Сибирское отделение Российской академии наук
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
Забайкальский государственный университет

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

**Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием**

20–25 августа 2018 г., г. Чита

Улан-Удэ
Издательство БНЦ СО РАН
2018

Siberian branch of the Russian Academy of Sciences
Institute of natural resources, ecology and Cryology SB RAS
Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS
Transbaikal State University

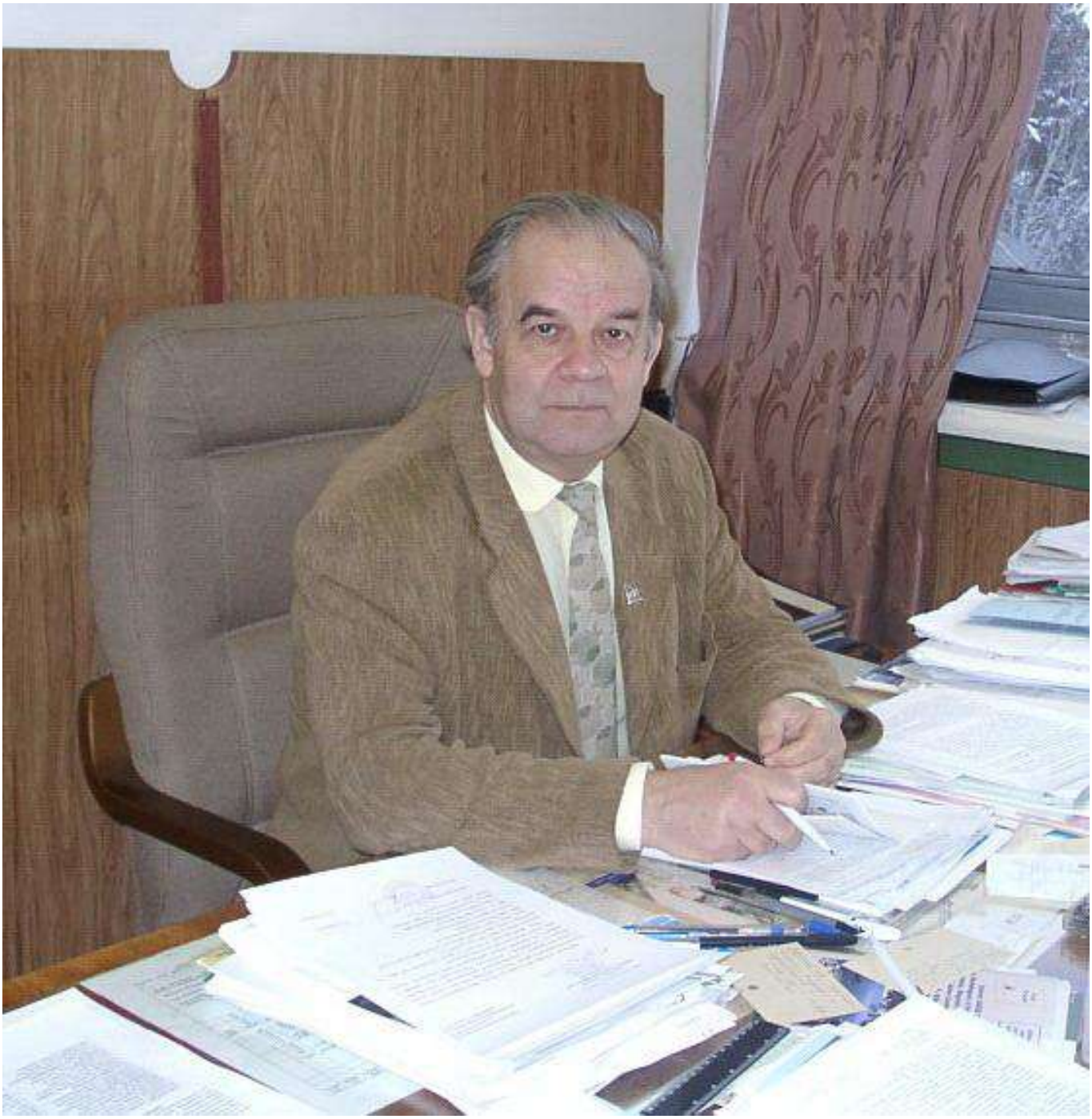
# THE GEOLOGICAL EVOLUTION OF THE WATER-ROCK INTERACTION

**Proceedings Of The
Third all-Russian Scientific Conference
With International Participation**

20–25 August 2018, Chita

Ulan-Ude
BSC SB RAS Publisher
2018

**ПОСВЯЩАЕТСЯ ПАМЯТИ**
**СТЕПАНА ЛЬВОВИЧА ШВАРЦЕВА**



УДК 556.3+556.5
ББК 26.326
Г 36

**Редакционная коллегия:**
**ответственные редакторы:** к. г.-м. н. Л. В. Замана, д. г.-м. н. С. Л. Шварцев
**члены редколлегии:** к. г.-м. н. В. А. Абрамова, д. г.-м. н. С. В. Алексеев, к. г.-м. н. С. В. Борзенко, д. г.-м. н. С. Б. Бортникова, д. г.-м. н. А. М. Плюснин, д. х. н. Б. Н. Рыженко, Л. П. Чечель

Г 36 **Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами**: мат-лы третьей Всерос. конф. с междунар. участием 20–25 августа 2018 г., г. Чита [Электронный ресурс] / Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука, Забайкальский государственный университет; [отв. ред.: к. г.-м. н. Л. В. Замана, д. г.-м. н. С. Л. Шварцев]. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 484 с.

ISBN 978-57925-0536-0

В сборнике представлены доклады участников третьей Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», которая прошла в г. Чите 20–25 августа 2018 г. В докладах отражены результаты исследований по широкому кругу фундаментальных и прикладных проблем геологической и геохимической эволюции системы «вода – горная порода» как в естественных, так и в нарушенных человеческой деятельностью условиях. Значительное внимание уделено физико-химическому моделированию процессов формирования вод, изучению геохимии соленых вод и рассолов, термальных и минеральных вод, исследованиям изотопного состава и многим другим вопросам.

Для широкого круга специалистов в области геологии, гидрогеологии, гидрологии, гидрогеохимии, гидробиологии, а также преподавателей и студентов.

This proceeding contains reports presented by participants from all over Russia as well as international participants in a symposium" The Geological Evolution of the Water-Rock Interaction", held in Chita on August 20 – 25, 2018. The reports present research materials covering a wide range of issues relating to the fundamental and applied problems of geological and geochemical evolution of the system" water–rock", arising in both natural and disturbed by human conditions. Considerable attention is paid to the physical and chemical modeling of water formation, the study of the geochemistry of salt water and brines, thermal and mineral waters, studies of isotope composition and many other issues. Proceedings of this conference are of interest to a wide range of experts in the field of geology, hydrogeology, hydrology, hydrogeochemistry, hydrobiology, as well as for academic instructors and students.

**УДК 556.3+556.5**
**ББК 26.326**

*Проведение конференции и подготовка ее материалов осуществлены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-20057), Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, а также спонсорской помощи Л. В. Заманы (ИПРЭК СО РАН), О. Е. Лепокуровой (ТФ ИНГГ СО РАН).*

© Коллектив авторов, 2018
© Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 2018
© Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, 2018

ISBN 978-57925-0536-0

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение системы «вода – порода» как научное направление заложено работами В.И. Вернадского и практически начало развиваться после публикации им книги «История природных вод» (1933 г.). Важное значение для его становления имело издание в 1965 г. книги американских ученых Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста «Растворы, минералы, равновесия», спустя три года опубликованной в переводе в нашей стране. Окончательно сформировалось оно с проведением в 1974 г., а затем регулярно раз в три года международных симпозиумов «Взаимодействие вода–порода» (WATER-ROCK INTERACTION), собирающих в последние годы до 500 специалистов со всего мира. Последний такой симпозиум (WRI-15) состоялся в 2016 г. в Португалии, по решению Генеральной ассамблеи которого следующий симпозиум WRI-16 будет проходить в 2019 г. в г. Томске. Выбор этого города во многом определился заслугами в данной области исследований томской школы гидрогеохимиков, объединившей специалистов разных регионов России. Здесь же прошла и I Всероссийская конференция «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», организованная по инициативе лидера школы проф. С.Л. Шварцева.

Интерес ученых к проблеме взаимодействия воды с горными породами активно растет с каждым годом, с развитием этого научного направления связывается научный прогресс в таких областях знаний как эволюция в окружающем мире, происхождение жизни, механизмы ускорения эволюционных процессов, эволюция гидросферы, природа усложнения, механизмы рудо- и нефтеобразования и др. Решение всех этих проблем находится на начальной стадии, но имеет большие перспективы в познании окружающего мира. Практическое значение исследований состоит в выяснении процессов и механизмов формирования химического состава вод как важнейшего природного ресурса, без которого невозможно существование самой жизни, в определении масштабов и поиске путей предотвращения растущего техногенного загрязнения гидросферы, рационального использования воды в питьевых, лечебных, промышленных, рекреационных целях и др.

Научная проблематика, заложенная в самом названии конференции, вызвала широкий интерес специалистов России, что подтвердила Вторая конференция, прошедшая в 2015 г. в г. Владивостоке. На ней было представлено 14 пленарных и 139 секционных докладов, охватывающих основные направления исследований, касающихся взаимодействия воды с горными породами и имеющих важное фундаментальное и прикладное значение в области наук о Земле.

