| Техногенный грунт – тр. «Айхал» | 7.3 | 9.8 | 3.8 | 5.2 | 6.4 | 13.7 | 21.1 | 25.2 | 7.5 |

Влажность грунтов определялась весовым способом. Расчетная влажность достигалась путем добавления в пробу соответствующего количества (веса) воды. Для эксперимента был выбран следующий шаг расчетной влажности: грунты в воздушно-сухом состоянии, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % и т.д. Сразу после каждого эксперимента осуществлялся отбор проб для определения фактической влажности грунтовой массы.

На рисунке представлены результаты исследования консистенции техногенных грунтов карьеров «Айхал» и «Удачный» с использованием конуса Абрамса, с фактической влажностью (рис. 1) и расчетной (рис. 2). Анализ соотношений фактической влажности и величины осадки грунта выявил некоторые особенности. Супесь дресвяная (тр. Удачная) с влажностью до 14 % имеет твердую консистенцию (осадка конуса отсутствует), но уже при 17% (фактической влажности, см. рис. 1, здесь и далее мы рассматриваем фактическую влажность) она обладает пластичной консистенцией, т.е. начинает деформироваться без какого-либо внешнего воздействия; осадка конуса при этом составляет 4–6 см.

Состояние данного грунта с влажностью 21% и выше соответствует критическому, грунт приобретает текучую консистенцию, максимальная осадка конуса достигает 23.3 см. Эксперимент с супесью с дресвой (тр. «Айхал») выглядит следующим образом. Грунт с влажностью до 20 % (фактической влажности, см. рис. 1) находится в твердом состоянии, т.е. деформации отсутствуют. При влажности 29.5 % – 31,9 % состояние его соответствует пластичной консистенции (осадка конуса составляет 4.5–7.1 см), при увеличении влажности до 35.1% грунт имеет мягкую консистенцию (осадка достигает 15.7 см). Критическая влажность, соответствующая текучей консистенции, составляет 35–47.2%, в этом состоянии деформации нарастают (величина осадки достигает 23.5 см).



Рис. 1. Соотношение фактической влажности и величины осадки грунтовой массы (зеленый цвет – консистенция сухая, светло-зеленый – пластичная, желтый – мягкая, красный – текучая)

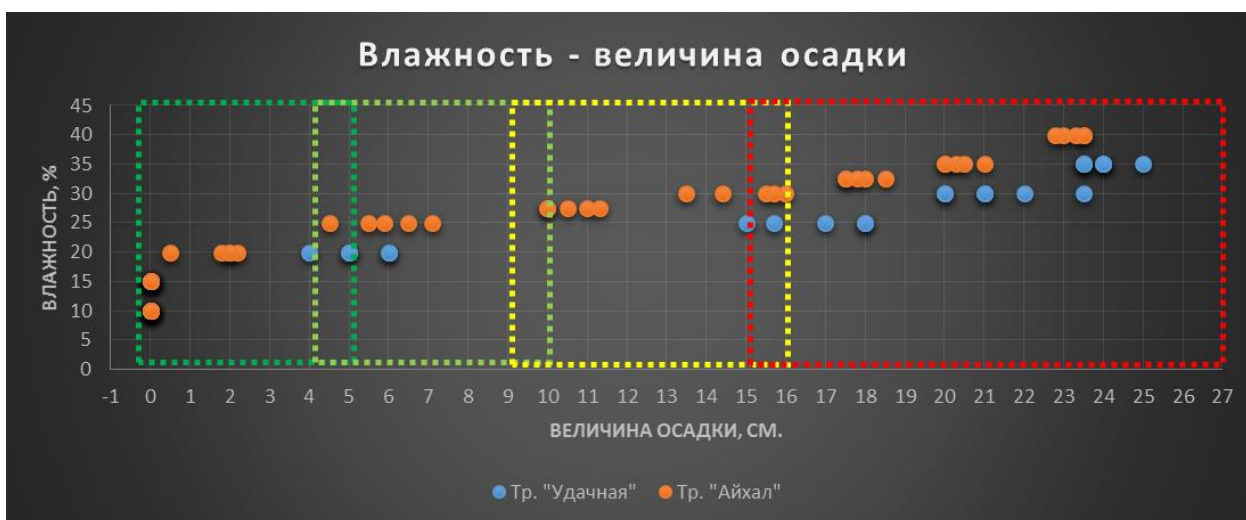


Рис. 2. Соотношение расчетной влажности и величины осадки грунтовой массы (зеленый цвет – консистенция сухая, светло-зеленый – пластичная, желтый – мягкая, красный – текучая)

Известно, что переход дисперсного грунта из одного состояния в другое сопровождается изменением его влажности. Существует две критические влажности, характеризующие пластичное состояние грунта. Первая критическая влажность соответствует минимальному значению влажности, при которой грунт становится пластичным. Для техногенного грунта из карьера трубки «Удачная» этот минимум составляет 17,3 %, а для техногенного образования из карьера «Айхал» – 29,5 %. Вторая критическая влажность – это максимальное значение влажности, при котором грунт обладает текучей консистенцией. Так, для техногенного грунта из карьера трубки «Удачная» данная влажность достигает 20,9%, а для техногенных отложений карьера «Айхал» – 32,1 %.

В результате критические значения влажности имеют достаточно существенное различие, эту разницу можно объяснить повышенной дисперсностью и гидрофильностью техногенного грунта из карьера «Айхал». Суммарное содержания пылеватых и глинистых частиц в них достигает более 30 %, а для техногенного грунта из карьера трубки «Удачная» эта сумма составляет всего 16%. Таким образом, увеличение содержания пылевато-глинистого материала в техногенных отложениях обоих карьеров способствует увеличению их влажности и возникновению сложности при их осушении. Массивы техногенных отложений разнородны по своему гранулометрическому составу, что приводит к формированию локальных обводненных зон, за счет наличия в разрезе горизонтов с низкими значениями коэффициентов фильтрации и способствует длительному процессу обводнения грунтовой толщи. В то же время крупнообломочные отложения обладают более высокими коэффициентами фильтрации и при экстремальном объеме поступления метеорных вод могут привести к неконтролируемому выпуску обводненной горной породы.