На организуемую Третью конференцию заявлено 127 докладов, из них 14 отобрано в качестве пленарных, 85 будут представлены в виде устных и 28 – стендовых секционных. Тематика их охватывает широкий круг вопросов, касающихся роли и участия воды в образовании рудных месторождений; изотопного состава, геохимии и формирования термальных и углекислых вод, рассолов и соленых озерных вод, пресных вод зоны гипергенеза; трансформации химического состава воды в зонах техногенеза; физико-химического моделирования процессов взаимодействия в системе вода-порода; гипергенного минералообразования и др.

Одна из важных задач нынешней конференции – инициировать активное участие российских специалистов в предстоящем международном симпозиуме WRI-16. Это будет способствовать росту уровня исследований в нашей стране, более широкому признанию достигнутых у нас результатов и публикации их в высокорейтинговых зарубежных журналах, откроет новые возможности для российского участия в международном сотрудничестве в области исследований геохимических взаимодействий в системе вода-порода.

*Председатель программного комитета д. г.-м .н. С. Л. Шварцев*
*Председатель организационного комитета к. г.-м. н. Л. В. Замана*

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-6-9

## ПРОБЛЕМНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДОВ И РАССОЛОВ

**Алексеев С.В.[1], Алексеева Л.П.[1, 2]**
[1]*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: salex@crust.irk.ru*
[2]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

АННОТАЦИЯ: В настоящей статье рассмотрены геохимические особенности подземных льдов в осадочных толщах и кимберлитовых трубках Якутской алмазоносной провинции, а также слагающих бугры пучения в Восточных Саянах, и подземных рассолов Оленекского криоартезианского бассейна. Охарактеризованы микрокомпонентный состав и распределение РЗЭ в подземных льдах, приведены результаты моделирования степени равновесия рассолов относительно основных породообразующих минералов водовмещающих осадочных толщ. К числу нерешенных геохимических вопросов отнесены отрицательная аномалия Eu в подземных льдах и недонасыщение крепких рассолов карбонатами.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Эволюция подземной гидросферы тесно связана с общим ходом природных процессов на Земле. В областях распространения мерзлых пород протекание процессов взаимодействия в системе вода-порода характеризуется особенностями, обусловленными фазовыми переходами. В криогенных водоносных системах компонентами подземной гидросферы являются воды в твердой фазе и воды с большим содержанием растворенных солей – рассолы (криопэги). Генезис и особенности формирования химического состава этих типов подземных вод представляет несомненный научный интерес.

### 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подземные льды изучены в осадочных толщах и кимберлитовых трубках до глубины 250 м в пределах трех крупных алмазоносных районов Якутии и в буграх пучения с ледяным ядром в долине р. Сенца (Окинское плоскогорье, Восточные Саяны). Исследованные рассолы – это подмерзлотные подземные воды Оленекского криоартезианского бассейна (Западная Якутия). Макрокомпонентный состав расплавов льда и рассолов проанализирован по стандартным методикам в ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН, содержание микроэлементов – в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН методом ICP-MS.

### 3. ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ЛЬДОВ

Геохимические особенности отражают условия формирования льда в конкретной геологической среде при конкретном температурном режиме кристаллизации воды определенного химического состава. Установлено, что по химическому составу ледяные ядра бугров пучения гидрокарбонатные натриево-кальциевые и кальциево-натриевые, минерализация расплава ледяного ядра не превышает 20 мг/дм$^3$, а жидкой фазы из ледогрунта – до 150 мг/дм$^3$. Речные и озерные воды имеют гидрокарбонатный кальциевый состав. Их минерализация составляет 84-132 и 125-192 мг/дм$^3$. Для оценки содержания микрокомпонентов и редкоземельных элементов (РЗЭ) и выявления закономерностей их распределения определена концентрация 60 элементов в расплавах льда и поверхностных водах. Профили распределения микрокомпонентов и РЗЭ в ледяном ядре, ледогрунте одного из бугров пучения, в поверхностных водах (~~водах~~ рр. Сенца, Жомболок, оз. Хухэ-Нур, двух малых озер) и дождевой воде представлены на рис. 1 и 2.

*Микрокомпоненты.* Кривые распределения микрокомпонентов в логарифмическом масштабе показывают в целом синхронное изменение содержания микрокомпонентов во льду, ледогрунте, поверхностных и дождевых водах. Можно было бы заключить, что возможным источником воды для формирования бугров пучения являются воды р. Сенца. Однако при анализе графиков распределения абсолютного содержания микрокомпонентов в чистом льду и ледогрунте и сравнении их с дождевыми водами было установлено, что все пробы обогащены кремнием, фосфором, железом, алюминием и цинком, причем во льду повышенное содержание этих элементов прослеживается по всей мощности ледяного ядра (от 0,3 до 1,2 м). В ледогрунте и в поверхностных водах зафиксирована только повышенная концентрация кремния (максимальная – 5785 мкг на глубине 6,4 м).

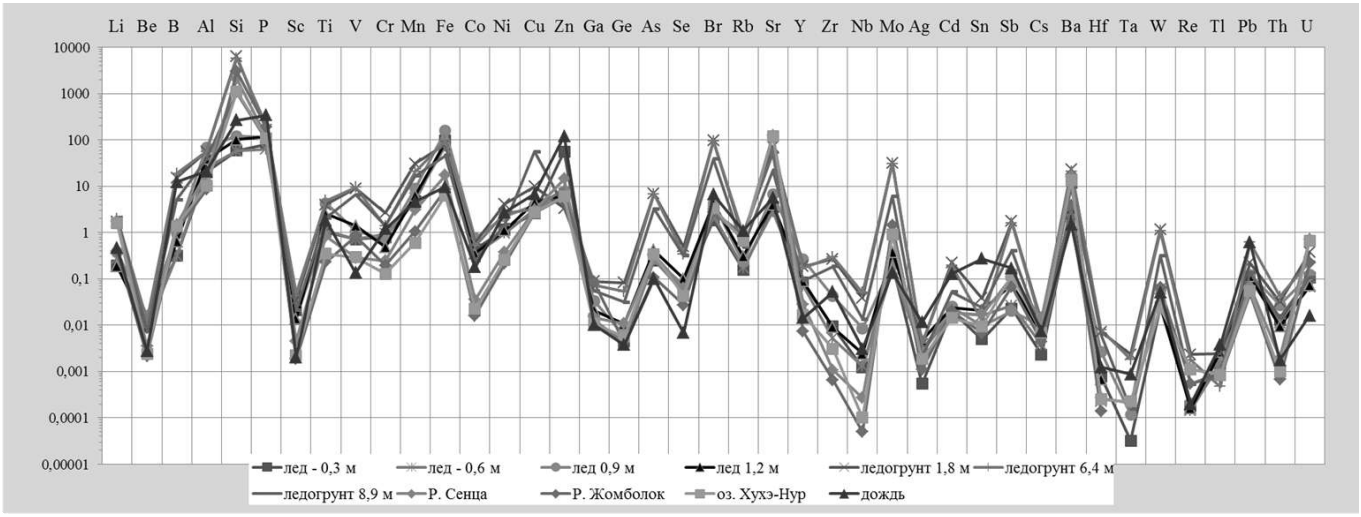



Рис. 1. Содержание микрокомпонентов в ледяном ядре, ледогрунте бугра пучения (на разной глубине), поверхностных водах и дождевой воде в долине р. Сенца.

Очевидно, что источник поступления цинка и фосфора в подземный лед – это дождевые воды, которые, инфильтруясь сквозь обогащенные железом и алюминием почвы, накапливали эти элементы в своем составе и обеспечивали их привнос в формирующееся ледяное ядро. Высокое содержание кремния во льду и ледогрунте, вероятно, обусловлено участием в процессе сегрегационного льдообразования подземных вод подрусловых и подозерных таликов, гидравлически связанных с поверхностными водами.

*Редкоземельные элементы*. Содержание РЗЭ в ледяных ядрах бугров пучения в целом изменяется от десятитысячных долей мкг/дм$^3$ для тяжелых РЗЭ до 0,51 мкг/дм$^3$ для легких РЗЭ. Для чистого льда характерно высокое содержание La, как и в воде р. Сенца. Концентрация других РЗЭ на 1-2 порядка больше, чем в речных и озерных водах.

Спектры распределения РЗЭ во льду и ледогрунте бугров пучения не похожи на спектры их распределения ни в дождевых водах, ни в водах региональных рек и озер (рис. 2). Более того, при сравнении с подземными льдами в осадочных породах и кимберлитах Западной Якутии, а также в воде р. Сытыкан обнаружена несхожесть спектров. Для текстурообразующих льдов и речных вод Западной Якутии свойственны ярко выраженная положительная европиевая аномалия и примерно равное содержание легких и тяжелых РЗЭ. Для ледяного ядра бугра пучения, напротив, характерна отрицательная аномалия Eu и небольшое преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. В нижележащей льдоминеральной части бугра пучения установлена повышенная концентрация Eu, однако профиль не имеет четкой Λ-образной формы, типичной для подземных льдов. Отрицательная аномалия европия характерна для аэрозолей Атлантического океана [4] и дождевой воды над океанами [5]. С чем связана отрицательная аномалия Eu в ледяном ядре бугра пучения, который сформировался в Алтае-Саянской горной стране (практически в центральной части Евразийского континента)? Этот вопрос требует свого решения. На формирование климата региона существенное влияние оказывают западные воздушные массы, с которыми связано выпадение основного количества осадков, а также континентальный воздух умеренных широт в предгорьях Алтая и Саян.

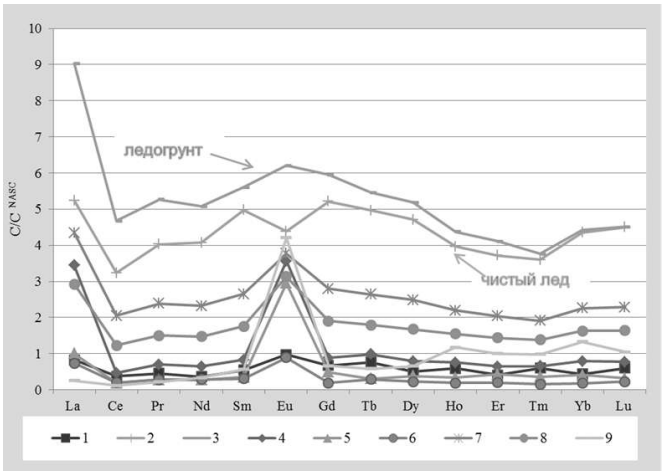



Рис. 2. Среднее содержание РЗЭ в пробах воды (нормализованное на NASC – Северо-Американский сланец). В долине р. Сенца: 1 – дождь, 2 – ледяное ядро бугра пучения, 3 – ледогрунт бугра пучения; 4 – р. Сенца, 5 – оз. Хухэ-Нур; 6 – р. Жомболок; в Западной Якутии: 7 – лед в осадочных породах, 8 – лед в кимберлитах, 9 – р. Сытыкан.

Распределение РЗЭ в ледяном ядре бугра пучения отражает обстановки формирования отложений. Тип литогенеза характеризует отношение ∑Ce/∑Y (где ∑Ce=∑(La-Gd), ∑Y=∑Tb-Lu,Y), а его значение 2,5-4 выступает границей аридного и гумидного климатов: <2,5 – аридные, >4 – гумидные климатические условия. В ледяном ядре отношение ∑Ce/∑Y в среднем составляет 3,6, что свидетельствует о переходном типе климата между аридным и гумидным в период формирования бугра пучения.

## 4. ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ РАССОЛОВ

Подземные воды Оленекского криоартезианского бассейна (КАБ) в Западной Якутии формируют две гидрохимические зоны. В I зону входят хлоридные соленые воды, слабые и крепкие рассолы с широким диапазоном минерализации – от 31 до 200 г/дм$^3$. Среди катионов преобладают либо кальций, либо магний. Значения Cl/Br (41-84) и rNa/rCl (0.1-0.4) отношений имеют небольшой диапазон. Величина pH изменяется от 3.8 до 8. Во II зону включены хлоридные кальциевые крепкие и весьма крепкие рассолы с минерализацией от 207 до 425 г/дм$^3$. Хлор-бромное отношение составляет 27-73, натрий-хлорное – не превышает 0.3, величина pH 2.8-7.1.

В результате изучения степени равновесия подземных рассолов Оленёкского КАБ с основными минералами водовмещающих пород методом физико-химического моделирования (программный комплекс HydroGeo) установлено, что большая часть рассолов I гидрохимической зоны находится в равновесии или весьма близка к состоянию равновесия карбонатными минералами. Этот результат оказался ожидаемым, поскольку в сходных гидрогеологических структурах (например, Тунгусский артезианский бассейн) насыщенное состояние рассолов кальцитом, доломитом обоснованно объясняются такими процессами взаимодействия в системе вода-порода, как растворение и перенос вещества в результате конвекции или молекулярной диффузии в открытой системе [2, 6, 7]. Вероятно, равновесное состояние рассолов I гидрогеохимической зоны Оленекского КАБ обусловлено такими же процессами взаимодействия в системе вода-порода.

Другой результат, полученный в процессе моделирования, касается рассолов II гидрохимической зоны, большая часть которых оказалась недонасыщена относительно карбонатных, сульфатных и хлоридных минералов. Причина такой неравновесности подземных вод может быть связана с историей развития системы вода-порода. В ходе позднекайнозойской геолого-геохимической эволюции Оленекского бассейна степень равновесия крепких рассолов с карбонатами могла измениться в результате разбавления рассолов солоноватыми или пресными подземными водами. Взаимодействие подмерзлотных рассолов с текстурообразующими льдами на контакте жидкой и твердой фаз при отрицательной температуре среды приводило к плавлению льдов, высвобождению определенного объема пресной воды, которая смешиваясь с рассолами, снижала их соленость. Кроме того, параметр насыщенности рассолов мог измениться и в результате миграции незамерзшей прочносвязанной воды в дисперсном заполнителе литифицированных горных пород, а также при разрушении газогидратов в процессе взаимодействия с рассолами. Все эти дополнительные порции пресных или слабоминерализованных вод могли привести к уменьшению минерализации крепких рассолов и недонасыщению минералами водовмещающих пород [1].

Однако возникает вопрос – почему подземные воды, длительное время (миллионы лет) находясь в карбонатных толщах не достигают насыщения кальцитом, хотя известно, что в эксперименте равновесие раствора с карбонатами достигается за несколько часов. В реальных пластовых условиях при температуре -2, -3 °C, давлении 1.4-1.8 МПа и pH 2-4 крепкие и весьма крепкие хлоридные кальциевые рассолы не насыщены карбонатами. Насыщение рассолов подобного состава может быть достигнуто только в нейтральной среде (pH 6-7). Измерение водородного показателя портативным pH-метром HANNA непосредственно на устье самоизливающейся скважины, пробуренной в глубоких горизонтах кимберлитовой трубки Удачная, показало значение pH 4-4,5, причем время стабилизации этого значения достаточно велико, а иногда оно не достигает постоянной величины. Возможно, это связано с различием температуры изливающегося рассола (-2°C) и воздуха в камере шахты, которая составляет 8-10 °C. Известная обратная закономерность – понижение pH раствора при росте его температуры – не прослеживается в шахтных водах: значения pH в отобранных пробах рассолов, измеренные в лабораторных условиях при t 25°C, уже составляют 4,57-5,8.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования подземных льдов и высокоминерализованных подземных вод не позволяют на настоящем этапе однозначно ответить на все вопросы о формировании геохимических особенностей подземных льдов в буграх пучения и крепких рассолов глубоких горизонтов артезианских бассейнов.

Особенности микрокомпонентного состава подземных льдов бугров пучения в Восточных Саянах дают основание предположить, что вероятным источником воды, из которой формировалось ледяное ядро, являются атмосферные осадки. Однако этот тезис вступает в противоречие с первоначальной гипотезой смешанного сегрегационно-инъекционного происхождения ледяного ядра [3]. Явное различие спектров распределения редкоземельных элементов в подземных льдах бугров пучения и осадочных пород и кимберлитов объяснить пока не представляется возможным.

Недонасыщение хлоридных кальциевых крепких рассолов, залегающих в карбонатных толщах, к кальциту и доломиту, установленное при физико-химическом моделировании, требует дополнительного изучения равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода в Оленекском криоартезианском бассейне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 17-17-01158).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Шварцев С.Л., Трифонов Н.С., Сидкина Е.С. Особенности геохимической эволюции хлоридных кальциевых рассолов Оленекского криоартезианского бассейна в позднем кайнозое // Геохимия. 2017. № 5. – С. 429-444.

2. Букаты М.Б. Равновесие подземных рассолов Тунгусского бассейна с минералами эвапоритовых и терригенных формаций. Геология и геофизика, 1999. № 40(5). – С. 750-763.

3. Васильчук Ю.К., Алексеев С.В., Аржанников С.Г., Алексеева Л.П., Аржанникова А.В., Буданцева Н.А., Васильчук А.К., Чижова Ю.Н., Изотопный состав инъекционно-сегрегационной ледогрунтовой залежи в долине реки Сенца, Восточный Саян // ДАН. 2016. Том 471, № 6. – С. 697-702.

4. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.

5. Колесов Г.М., Аникеев В.В., Савенко В.С. Геохимические аспекты распределения редкоземельных элементов в системе океан-атмосфера // Геохимия, 1976. № 6. – С. 934-936.

6. Сидкина Е.С., Новиков Д.А., Шварцев С.Л. Равновесие подземных рассолов западной части Тунгусского артезианского бассейна с минералами вмещающих пород // Вестник Томского государственного университета, 2012. № 364. – С. 187-192.

7. Шварцев С.Л., Букаты М.Б. О роли горных пород в формировании крепких рассолов хлоридно-кальциевого типа // Доклады РАН. 1995. № 342(4). – С. 530-533.