Исследования проведены в центре коллективного пользования "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН, грант № 075-15-2021-682.

Литература

1. Дроздов А.В. Горно-геологические особенности глубоких горизонтов трубки Удачной // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 2. С. 153–165.

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

2. Дроздов А.В., Иост Н.А., Лобанов В.В. Криогидрогеология алмазных месторождений Западной Якутии. Иркутск: Изд-во ИГТУ, 2008. 507 с.
3. Колганов В.Ф., Акишев А.Н., А.В. Дроздов. Геолого-геологические особенности коренных месторождений алмазов Якутии. – Мирный: «Якутнипроалмаз», 2013. – 568 с.
4. Серебряков Е.В., Гладков А.С. Геолого-структурная характеристика массива глубоких горизонтов месторождения Трубка «Удачная»//Записки Горного института. – 2021. – Т. 250. – С.512–525.
5. ГОСТ 25100–2011. Грунты. Классификация. М.: Стандартинформ. [https://docs.cntd.ru/document/1200095052] 2011. – 57 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗОН ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ОБЛАСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАОСНОВНОГО МАГМАТИЗМА

Янников А.М.

Институт «Якутнипроалмаз», АК «АЛРОСА» ПАО, г. Мирный, Россия

Криогидрогеологические условия кимберлитовых трубок Западной Якутии уникальны по своей специфике и не имеют полных аналогов. Совокупность литолого-фациальных, структурно-тектонических, гидрогеологических, петрофизических и наложенных геокриологических факторов привели к формированию условий, требующих рассмотрения самих кимберлитовых тел и прилегающих вмещающих пород в пределах зон динамического воздействия в качестве гидрогеологических структур сложного строения. Мощности таких зон составляют от первых сотен метров до полутора километров в зависимости от размеров трубки. Причем существенные отличия от региональных гидрогеологических условий отмечаются как в плане, так и в разрезе, что требует существенной детализации проводимых исследований. В качестве наглядного примера рассмотрим рассмотрим гидрогеологические условия трубки «Удачная» в пределах Западного рудного тела (ЗРТ) на глубинах 850-1100 м от дневной поверхности.

Открытая в 1955 г. кимберлитовая трубка «Удачная» является крупнейшим месторождением природных алмазов Западной Якутии. Её уникальный ресурсный потенциал позволяет вести рентабельную добычу подземным способом до глубины более 1600 м от дневной поверхности. Месторождение характеризуется сложными гидрогеологическими условиями, изучение и актуализация которых происходит на регулярной основе в процессе увеличения глубины отработки месторождения. При подготовке эксплуатационных блоков в отм.-480 – -780 м по Западному рудному телу были зафиксированы зоны высокой обводнённости, отличные по параметру проводимости (КМ (Т)) от регионального среднекембрийского водоносного комплекса на данных отметках. Для изучения данного факта был выполнен комплекс исследований, включавший в себя бурение опытных скважин из подземных горных выработок, кустовые и одиночные выпуски природных рассолов, т.к. по опытным скважинам наблюдался самоизлив. Выполненные исследования в интервалах выявленных зон повышенной обводнённости заключались в режимных гидрогеологических наблюдениях по сети пробуренных скважин. Исследования включали в себя:

1. Ежедневные замеры уровней по сети пробуренных в интервале -465 – -780 м абс. скважин;
2. Ежедневные замеры расхода по самоизливающимся скважинам, с отбором проб для определения температуры изливающихся рассолов;
3. На южном фланге ЗРТ выполнен опытный налив по схеме скважина СГФ №33 – закачная, скважины № СГФ 18, 24, 32 и 34 – наблюдательные;
4. На северном фланге ЗРТ выполнена опытная кустовая откачка из скважины СГФ №8, скважины СГФ №9 и СГФ №18 – наблюдательные;
5. На северо-западном фланге ЗРТ выполнена опытная кустовая откачка из скважины СГФ №1, скважины № СГФ №2, СГФ №3, СГФ №6, СГФ №7, СГФ №15, СГФ №18, СГФ №23 и СГФ №24 – наблюдательные;
6. На северо-восточном фланге ЗРТ выполнена опытная кустовая откачка из скважины СГФ №16, скважины № СГФ №9, СГФ №12, СГФ №14, СГФ №16 и СГФ №17 – наблюдательные;
7. На восточном фланге ЗРТ выполнена опытная кустовая откачка из скважины СГФ №23, скважины № СГФ №9, СГФ №16, СГФ №19, №21, СГФ №22, СГФ №23, СГФ №24, №28 и СГФ №35 – наблюдательные.

Всего, по сети из 73 скважин было выполнено 1270 замеров уровней (по скважинам с отсутствием самоизлива), 2092 замера расходов самоизлива, были отобраны 2092 пробы воды для определения минерализации. Все опытные скважины вскрывают либо коллекторы среднекембрийского водоносного комплекса во вмещающих породах, либо пройдены по кимберлитам ЗРТ, в том числе в интервале фиксации зон повышенной обводнённости.

Среднекембрийский водоносный комплекс является источником поступления природных насыщенных рассолов к подземным выработкам рудника Удачный. Водоносный комплекс приурочен к переслаивающимся карбонатным отложениям известняково-доломитовой толщи ($E_2 id$) и карбонатным отложениям верхней пачки удачинской свиты ($E_{1-2} ud^2$) нижнего и среднего кембрия. Кровлей водоносного комплекса служат карбонатно-глинистые отложения мархинской свиты верхнего кембрия (отм. -184 – -479 абс. м). Подошвой комплекса являются плотные карбонатные породы нижней части удачинской свиты, залегающие на глубинах с отметкой -1050 – -1120 абс. м [1]. Общая мощность водовмещающих пород в районе месторождения составляет порядка 800–830 м. По результатам гидрогеологических исследований, в разрезе среднекембрийский водоносный комплекс разделяется на два водоносных горизонта (СВГ¹ и СВГ²), существенно отличающиеся фильтрационными свойствами. Изучаемый интервал сопряжён именно с СВГ², поэтому приведём его краткую гидрогеологическую характеристику.

Второй водоносный горизонт среднекембрийского водоносного комплекса (СВГ²) приурочен к верхней части удачинской свиты, представленной рифовыми кавернозно-трещиноватыми известняками и доломитами (мощностью до 450 м). Кровлей водоносного горизонта служат глинистые пачки карбонатных пород, залегающие на отметках от -650 до -700 абс. м. Подошвой горизонта являются плотные, практически водоупорные эпифитоновые и органогенно-обломочные известняки удачинской свиты, залегающие в интервале -1050 – -1120 абс. м. Мощностью водоупорной пачки, разделяющей первый и второй водоносные горизонты, составляет около 70 м. Тип коллекторов водонасыщенных пород

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

горизонта – кавернозно-поровый [2, 3]. По результатам лабораторных исследований керна коэффициент пористости ($K_p^{общ}$) пород, слагающих коллекторы СВГ² в пределах Далдынской флексуры, варьирует в пределах 0,4–2,1 % при средней величине 1,18 %. В районе трубки «Удачная» коэффициент пористости ($K_p^{общ}$) пород коллекторов СВГ² варьирует в пределах 0,4–16,5 % при средней величине 3,55%. По результатам поинтервальных исследований пластоиспытателями КИИ-95 суммарные водопритокки варьируются от 92,5 до 330,0 м³/сут. Водоносный горизонт характеризуется высокими значениями пластовых давлений, которые изменяются от 7,0 до 15,6 МПа и увеличиваются к подошве горизонта. По данным поинтервального опробования пластоиспытателем, водопритокки из коллекторов составляют от 0,02 до 1,2 л/с, а проводимость (КМ (Т)) от 0,024 до 0,59 м²/сут. Подземные воды второго водоносного горизонта среднекембрийского водоносного комплекса представлены, главным образом, весьма крепкими хлоридными кальциевыми рассолами с минерализацией 380–400 г/дм³ [4].

Учитывая достаточно невысокие показатели проводимости (КМ (Т)) (не превышающие 1 м²/сут) второго водоносного горизонта среднекембрийского водоносного комплекса, при отработке запасов в отм. -480 – -780 м не ожидалось высоких притоков природных рассолов. Прогнозный расход по ЗРТ не превышал 50 м³/час. Однако в процессе проведённых исследований суммарный приток к сети опытных скважин, по причине наличия высоко проводимых зон во вмещающих породах, превысил прогнозные величины более чем в 2 раза.

Всего за период с февраля 2021 по апрель 2022 из пробуренных скважин самоизлилось 348 086 м³ природных рассолов, при этом отмечается существенная неоднородность емкостных свойств: – из скважин, вскрывших зоны разуплотнения в кимберлите ЗРТ, излилось 86 031 м³ (или 25 % от суммарного объёма); – из скважин, пробуренных во вмещающих породах, излилось 248 404 м³ (или 71% от суммарного объёма).

В течение второго квартала 2022 г. из скважин самоизлилось 121 523 м³ природных рассолов: – из скважин, вскрывших зоны разуплотнения в кимберлите ЗРТ, излилось 38 378 м³ (или 31% от суммарного объёма); – из скважин, пробуренных во вмещающих породах, излилось 83 145 м³ (или 69 % от суммарного объёма).

В течение третьего квартала 2022 г. из скважин самоизлилось 119 286 м³ природных рассолов: – из скважин, вскрывших зоны разуплотнения в кимберлите ЗРТ, излилось 33120 м³ (или 28% от суммарного объёма); – из скважин, пробуренных во вмещающих породах, излилось 86 166 м³ (или 72 % от суммарного объёма).

В течение четвёртого квартала 2022 г. из скважин самоизлилось 126 505 м³ природных рассолов: – из скважин № 5гр и № 5гр', вскрывших зоны разуплотнения в кимберлите ЗРТ, излилось 36 653 м³ (или 29% от суммарного объёма); – из скважин №№ 5 (ЭРР 2), 10 (ЭРР 2), СГФ-16 и СГФ-23, пройденных по кимберлитам ЗРТ, но не вскрывшим полости, излилось 5 562 м³ (или 4% от суммарного объёма); – из скважин, пробуренных во вмещающих породах, излилось 84 290 м³ (или 67 % от суммарного объёма).

Суммарно за весь период наблюдений излилось 715,5 тыс. м³ природных рассолов, динамика самоизлива представлена на рисунке 1.