## PROBLEM ASPECTS OF GROUND ICE AND BRINES GEOCHEMISRY

**Alexeev S.V.[1], Alexeeva L.P.[1, 2]**
[1]*Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: salex@crust.irk.ru*
[2]*Irkutsk state university, Irkutsk, Russia*

ABSTRACT: The article presents the geochemical features of ground ice in sedimentary rocks and kimberlites pipes of the Yakutian diamond-bearing province and ground ice inside of frost mounds in the Eastern Sayan Mountains as well and ground brines of the Oleniok cryoartesian basin. Trace elements and REE distribution in ground ice are characterized; the simulation results of equilibria with respect of major rock-forming minerals of water-enclosing sedimentary rocks are presented. The unsolved geochemical issues are negative Eu anomaly in ground ice and strong brine undersaturation by carbonates.

DOI:10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-10-17

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБОСНОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СТОКА

**Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Макарова М.А.**
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru*

АННОТАЦИЯ: Ранее нами [1, 2, 4] были развиты принципы фильтрационного разделения водных проб с высоким содержанием коллоидов на размерные фракции (каскадная фильтрация) и изучения их миграции с микроэлементами. Результаты изучения совместной миграции большого числа элементов (до 40-60) и ОВ речного стока показали высокую перспективность метода при выделении размерных фракций, при поиске устойчивых геохимических ассоциаций микроэлементов, различно адсорбированных на взвесях. Фильтрация с использованием до 7-11 номиналов фильтров при последовательно уменьшающемся диаметре пор оказалась также эффективным способом изучения комплексообразования микроэлементов с РОВ водных объектов [3, 10]. Однако, использование мембранных фильтров из органических материалов различной природы (капрон, лавсан, модифицированная нитроцеллюлоза и др.) имеет свою специфику, ограничения, связанные с собственной адсорбционной активностью. Статья посвящена новому методу непрерывной фильтрации.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время анализ недостатков методов каскадной фильтрации с заменой разделяющих перегородок привел нас к созданию нового и эффективного способа исследования динамики разделения на узкие размерные фракции без замены исходной перегородки, где функции основной разделяющей мембраны выполняет непрерывно формирующийся слой осадка в режиме «непрерывная фильтрация». Процесс фильтрования через такой слой осадка как разделяющую мембрану имеет ряд характерных особенностей и очевидных преимуществ. При забивании пор (рис. 1) перегородки коллоидными фракциями и увеличении толщины осадка на ней всегда [3] наблюдается асимптотическое замедление объемной скорости фильтрации, которое можно линеаризовать с помощью функций нормировки: $lgD\text{-}lgV_t$ и $D^2/d^2$ (рис. 2, А-Г).

Рис. 1. Внешний вид фильтров ФиТреМ (0,2 мкм и 0,4 мкм) после непрерывной длительной фильтрации на разрежение, а количество (и толщина слоя осадка) на фильтрующей перегородке зависит от её площади, концентрации коллоидов в пробе.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование нормировочной функции $D^2/d^2 = V_{t\,(тек.знач.)} / V_{t\,(исх.знач.)}$, где D – изменяющийся во времени эффективный гидравлический диаметр пор пористой среды при текущей величине объемного расхода, $V_t$, среднем исходном известном геометрическом диаметре поры, d, и многократно определенном начальном объемном расходе по дистиллированной воде, $V_{t\,(исх.знач.)}$, позволяет определять D с необходимой степенью дискретности. Все расчеты D и обработку данных по время зависимой величине $V_t$ надо вести при фиксированной и неизменной величине гидравлического напора, найденной через высоту столба жидкости при фильтрации на разряжении 0,05-0,3 р (атм). Такой же аппарат расчетов при знании начального расхода по дистиллированной воде и знании заявленного номинала среднего диаметра пор может быть применен для любых фильтров со сложной геометрией порового пространства (рис. 3). Обычно гидравлический диаметр используется как характеристика сечения фильтрационного потока в расчетах безразмерных критериев Re, Nu, Pe. Гидравлический диаметр, $D = 4S / P$, см, – отношение учетверенной площади поперечного сечения потока к периметру, и его величина используется в ряде безразмерных параметров в решении задач, связанных с движением потоков жидкости в трубах, а также в пористых материалах. При описании движения жидкости в трубах или порах с переменной формой и площадью поперечного сечения предпочтительно использовать именно гидравлический диаметр D.

Смоченным периметром P (см), в общем случае, называется та часть периметра живого сечения потока, которая соприкасается с ограждающими стенками. В нашем конкретном случае – это всегда длина окружности единичной трековой поры в мембране, но в общем случае для любой трехмерной пористой среды, например, в АЦМ – мембране (АЦМ – это обычная ацетат–

целлюлозная мембрана) и всегда лишь среднее, трудно определимое значение, которое соответствует длине линии границы, разделяющей пористый каркас и поровый объем.

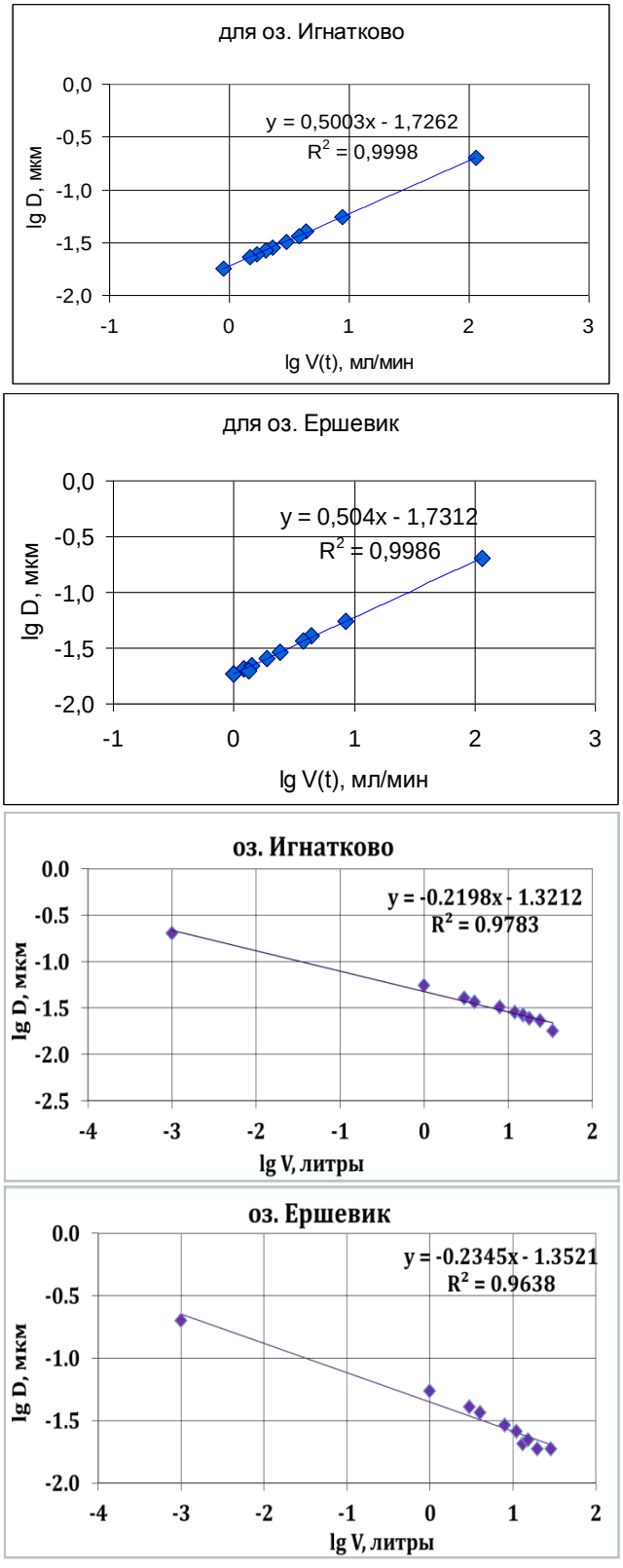



Рис. 2 (А -Г). Нормировочные функции для определения гидравлических диаметров коллоидных частиц. При больших объёмах фильтрации забивание пор приводит к проявлению осмотических эффектов. Предпочтительны уравнения по (2: А и Б).

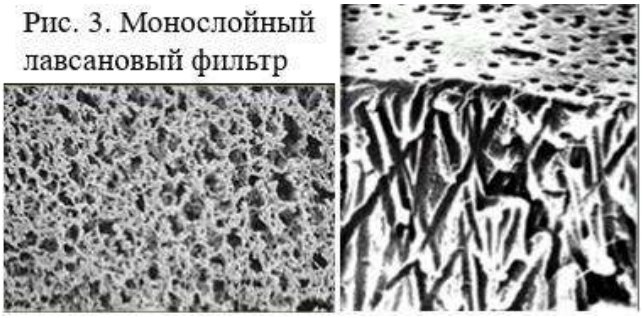


Рис. 3. Монослойный лавсановый фильтр

Периметр, Р, становится малопродуктивной величиной, и уже далеко не однозначно характеризует размер пор и пористость. В этом случае появляется необходимость в тестовой калибровке размера пор через диаметры проходящих или не проходящих молекул, обычно, сферических «глобулярных» белков, хорошо изученных в биохимии, генетике, фармацевтике. Именно из этих дисциплин к нам пришел сленговый термин «килодальтонная» мембрана. А как нам иначе (рис. 3) формализовать плохо упорядоченный трехмерный пористый каркас мембраны в отношении диаметра пор. Для нас проблема возникла, когда работы по фронтальной хроматографии при определении рядов подвижности мы начали проводить на тонкослойных мембранах, сформированных из вещества почв, речных взвесей, глин и дисперсного материала бокситов [5, 6]. Оказалось, что есть возможность корректного решения задачи без использования тестовых молекул известного размера, которые при проведении экспериментов с природными водами, естественно, загрязнят фильтраты и фильтры. Конечно, можно полагаться на авторитет фирм – изготовителей, которые не всегда выполняют тест – программы определения размеров пор, в особенности в отношении очень важного параметра, - кривой распределение пор по диаметрам.