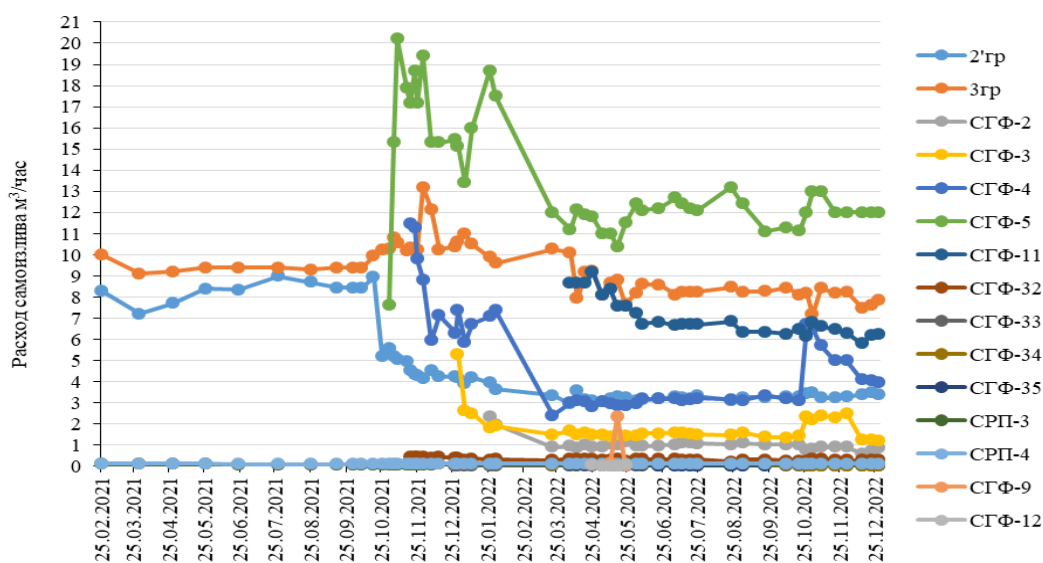


Рис. 1. Динамика изменения самоизлива по скважинам

В результате проведенных опытно-фильтрационных работ было установлено, что объект исследования характеризуется микроблочным строением [5], причём блоки между собой существенно отличаются по проницаемости: параметр проводимости (КМ (Т)) составляет от 0,3 до 430 м²/сут; а коэффициент пьезопроводности от $0,5 \times 10^5$ до $9,9 \times 10^6$ м²/сут. Причём значение 0,3 м²/сут получено в южной части в пределах вмещающих пород, а максимальные значения в зонах контактов рудного тела с вмещающими, в рудном теле проводимость (КМ (Т)) в пределах 50–100 м²/сут (табл.).

Анализируя информацию, приведенную в таблице 1 и на рисунках 1, 2 возможно сделать следующие выводы:

а) наиболее водопроводимые блоки приурочены к зонам пересечения субмеридиональных (региональных) и субширотных (кимберлитконтролирующих) разломов. Среди прочих выделяются зоны:

- расположения скважин СГФ-2 и СГФ-3 (северо-западный фланг ЗРТ, с величинами КМ (Т) 327–430 м²/сут);

- расположения скважин СГФ-8 и СГФ-9 (северная часть ЗРТ, с величинами КМ (Т) 135–360 м²/сут);

- расположения скважин СГФ-21 и СГФ-22 (восточная часть ЗРТ со стороны межтрубья, с величинами КМ (Т) 153–375 м²/сут;

СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ

б) остальное ЗРТ характеризуется параметрами КМ (Т), не превышающими 150 м²/сут. Данный параметр является достаточно высоким и превышает изначально прогнозировавшийся (по данным предыдущих исследований) более чем в 10 раз;

с) на южном фланге ЗРТ, в зоне расположения скважины СГФ-33, зафиксирован КМ (Т) = 0,3 м²/сут, соответствующий региональным значениям среднекембрийского водоносного комплекса на данных отметках.

Таблица

Результаты опытно-фильтрационных работ

| № п/п | Скважина | Проводимость, КМ (Т) (м ² /сут) | Коэффициент пьезопроводности, а (м ² /сут) |
|-------|----------|--|---|
| 1 | СГФ-1 | 150 | 0,7×10 ⁶ |
| 2 | СГФ-2 | 327 | 7,1×10 ⁶ |
| 3 | СГФ-3 | 430 | 6,7×10 ⁶ |
| 4 | СГФ-6 | 56 | 4,9×10 ⁶ |
| 5 | СГФ-7 | 49 | 0,21×10 ⁶ |
| 6 | СГФ-8 | 360 | 5,6×10 ⁶ |
| 7 | СГФ-9 | 135 | 0,5×10 ⁶ |
| 8 | СГФ-14 | 51 | 0,13×10 ⁶ |
| 9 | СГФ-15 | 95 | 9,9×10 ⁶ |
| 10 | СГФ-16 | 75 | 1,7×10 ⁶ |
| 11 | СГФ-18 | 153,6 | 0,9×10 ⁶ |
| 12 | СГФ-19 | 98 | 7,5×10 ⁶ |
| 13 | СГФ-21 | 153 | 2,3×10 ⁶ |
| 14 | СГФ-22 | 375 | 0,5×10 ⁶ |
| 15 | СГФ-23 | 105 | 0,33×10 ⁶ |
| 16 | СГФ-24 | 119 | 0,43×10 ⁶ |
| 17 | СГФ-28 | 94 | 0,6×10 ⁶ |
| 18 | СГФ-33 | 0,3 | 0,5×10 ⁵ |
| 19 | СГФ-35 | 172 | 0,4×10 ⁶ |

В результате проведенной интерпретации была построена карта-схема блокового распределения проводимости (КМ (Т)) (рис. 2).