Гидравлический диаметр для поры - это отношение учетверенной площади живого сечения к смоченному периметру D = 4S/P, так что лишь для случая цилиндрических пор трековых фильтров, гидравлический диаметр совпадает с геометрическим, так как S = πR² (или ¼πd²), а смоченный периметр, Р (см), равен длине окружности исходной цилиндрической поры, и P = πd. Мы постулируем, что при забивании поры осадком коллоидных частиц, величина смоченного периметра, Р не изменяется. В этом случае учитывается только исходный периметр, ограничивающий пору. При таком подходе фаза коллоидного геля не рассматривается в качестве автономной. В режиме фильтрования через

гель (при гель-фильтрации частиц коллоидов) и при постоянном дополнительном образовании осадка геля на поверхности перегородки из раствора коллоида изменяется только площадь проходного сечения, S, то есть именно живое сечение потока, так как гель долго сохраняет ненулевую остаточную проницаемость. Количество жидкости, проходящее через живое сечение в единицу времени, то есть объемный расход может быть легко выражен и как массовый, или весовой. Постепенное (и продолжающееся) забивание пор фильтра новыми порциями исходного фильтранта при таком режиме фильтрования означает, что мы имеем динамическую мембрану переменной проницаемости, когда живое сечение потока экспоненциально падает во времени. Для нас важно, что переменная величина живого сечения потока может быть однозначно связана с изменениями гидравлического диаметра при изменении объемного расхода. Но, в общем случае мембранных материалов, гидравлический диаметр – это условный параметр для оценки сопротивления потоку среды транспорта с разными конфигурациями элементарных линий токов при случайном распределении размеров и конфигураций пор. Первоначально развитый подход был реализован для мембран ФиТреМ, – поры цилиндрические известной проницаемости трекового фильтра по дистиллированной воде, постоянном гидравлическом напоре, известных диаметре пор и стартовой пористости, то есть задача сводилась к простому пересчету расхода в значения гидравлического диаметра для любого момента времени, найденного, в том числе, через объемы фильтратов проб и объемную скорость потока. Динамика изменения расхода для всех проб, содержащих коллоиды, была строго экспоненциальная, если выполняется ряд требований и сравниваются изменения объемной скорости с объемом фильтрата за тот же интервал времени (рис. 4 А, Б, В).

По нашему мнению, не следует ожидать появления новых закономерностей в падении скорости фильтрации через гель, то есть в изменении проницаемости фазы геля в отношении к молекулам воды. Она асимптотически стремится к пределу, определяемому просто диаметром мономеров воды (растворителя), т.е. $2{,}9\times10^{-8}$ см (2.9 Å). Этот правильный и естественный предел позволяет дать физическое ограничение нормировочной функции (рис. 3А и 3Б) и использовать его (рис. 4) для оценки необходимых объёмов фильтрации.

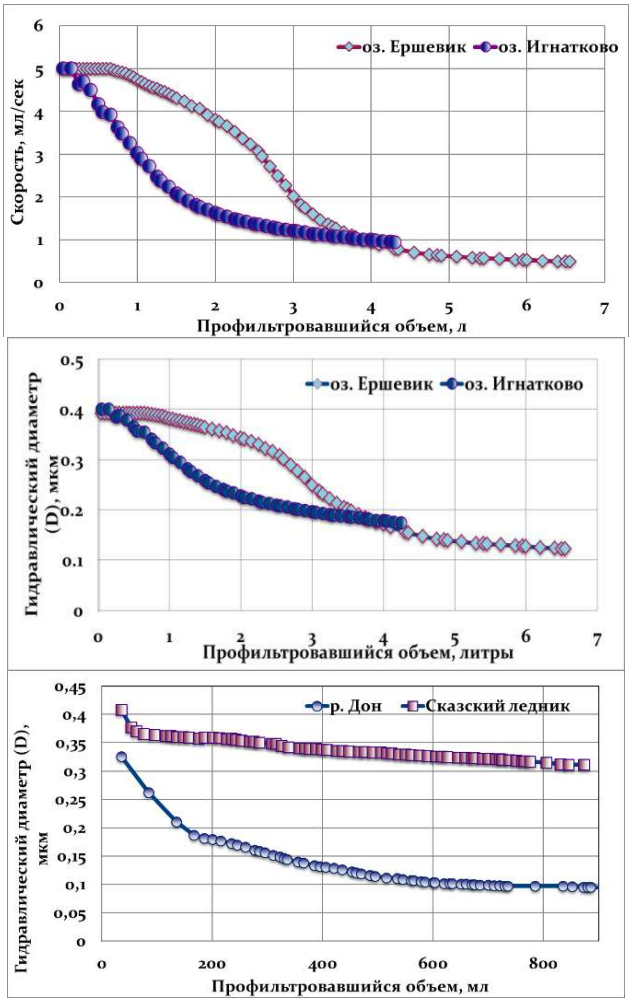



Рис. 4. Зависимости объемного расхода (А) и гидравлического диаметра (Б, В) для изученных объектов с разными вкладами частиц известной размерности коллоидов.

Однако, этого уже нельзя сказать о растворенных компонентах с другими, и как правило, с большими диаметрами комплексных ионов, молекул. Для таких растворенных компонентов и намного раньше физического предела для воды проявляются стерические ограничения, то есть ситовые эффекты, и может проявиться их иная подвижность в силу различий в величинах коэффициентов задержки «в» и перед мембраной. Реально это происходит в интервале размеров пор 10 - 100 Å ($\sim10^{-6}$ см и менее), т.е. это закономерное явление, и оно всегда наблюдается при фильтрации через поры диаметром меньше 0,01 мкм (100 Å). Явление такой же задержки для макромолекул, например, гуминовой кислоты, будет наблюдаться уже при заметно больших диаметрах пор. Но каких? Если объемный расход уменьшился в 100 раз, что соответствует такому же уменьшению площади живого сечения, то при этом гидравлический диаметр уменьшается в 10 раз, в силу квадратичной зависимости между площадью живого

сечения поры и её диаметром. Забивание поры исходного диаметра 0,2 мкм осадком геля при уменьшении потока в 100 раз соответствует уменьшению среднего гидравлического диаметра до 0,02 мкм. При этом начальная пористость, равная в среднем 7,5 % (колебания 6,8-8,2%) для фильтра ФиТреМ-0,4 мкм уменьшается также в 100 раз, то есть до 0,075%. Оценим реальность этой величины и количество гелевого осадка в пластине лавсанового фильтра толщиной 10 мкм и числом пор (отверстий) 7,5 $\times 10^7$/см$^2$. Площадь фильтрующей поверхности стандартного фильтра близка к (6,0×19,3×2 см$^2$) 231,6 см$^2$, что при общем количестве пор $1737 \times 10^7$ (7,5 $\times$107 /см$^2$ × 231,6 см$^2$) соответствует проективной площади всех пор пластины 17,37 см$^2$ (7,5%). Объем порового пространства пластины фильтра при толщине мембраны 10 мкм равен 0,0174 см$^3$. Пренебрегая малой остаточной пористостью фильтра, учитывая обычную плотность гуминовых кислот как 1,5 г/см$^3$, мы получим в итоге расчетную емкость пор мембраны для осадка как 26,1 мг ОВ гуминовой природы еще до формирования толстого слоя осадка (рис. 3) в фильтре на его поверхности. При обычных для вод рек и озёр концентрациях РОВ в 20-30 мг/л (обычных для вод этого типа и 50% массовой доле взвеси гуминовой кислоты для практически полного забивания пор достаточно фильтровать 1-2 литра. На самом деле, начальная рыхлость осадка ОВ в порах позволяет достичь перехода в режим фильтрации через коллоидный гель после фильтрования первых 3-5 литров. Однако, если основной задачей является выделение таких количеств взвесей, которые необходимы для последующих исследований и других препаративных работ, надо медленно, без перемешивания, фильтровать пробу объемом 50-100 л., что вполне реально и займет 3-5 суток.