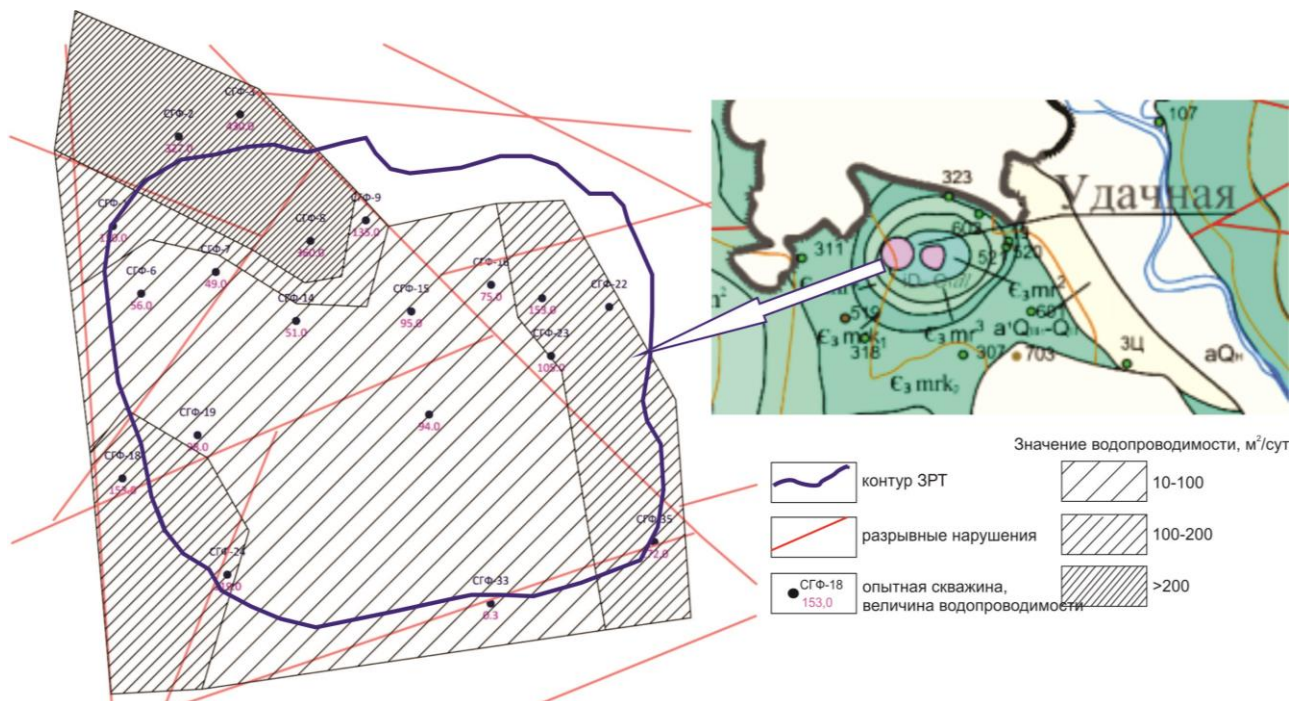


Рис. 2. Блоковое распределение проводимости (КМ (Т)) (м²/сут)

Полученные вариации проводимости (КМ (Т)) были использованы для оценки емкостных запасов, выявленных в пределах ЗРТ зон неоднородности, а также определения расчётных параметров для системы опережающего водопонижения. Необходимо отметить, что в результате проведенных исследований прогнозный приток к системе подземных горных выработок рудника Удачный был увеличен на 100 %, что в свою очередь является доказательством практической значимости проведенных исследований.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Литература

1. Колганов, В. Ф. Горно-геологические особенности коренных месторождений алмазов Якутии [Текст] / В. Ф. Колганов, А. Н. Акишев, А. В. Дроздов. – Мирный, Мирнинская типография, 2013, – 568 с.
2. Дроздов, А.В. Криогидрогеология алмазных месторождений Западной Якутии [Текст] / А.В. Дроздов, Н.А. Иост, В.В. Лобанов. – Иркутск: Изд-во ИГТУ, 2008. – 507 с.
3. Особенности гидрогеологического строения и гидрохимической зональности кимберлитовой трубки Удачная [Текст] / А.В. Дроздов, К.Н. Егоров, С.П. Готовцев, И. В. Климовский // Комплексные мерзлотно-гидрогеологические исследования. – Якутск: ИМ СО АН СССР, 1989. – С. 145–155.
4. Янников, А.М. Гидрогеология Алакит-Мархинского кимберлитового поля [Текст] / А.М. Янников. – Мирный: Изд-во ЗЯНЦ/ЯНА, 2022а. – 132 с.
5. Янников, А.М. Гидродинамическая характеристика удачинской свиты в околотрубном массиве трубки «Удачная» (РС (Якутия)) [Текст] / А.М. Янников // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXIX Всероссийской молодежной конференции. – Иркутск, 2021. – С. 302-304.
6. Алексеев, С. В. Рассолы глубоких горизонтов кимберлитовой трубки Удачная [Текст] / С. В. Алексеев, Л.П. Алексеева, А.С. Гладков, Н. С. Трифонов, Е. В. Серебряков, С. С. Павлов, А. В. Ильин // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 4. -С. 1235–1253.

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО: ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

| | |
|---|----|
| Вакуленко Л.Г., Новиков Д.А., Черных А.В., Максимова А.А., Николенко О.Д., Хвощевская А.А., Никитенков А.Н. МАРГАНЦЕВОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ РЕКИ ЧЕРНОЙ, КАК ЭТАП ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА (КРЫМСКИЙ ПОЛУОСТРОВ) | 4 |
| Дребот В.В., Лепокурова О.Е. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ТОРЕЙСКИХ ОЗЕР КАК РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА | 8 |
| Ершов В.В. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД..... | 12 |
| Зиппа Е.В. ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ..... | 16 |
| Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Челноков Г.А., Ермаков А.В., Латыпова М.Р. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИДКОЙ, ТВЕРДОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ (КРЫМСКО-КАВКАЗСКИЙ РЕГИОН) ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ | 20 |
| Мусин Р. Х., Хамитов А. Д. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ГЛИНИСТЫХ ПЕРВИЧНО МОРСКИХ ТОЛЩАХ | 24 |
| Плюснин А.М. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АБРАЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ БЕРЕГОВ БАЙКАЛА В СВЯЗИ С ПОДЪЕМОМ УРОВНЯ ПЛОТИНОЙ ИРКУТСКОЙ ГЭС..... | 28 |
| Потурай В.А. УГЛЕВОДОРОДЫ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАРЫМШИНСКОГО И СЕВЕРНОГО УЧАСТКОВ (ПАРАТУНСКАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА, КАМЧАТКА) | 32 |
| Сергеева А.В., Кириухин А.В., Тсучия Н., Усачева О.О., Каргашева Е.В., Назарова М.А., Кузьмина А.А. ВЛИЯНИЕ ПРИТОКА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ КАЛЬЦИЕВЫХ ВОД НА ПОКАЗАНИЯ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ ПРОДУКТИВНОГО РЕЗЕРВУАРА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ..... | 36 |
| Страховенко В.Д., Малов Г.И., Овдина Е.А., Малов В.И. ИЗОТОПНЫЕ ВАРИАЦИИ УГЛЕРОДА, СЕРЫ В САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЕР РАЗНЫХ ЛАНДШАФТНЫХ ЗОН ЮГА СИБИРИ | 41 |
| Украинцев А.В., Плюснин А.М. РАСТВОРЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В АЗОТНЫХ ТЕРМАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ..... | 45 |
| Хаустов А.П. Органическое вещество и неравновесность геохимических систем..... | 49 |
| Шавецкина А.Ш., Волынкин С.С., Бортникова С.Б. МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ МЫШЬЯКА В ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ХОВУ-АКСЫ (ТУВА)..... | 53 |
| Шварцева О.С. ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ТОРФЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛЕСОСТЕПНОЙ ЗОНЫ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ) | 55 |

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

| | |
|--|----|
| Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., Лубкова Т.Н. РАВНОВЕСНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕОТЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВА СВИНЦОВО- ЦИНКОВЫХ РУДНЫХ ЖИЛ НА КАРБОНАТНОМ БАРЬЕРЕ В ПОЗДНИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ..... | 57 |
| Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Девятова А.Ю., Житова Л.М., Гора М.П. ФОРМЫ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПАРО-ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ ОТ ТЕХНОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА | 61 |
| Бугаев И.А., Сидкина Е.С., Конышев А.А., Громьяк И.Н. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТВАЛОВ «КРАСНАЯ ГЛИНКА» НА СОСТАВ ВОД ВОДООХРАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ Г. ПИТКЯРАНТА | 65 |
| Гаськова О.Л., Шварцева О.С., Гаськов Д.И., Вагнер С.Э., Нуриев Д.Р. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ ОСНОВНЫХ ПОРОД ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ CO ₂ (ГАЗ)..... | 68 |
| Ершов В.В. ПЕРВЫЙ ОПЫТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ (ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС РНГЕЕОС) В ГИДРОГЕОХИМИИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ | 72 |
| Малов А.И., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА МИГРАЦИЮ И ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ДРЕНАЖНЫХ ВОД НА МЕСТОРОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ..... | 76 |
| Никитенков А. Н., Новиков Д. А., Корнеева Т. В. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ В РАДОНОВЫХ ВОДАХ ЮГА СИБИРИ | 79 |
| Павлов С. Х. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СОДОВОГО ТИПА | 83 |
| Соктоев Б.Р., Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Арынова Ш.Ж. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25-100° С | 87 |
| Солдатова Е.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ И АДСОРБЦИИ МОЛИБДЕНА ВТОРИЧНЫМИ МИНЕРАЛАМИ | 89 |
| Храмченков М.Г., Трофимова Ф.А., Долгополов Р.Э. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ И РАСТВОРОВ С НАБУХАЮЩИМИ ГЛИНИСТЫМИ ПОРОДАМИ | 92 |
| Царев М.А., Лободенко И.Ю., Позин А.В., Родин А.В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БЕТОНА ПРИ РАСТВОРЕНИИ | 95 |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

СЕКЦИЯ 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

| | |
|--|-----|
| Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Светлаков А.А., Пеллинен В.А. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ОКИНСКОГО ПЛАТО (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)..... | 101 |
| Белова А.С., Дутова Е.М. ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ПРИМОРСКОГО КРАЯ..... | 104 |
| Борзенко С.В., Комогорцева И.А., Неронова Д.С. ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СЕРЫ В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ | 108 |
| Лаврушин В.Ю., Ермаков А.В., Груздев А.Р., Покровский Б.Г., Кулемеев П.С., Артаманов К.А. ГЕНЕЗИС СОЛЕВОГО СОСТАВА И СЕЗОННЫЕ ВАРИАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ($\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{18}\text{O}$ И $\Delta^2\text{H}$ В H_2O , $\Delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, $\Delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$) ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ РЕК О. ВРАНГЕЛЯ..... | 112 |
| Лебедева Л.С., Павлова Н.А. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДОЛИ ВОДЫ РАЗНОГО ВОЗРАСТА В ИСТОЧНИКАХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ | 116 |
| Лепокурова О.Е., Плавник А.Г., Иванова И.С. ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ Н, О И С В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНА ТАЗОВСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕКСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЯНАО)..... | 118 |
| Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЗБАССА КАК РЕЗУЛЬТАТ ДЛИТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА-УГОЛЬ-МЕТАН..... | 122 |
| Новиков Д.А. U-ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОБЬ-ЗАЙСАНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ В СВЯЗИ С ПОИСКАМИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА..... | 126 |
| Потапов Е.Г., Лаврушин В.Ю., Ермаков А.В., Лиева Н.М. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗЕЛЕНЧУКСКОГО РАЙОНА КАРАЧАЕВО-ЧЕРКЕССКОЙ РЕСПУБЛИКИ | 131 |
| Пыряев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хвашевская А.А. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ О, Н И С В РАДОНОВЫХ ВОДАХ СИБИРИ | 134 |
| Токарев И.В., Яковлев Е.Ю., Бородулина Г.С., Дружинин С.В., Зыков С.Б. АНОМАЛЬНЫЕ ИЗБЫТКИ УРАНА-234 И КЛИМАТИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОТНОШЕНИЙ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (ЛЕНИНГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ И ЮГО-ЗАПАД КАРЕЛИИ)..... | 138 |
| Токарев И.В., Яковлев Е.Ю., Ерохин С.А., Тузова Т.В., Дружинин С.В., Пучков А.В. ДИАГНОСТИКА КОМПОНЕНТОВ СТОКА МАЛОГО ГОРНОГО ВОДОСБОРА С ОЛЕДЕНЕНИЕМ НА БАЗЕ ДАННЫХ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ ВОДЫ (БАССЕЙН Р. АЛА-АРЧА, СЕВЕРНЫЙ СКЛОН КИРГИЗСКОГО ХРЕБТА)..... | 141 |
| Алентьев Ю.Ю., Адонин Н.Р., Жилина Е.Н., Лисёнков А.Б., Оманбоев Д. И., Язиков Е.Г., Кокорев О.Н. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО МОНИТОРИНГА КОМПОНЕНТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ ПУНКТОВ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ..... | 144 |