## 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Остановимся еще раз на важности определения объемного расхода по дистиллированной воде. Хотя у трековых лавсановых мембран все поры в идеальном случае являются «калиброванными» (характерна довольно малая дисперсия диаметров одиночных пор по размерам, в 5-10%), но они не являются мембранами с однородным распределением пор, так как велика доля кластерных слияний пор. По результатам статистической обработки фильтров выяснилось, номиналы фильтров не соответствуют паспортным значениям, и для каждого используемого фильтра требуется обязательный контроль исходной объемной скорости фильтрации по дистиллированной воде. Для полного обоснования возможности использовать мембраны ФиТреМ при выделении узких размерных фракций гель - фильтрацией, была проведена статистическая обработка самих фильтров. Новые фильтры были отсняты на растровом электронном микроскопе. Для того чтобы рассчитать площадь пор и их распределение по геометрической форме (одинарные и слившиеся) для трековой мембраны была использована программа STIMAN [7]. Эта программа позволила определить соотношение слившихся пор и одинарных через коэффициент формы. Поры были приняты эллипсоидальными и считали отношением малого диаметра к большему. Если коэффициент близок к единице, его можно считать почти идеально круглым, то есть пора является одинарной. Для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм, в среднем процент одинарных пор составил 61% и суммарно-слившихся 39% (из них сдвоенных – 23% отн., строенных – 9%, учетверённых – 7% отн.), для мембраны с номиналом 0,4 мкм доля одинарных пор составила 70% и суммарно-слившиеся 30% (из них сдвоенных 20% отн., строенных – 6% отн., учетверённых – 4% отн) (рис. 5).

В дальнейшем по ним была рассчитана площадь одинарных пор 0,058 мкм$^2$ (3302 определений), а для слившихся составило 0,128 мкм$^2$ (2073 слившихся пор) и для всех пор 0,086 мкм$^2$ для фильтров 0,2 мкм; а для фильтров с диаметром пор 0,4 мкм: для одинарных пор 0,152 мкм$^2$ (1576 определений), для кластеров 0,181 мкм$^2$ (702 слившихся пор), для всех пор 0,222 мкм$^2$. При пересчете полученных данных на средний эффективный диаметр пор по всем фильтрам, мы получили, что вместо заявленного для фильтров номинала 0,2 мкм: для одинарных пор мы имеем 0,27 мкм, для слившихся – 0,38 мкм при среднем для всех пор 0,31 мкм, а для фильтров с номиналом 0,4 мкм мы имеем: для одинарных пор – 0,49 мкм, для слившихся 0,6 мкм и среднее для всех пор составило 0,53 мкм. Замеры размеров пор при электронном микроскопировании соответствуют размерам по данным рисунка 6 (рис. 6).

Принципиальное отличие развитого динамического подхода – перманентное фильтрование исходного коллоидного раствора, но по определению, всегда равновесного с истинно растворенными формами элементов, которые частично находятся на взвеси в адсорбированном состоянии.

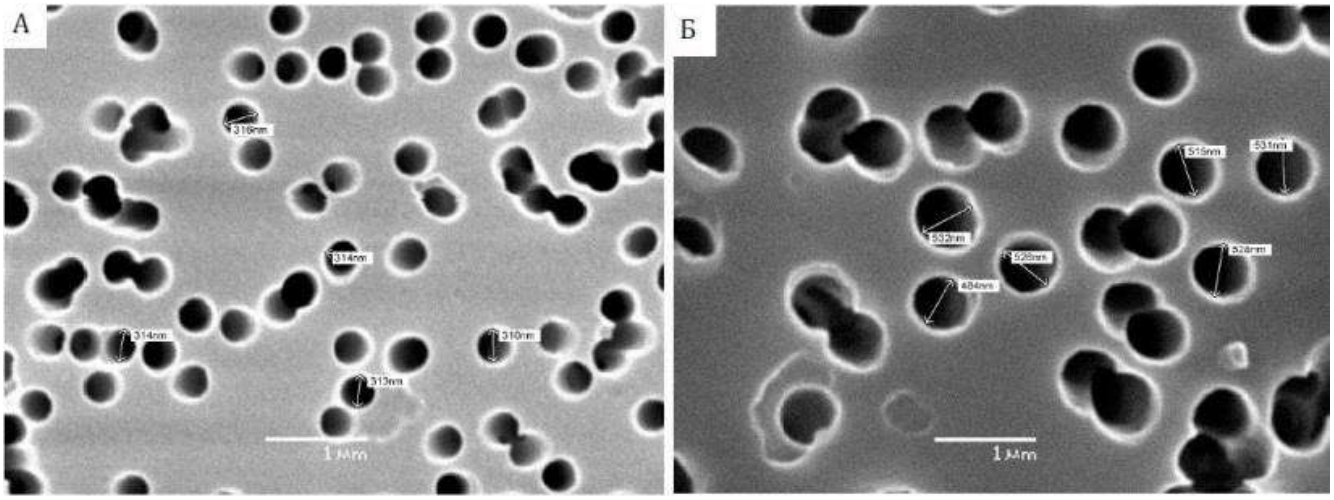



Рис. 5. А – фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, Б – фильтр с диаметром пор 0,4 мкм.

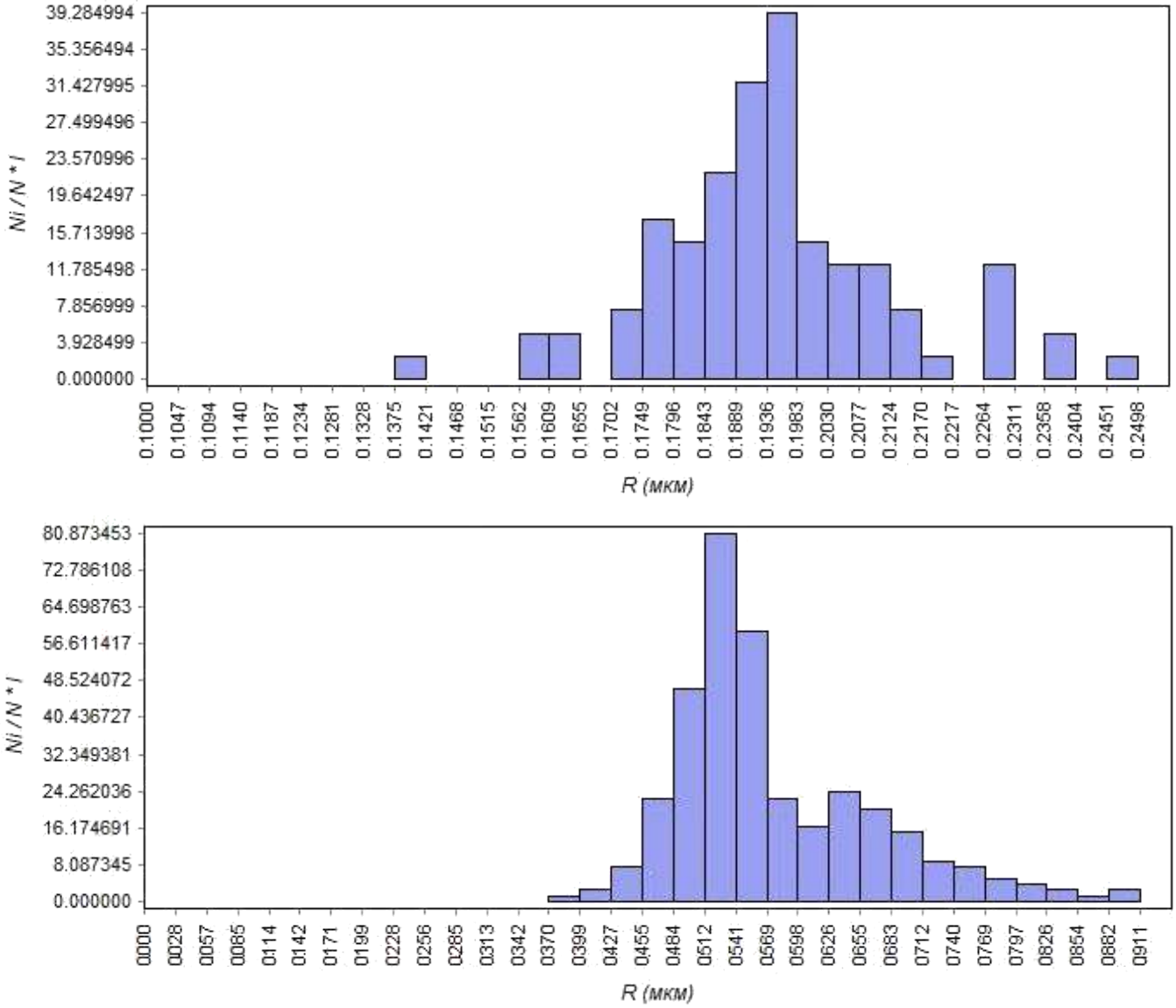



Рис. 6. Гистограммы распределения размеров пор для заявленных номиналов пор:
А – фильтр 0,2 мкм; Б – фильтр 0,4 мкм.

Следствием такого процесса является выведение на фильтре частиц коллоидной размерности, но лишь с той долей микроэлементов, которая именно на них адсорбирована. Поэтому кривые изменения концентрации от времени (и от общего объема фильтрата) также имеют вид закономерных асимптот (рис. 7-16), где нижним пределом для элемента является его стационар-

ная концентрация, и именно в истинно растворенной форме.

Важной задачей при обработке экспериментальных результатов является корректное и наглядное отображение динамики выведения той доли элемента, которая адсорбирована на коллоидной взвеси. Проще всего это осуществлять в координатах $\Delta C$ – D, где $\Delta C = C - C_0$. Но предпочтительно использование графиков функции $C/C_0$–lgD при найденной высокой линейности зависимости между lgD и lgV, являющейся следствием того, что гидравлический диаметр и объемный расход подобным образом зависят от динамики уменьшения живого сечения потока.