СЕКЦИЯ 4. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ CO_2 И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

| | |
|--|-----|
| Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е., Николаева И.Ю., Лубкова Т.Н., Воробьев С.А., Масанов А.Ю., Гаранин К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЕНСАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ЗА СЧЕТ КАРБОНИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО КИМБЕРЛИТА НА РУДНИКАХ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ГРУППОЙ КОМПАНИЙ «АЛРОСА» | 146 |
| Крайнов А.Ю., Пыльник С.В. О ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАСТОВОГО ФЛЮИДА В ПРЕДЕЛАХ УЧАСТКА ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ..... | 150 |
| Мальшков С. Ю., Гордеев В. Ф., Поливач В. И. ВЫЯВЛЕНИЕ И МОНИТОРИНГ АКТИВНЫХ ТЕКТОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ЕСТЕСТВЕННОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛИ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ МЕСТ ПОДЗЕМНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ПРОГНОЗА ОПАСНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ..... | 151 |
| Машкова Д.М., Шварцева О.С. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ПАО «НОВОСИБИРСКИЙ ЗАВОД ХИМИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ»..... | 153 |
| Никитенко О.А. ВЛИЯНИЕ ЭМИССИИ CO_2 НА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ (НА ПРИМЕРЕ ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА) | 155 |
| Новиков Д.А., Фомина Я.В., Юрчик И.И., Никитенков А.Н., Деркачев А.С., Черных А.В., Дульцев Ф.Ф., Максимова А.А. КОНЦЕПЦИЯ ОЦЕНКИ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ РОССИИ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS | 159 |
| Попов С.Н., Кокорев О.Н., Заведий Т.Ю., Маневич А.И. ГЕОМЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЛИЗИ НАГНЕТАТЕЛЬНОЙ СКВАЖИНЫ НА ПУНКТАХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ | 161 |
| Родионова А.А., Куликowa С.А., Воробей С.С. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МКФ МАТРИЦЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА | 163 |

| | |
|--|------------|
| Томс Л.С., Батрак Г.И., Кондратюк А.А., Байдарико Е.А., Кокорев О.Н. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ОЦЕНКИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПУНКТА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ПГЗ ЖРО) ФИЛИАЛА «СЕВЕРСКИЙ» ФГУП «НО РАО» | 167 |
| Фомина Я.В., Новиков Д.А., Юрчик И.И., Деркачев А.С., Никитенков А.Н., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В. ПЕРСПЕКТИВЫ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS В ПРЕДЕЛАХ МОСКОВСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА | 168 |
| Харитоновна Н.А., Асеева А.В., Корзун А.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД В КАЧЕСТВЕ РЕЗЕРВУАРА ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ CO₂ | 172 |
| Хархордин И.Л., Тудвачёв А.В. ПРОГНОЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗЫ ПРИ ЗАКАЧКЕ CO₂ НА ДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОДЗЕМНОМ ХРАНИЛИЩЕ ГАЗА | 175 |
| Чередова Т.В., Дорошкевич С.Г. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНДЕНСАТА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ЗАХОРОНЕНИЯ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ (НА ПРИМЕРЕ СВАЛКИ Г. УЛАН-УДЭ) | 179 |
| Юрчик И.И., Новиков Д.А., Жарков Р.В. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР ЮГА ОСТРОВА САХАЛИН ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS | 183 |
| Язиков Е.Г., Кокорев О.Н., Иванов М.А., Дудин Е.П. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ПОДЗЕМНОГО СКВАЖИННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА И ЗАКАЧКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ (НА ПРИМЕРЕ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГИДРОГЕННОГО ТИПА И ПУНКТА ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ФИЛИАЛА «СЕВЕРСКИЙ» ФГУП «НО РАО» | 186 |
| СЕКЦИЯ 5. РОЛЬ ГАЗА И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА | |
| Бадминов П.С., Дутова Е.М., Смекалин О.П., Оргильянов А.И. Кузеванов К.И., Крюкова И.Г., Ескин А.Ю., Сурмаажав Д. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕЛИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ | 191 |
| СЕКЦИЯ 6. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА | |
| Васильев Д.И. АНАЛИЗ УРОВНЕЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕОГЕНОВЫХ, ПАЛЕОГЕНОВЫХ, МЕЛОВЫХ И ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИРТЫШ – ОБСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА | 195 |
| Малов Г.И., Страховенко В.Д., Овдина Е.А., Малов В.И. ОЦЕНКА ДЕПОНИРОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ ОЗЁР УЛАГАНСКОЙ ДОЛИНЫ И УКОКСКОГО ПЛОСКОГОРЬЯ (ГОРНЫЙ АЛТАЙ) | 198 |
| Овдина Е.А., Страховенко В.Д., Малов Г.И., Малов В.И. ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОХИМИИ СИСТЕМЫ СУБСТРАТ-ПОЧВА-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ МАЛЫХ ОЗЕР УЛАГАНСКОЙ ДОЛИНЫ (РУССКИЙ АЛТАЙ) | 201 |
| Пургина Д.В., Моисеева Ю.А., Гусева Н.В., Семилетов И.П. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПОРОВЫХ ВОДАХ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИДЕЛЬТОВОЙ ОБЛАСТИ РЕКИ ЛЕНА | 204 |
| Тананаев Н.И., Исаев В.С. ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА ГОРОДА ВОРКУТА | 209 |
| Чупаков А.В., Забелина С.А., Прасолов С.Д., Чупакова А.А., Прилуцкая Н.С., Трудова Н.С., Шпанов Д.А., Селянина С.Б., Широкова Л.С. СУТОЧНАЯ ДИНАМИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ КОНТИНУУМЕ ИЛАССКОГО БОЛОТНОГО МАССИВА | 213 |
| СЕКЦИЯ 7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВОД В ОСОБЫХ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБСТАНОВКАХ | |
| Абрамова В.А., Замана Л.В., Борзенко С.В. ГИДРОГЕОХИМИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ | 217 |
| Адьякса И.П., Пасечник Е.Ю., Савичев О.Г. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ГРУНТОВЫХ ВОД, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВЫХ НУЖД, В РАЙОНЕ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (ЛУСИ) В СИДОАРДЖО (ПРОВИНЦИЯ ВОСТОЧНАЯ ЯВА, ИНДОНЕЗИЯ) | 220 |
| Барановская Е.И., Харитоновна Н.А., Маслов А.А. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЭССЕНТУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ | 224 |
| Бородулина Г. С., Токарев И. В. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ШУНГИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД (КАРЕЛИЯ) | 228 |
| Ветошкина А.В., Паничев А.М., Вах Е.А. РАДИОАКТИВНЫЕ (ТН, U) ЭЛЕМЕНТЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНОВ АКТИВНОЙ ГЕОФАГИИ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ | 231 |
| Гостева И.А., Хвощевская А.А. ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ | 234 |
| Драчев С.С. ЗНАЧЕНИЕ РОДНИКОВОГО СТОКА, КАК РЕСУРСА ПИТЬЕВЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ АЛТАЙ | 238 |
| Замана Л.В. ТИПОМОРФНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АЗОТНЫХ ТЕРМ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА ИХ ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОПРОЯВЛЕНИЙ | 241 |

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

| | |
|--|-----|
| Замана Л.В., Усманова Л.И. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОЗОЛОТОВАЛА ЧИТИНСКОЙ ТЭЦ-1 (ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)..... | 244 |
| Здвижков М.А. КОНЦЕПЦИЯ ПРОГРАММЫ ВОДНОБАЛАНСОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАПОВЕДНИКА «ВАСЮГАНСКИЙ» | 247 |
| Колубаева Ю.В., Иванова И.С. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИТЬЕВЫХ ВОД НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ И ОЦЕНКА РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ | 251 |
| Кулаков В.В. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И АНТРОПОГЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ХАБАРОВСКОМ ВОДНОЙ УЗЛЕ | 255 |
| Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Филатова О.Р. ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РОДНИКОВ ОСОБО ОХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДА И ЮГО-ЗАПАДА ГОРОДА МОСКВЫ | 259 |
| Максимова А.А., Пырьев А.Н., Хвощевская А.А. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА НА ПРИМЕРЕ БАЙДАРСКОЙ ДОЛИНЫ (КРЫМСКИЙ ПОЛУОСТРОВ) | 263 |
| Моисеева Ю.А., Пургина Д.В. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ | 266 |
| Озерский А.Ю. К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В МАССИВЕ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМЫХ АРХЕЙСКИХ ПОРОД В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА..... | 269 |
| Оргильянов А.И., Аракчаа К.Д., Пырьев А.Н., Крюкова И.Г., Сметанина И.В. СУБМИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ МОНГУН-ТАЙГИНСКОГО МАССИВА (ЮГО-ЗАПАДНАЯ ТУВА) | 273 |
| Павлов А.А., Брагин И.В., Челноков Г.А., Харитонова Н.А. НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИДРОХИМИИ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ТУРАНО-БУРЕЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ | 277 |
| Павлова Н.А., Федоров М.А., Федоров А.А. ПОДМЕРЗЛОТНЫЕ ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ НАТРИЕВЫЕ ВОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ..... | 280 |
| Паламарчук В.А., Лебедева Л.С., Павлова Н.А. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРОЧИЩА «ПЕСКИ», ЗАБАЙКАЛЬЕ | 284 |
| Прошкина А.Л., Харитонова Н.А., Барановская Е.И. ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА | 287 |
| Романова Т.И., Копылова Ю.Г. РАЗНОВИДНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ ВОД РОДНИКОВ Г.ХАНТЫ-МАНСКИЙСКА | 292 |
| Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Галин А.Н. ФОРМИРОВАНИЕ химического СОСТАВА МАЛОЙ РЕКИ СТАРОПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ (НА ПРИМЕРЕ ЛЕВИХИНСКОГО РУДНИКА, СРЕДНИЙ УРАЛ)..... | 296 |
| Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Наволокина В.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ШЛАМА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ШАХТНЫХ ВОД (НА ПРИМЕРЕ ЛЕВИХИНСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО РУДНИКА, СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ) | 301 |
| Савичев О.Г. ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВОМ ПОДЗЕМНЫХ, РЕЧНЫХ И БОЛОТНЫХ ВОД В ТАЕЖНОЙ ЗОНЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ..... | 304 |
| Старостина С.И., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б. МИГРАЦИЯ РУДНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД В ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ | 312 |
| Таскина Л.В., Замана Л.В. ФОРМЫ МИГРАЦИИ И МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ДРЕНАЖНЫХ ВОДАХ НОВОШИРОКИНСКОГО ЗОЛОТОПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ) | 315 |
| Торопов А.С., Сидкина Е.С., Коньшев А.А. СОДЕРЖАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ | 319 |
| Филатова О.Р., Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД ПРИ СКЛАДИРОВАНИИ ВМЕЩАЮЩИХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ ПОРОД..... | 323 |
| Харитонова Н.А., Барановская Е.И., Челноков Г.А., Брагин И.В., Корзун А.В. ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД КИРГИЗКОЙ ЧАСТИ ТЯНЬ-ШАНЯ | 327 |
| Черных А.В., Новиков Д.А., Хвощевская А.А., Максимова А.А. ОСОБЕННОСТИ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ЮГО-ЗАПАДНЫХ РАЙОНОВ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА | 331 |
| Чечель Л.П., Замана Л.В. УРАН И ТОРИЙ В ВОДАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ | 335 |

СЕКЦИЯ 9. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА-ГАЗ-ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

| | |
|--|-----|
| Дутова Е.М., Шитов А.В., Кац В.Е., Драчев С.С. ДИНАМИКА ГЕЛИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ГОРНОГО АЛТАЯ | 339 |
| Ильин А.В., Иост Н.А., Литвинова И.В. ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ТЕХНОГЕННЫХ, ПЛАСТОВЫХ ВОД И ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ КРИОЛИТОСФЕРЫ НА ОБЪЕКТАХ АК «АЛРОСА» | 342 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|------------|
| Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Овдина Е.А., Малов Г.И. ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ПРИРОДНЫМИ ВОДАМИ | 346 |
| Рыбченко А.А., Акулова В.В., Янников А.М., Душкин Е.П. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА КОНСИСТЕНЦИЮ ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЛМАЗОДОБЫВАЮЩИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯКУТИИ | 350 |
| Янников А.М. ФОРМИРОВАНИЕ ЗОН ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ОБЛАСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАОСНОВНОГО МАГМАТИЗМА..... | 354 |

Научное издание

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Труды V Всероссийской научной конференции с международным участием
имени профессора С.Л. Шварцева

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *Е.Ю. Пасечник*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