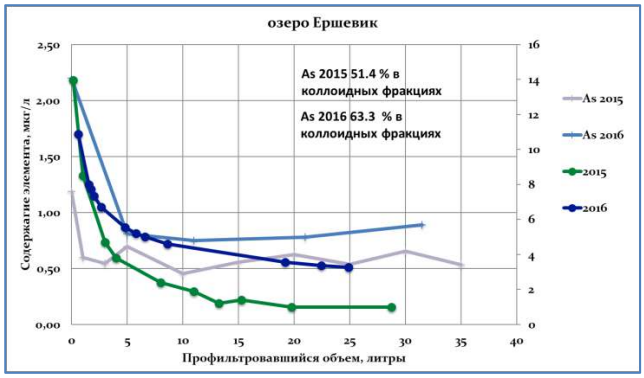



Рис. 7. Концентрационная зависимость для As в оз. Ершевик по данным 2015 и 2016 годов.

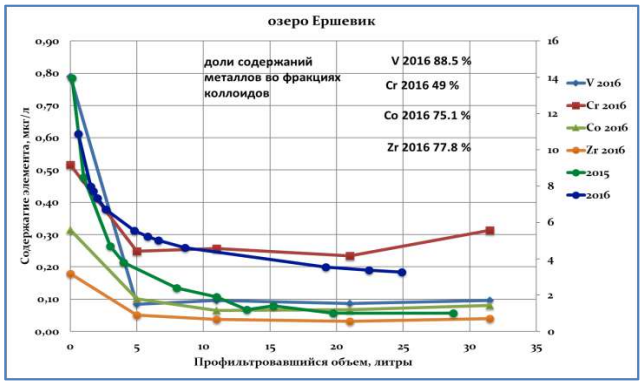



Рис. 8. Кривые выведения V, Cr, Co, Zr по данным экспериментов (оз. Ершевик, 2016).

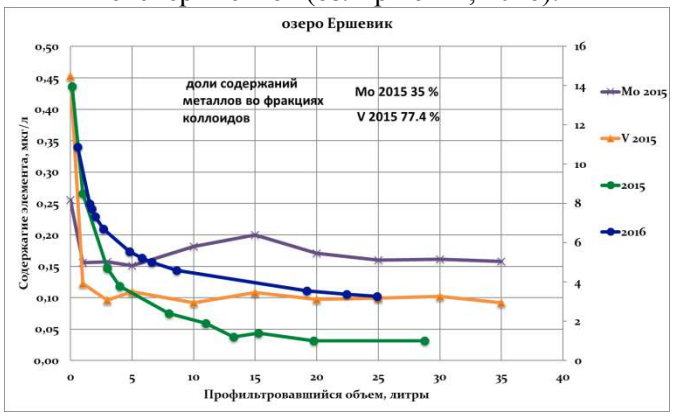



Рис. 9. Кривые и процент выведения V и Mo (непрерывная фильтрации, оз. Ершевик, 2016).

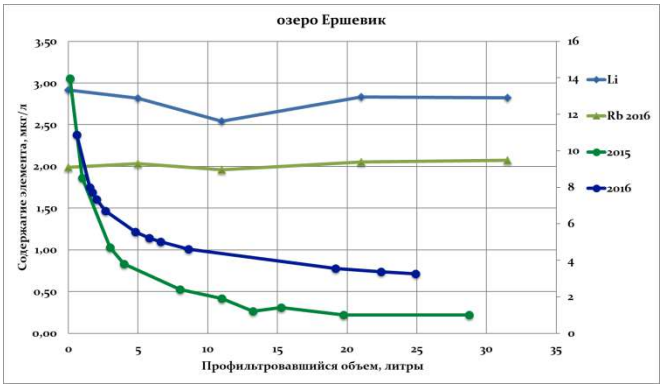



Рис. 10. Консервативное поведение Li (2015) и Rb (2016) при непрерывной фильтрации.

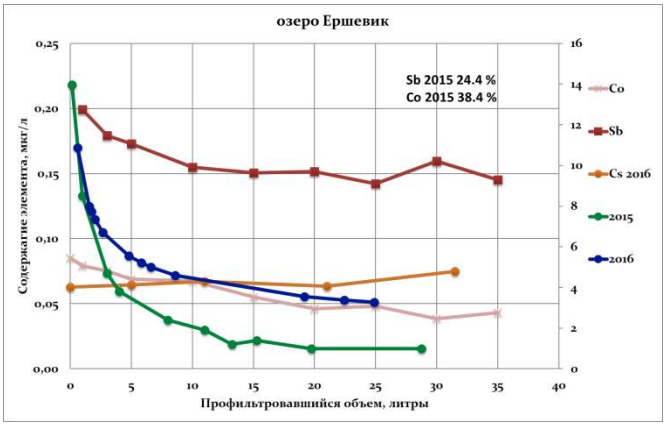



Рис. 11. Концентрационные зависимости для Co, Sb, Cs в оз. Ершевик (2015 и 2016).

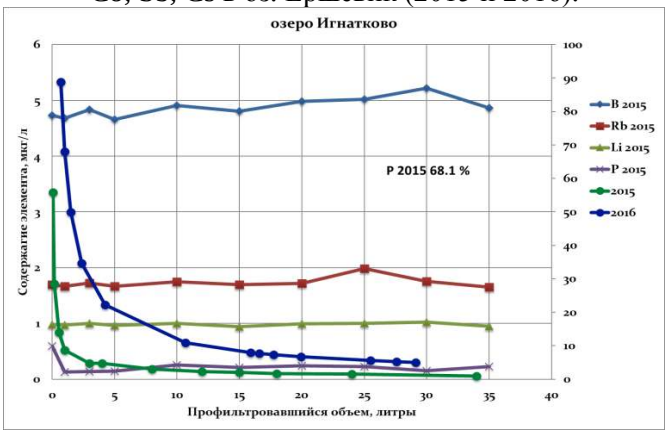



Рис. 12. Пример консервативного поведения B, Rb , Li, P в оз. Игнатково (2015).

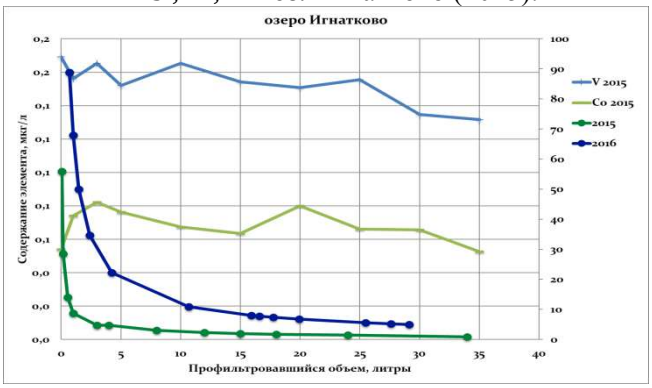



Рис. 13. Пример слабо консервативного поведения V и Co в оз. Игнатково (2015).

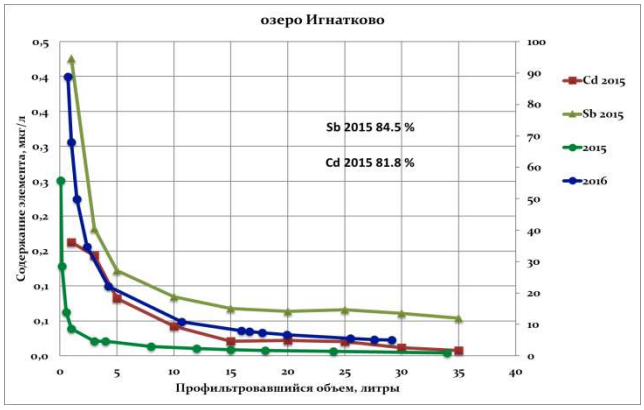



Рис. 14. Кривые выведения Sb и Cd при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

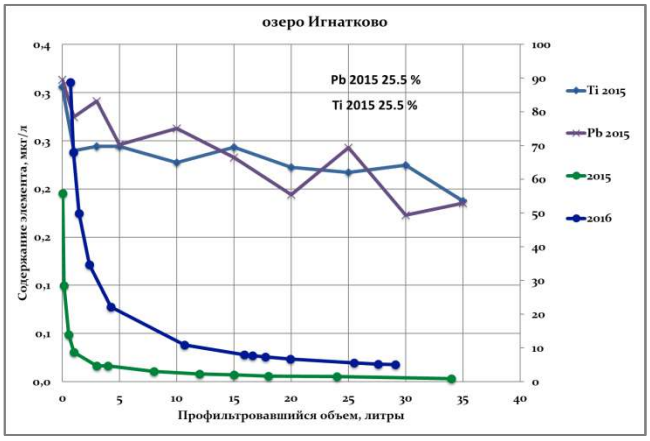



Рис. 15. Кривые выведения Pb и Ti при непрерывной фильтрации (Игнатково, 2015).

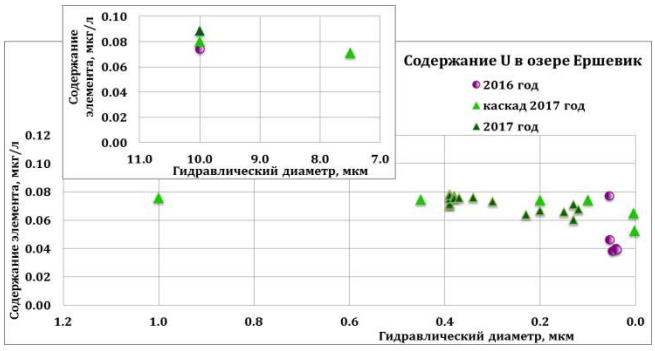



Рис. 16. Зависимости процента выведения |U от гидравлического диаметра по данным каскадной и непрерывной фильтрации.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментальных результатов и возможностей методов обработки данных при непрерывной и каскадной фильтрации дает нам все основания утверждать, что детальное изучение фракций коллоидной размерности предпочтительно проводить при непрерывной фильтрации, когда основные закономерности задержки (то есть выведения из фильтранта в формирующийся слой осадка) корректнее исследовать на динамических мембранах, в качестве которых выступает сама гель – фаза с коллоидами перманентно уменьшающегося диаметра. Только применение такого подхода гарантирует изучение молекулярно-массового распределения коллоидов с несмещенными оценками размеров частиц, и их долями по фракциям крупности. В сочетании с анализом микроэлементного состава последовательных фильтратов мы получаем возможность на объективной основе исследовать соотношение долей истинно растворенных и коллоидных форм для широкого круга микроэлементов и водных объектов. Анализ результатов, полученных в [8- 12] при нашем методическом сопровождении [1 - 6] способом каскадной фильтрации при замене (до 7-11 номиналов фильтров) фильтрующих перегородок из материалов с различной адсорбционной и химической активностью показывает, что их использование не приводит к закономерным и легко интерпретируемым зависимостям долей микроэлементов, задерживаемых на большой серии фильтров. Затруднен, даже невозможен контроль точного размера пор, динамики их частичного забивания при такой фильтрации. Анализ мембранных явлений именно в осадке как в основной разделяющей мембране не имеет подобных существенных недостатков, а все закономерности разделения компонентов, концентрационной задержки и обретают явный смысл, простую интерпретацию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология, 2010, №6. – С. 49-55.

2. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С. Опыт сравнительного анализа отдельных составляющих речного стока малых рек северной зоны и средней полосы России // Бюллетень МОИП, отдел Геол.: МГУ, 2011, т. 86, вып. 1. – С. 59-81.

3. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Покровский О.С., Виерс Ж., Дроздова О.Ю. Особенности поведения редкоземельных элементов в речном стоке бореальной климатической зоны // Бюллетень МОИП, отдел Геологический: МГУ, 2012, т. 87, вып. 5. – С. 259-281.

4. Алехин Ю.В., Ильина С.М. Принципы фильтрационного выделения размерных фракций в водных пробах с высоким содержанием органического вещества гуминовой природы (каскадная фильтрация) // Материалы II Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – Владивосток: Дальнаука. 2015. – С. 587-590.

5. Алехин Ю.В., Макарова М.А., Козаченко Е.А., Шипилова Е.С. Экспериментальная гидрогеохимия: новые подходы при выделении и изучении фракций коллоидной

размерности // XIII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле», 2017. – М.: МГРИ-РГГРУ, Т. 2. – С. 234.

6. Алехин Ю.В., Макарова М.А, Козаченко (Маркова) Е.А., Шипилова Е.С., Николаева И.Ю., Макаров М.И. Сравнение молекулярно-массового распределения частиц коллоидной размерности по данным каскадной и непрерывной фильтрации природных вод // Труды ВЕСЭМПГ-2017. – М.: ГЕОХИ РАН. – С. 316-320.

7. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. Изучение характеристик микроструктуры твёрдых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2004, Т. 68, №9. – С. 1332-1337

8. Alekhin Y.V., Makarova M.A., Kozachenko (Markova) E.A., Shipilova E.S., Nikolaeva I.U., Makarov M.I. Comparison of molecular-mass distribution of particles of colloidal dimensions by data of cascade and continuous filtration of natural waters // Experiment in Geosciences. 2017. Volume 23. N 1 – P. 159-162. IEM RUS (Chernogolovka).

9. Ilina S.M., Alekhin Y.V., Lapitsky S.A., Pokrovsky O.S, Viers J. Study of speciation and size fractionation of trace element between soil solution, bog, river and lake within a boreal watershed (North Karelia, NW Russia) using fractional filtration // EGU General Assembly 2010, Wien, Austria. Geophysical Research Abstracts, vol. 12, EGU2010-6152.

10. Ilina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Pokrovsky O.S. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. V.101. – P. 96-111.

11. Ilina S.M., Viers J., Mialle S., Mavromatis V., Chmeleff J., Bruner P., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Isnard H., Pokrovsky O.S. Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters // Chemical Geology, 2013, v. 304. – P. 63-75.

12. Ilina S.M., Lapitsky S.A., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Viers J., Pokrovsky O.S. Colloidal speciation and size fractionations of dissolved organic matter and trace elements in small subarctic watershed and its riparian zone // Riparian zones. Characteristics, management practices, and ecological impacts. Pokrovsky O.S. (Ed.): Nova Science Publishers Inc. United States New York. 2016. – P.149-180.

## EXPERIMENTAL SUBSTANTIATION OF COLLOID HYDROGEOCHEMISTRY OF CONTINENTAL RUNOFF

**Alekhin Y.V., Ilina S.M., Ivleva E.A., Makarova M.A.**
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: alekhin@geol.msu.ru*

ABSTRACT: The article is devoted to a new method of continuous filtration. The principles of filtration separation of samples water with a high content of colloids (cascade filtration and continuous filtration) and the study of their migration with microelements are developed. The results of the study of the joint migration of a large number of elements (up to 40-60) and river flow OMs have shown high promise of these methods in the allocation of size fractions, in the search for stable geochemical associations of microelements, variously adsorbed on suspensions.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-18-26

# ГЕОХИМИЯ СОЛЕНЫХ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

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

АННОТАЦИЯ: Установлено, что на территории Восточного Забайкалья имеются разные геохимические типы озер с определенным набором для каждого из них микроэлементов. Показано, что наряду с испарением огромную роль в формировании их состава играет взаимодействие вод с алюмосиликатами. Наиболее масштабно такие процессы проявлены для содовых озер, что подтверждается более высокими значениями pH (9.0-10.7) и содержаниями подвижных элементов. Выделено два процесса ответственных за поведение в озерах серы: сульфатредукция и окисление сульфидов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многими исследователями формирование химического состава соленых озер объясняется испарительным концентрированием их вод [1, 3 и др.]. Однако не существует однозначного объяснения, почему в близких климатических и ландшафтно-геоморфологических условиях формируются различные типы озер, содовые, сульфатные, хлоридные, с определенным для каждого из них набором микроэлементов. Все эти особенности их состава и особенно содовых озер невозможно объяснить только процессами испарительного концентрирования [7 и др.]. Между тем, вне поля зрения ученых остается роль горных пород, непрерывное растворение которых приводит к созданию новых минеральных образований и геохимических типов воды [4]. Такой источник солей как горная порода применительно к озерам обычно не учитывается, но он играет важную роль в формировании состава озер наряду со степенью их испарения.

## 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассматриваемые соленые озера приурочены к лесостепной и степной ландшафтно-климатическим зонам и расположены в бассейнах рр. Ингоды, Онона, Аргуни, а также в пределах Улдза-Торейского бессточного бассейна). С запада и востока территория ограничена координатами 112-118º в.д., с севера – широтой 52º, с юга – государственной границей с Республикой Монголия и КНР. Рельеф района распространения озер преимущественно низкогорный, полого-холмистый и равнинный. Большая часть озер локализована в пределах Цасучейской впадины. Впадина с поверхности сложена песчано-глинистыми осадками мощностью до 100 м, перекрывающими эффузивно-осадочные меловые породы, выходящие на дневную поверхность в районе Торейских озер. Породы представлены здесь преимущественно алевролитами, песчаниками, базальтами, трахиандезибазальтами, их кластолавами и туфами. За пределами впадины в выступах фундамента распространены гранитоиды мезозоя и метаморфические породы палеозоя, в составе которых значительную долю занимают сланцы, гнейсы, известняки, аргиллиты и алевролиты.

Климат района резко континентальный. Маломощный снежный покров образуется в начале ноября и сходит в конце апреля до таяния льда, поэтому питание водоемов талыми снеговыми водами отсутствует. Годовое количество осадков составляет около 340 мм, что почти в два раза ниже испаряемости.

Минерализация подземных вод, на территории водосборных бассейнов озер, изменяется в диапазоне от 0.11 до 3.72, среднее 0.60 г/л, а pH от 6.47 до 9.24, среднее 7.80. Наиболее соленые воды локализованы в бассейне внутреннего стока, а менее минерализованные – в бассейне р. Ингоды. Выявляется следующая последовательность преобразования подземных вод: по мере увеличения их солености и pH они переходят из $HCO_3$-Ca-Mg в $HCO_3$-Na-Mg-Ca, а при более высоких их значениях в $HCO_3$-Na (по Щукареву). Значение соотношения SO4/Cl изменяется от 3.25 в бассейне р. Ингоды до 1.61 в области внутреннего стока.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *3.1. Химический состав озер*

Согласно принятой схеме [6] большинство изученных озер принадлежат к содовому типу, на его долю приходится 87% от общего их количества (табл. 1). Основным отличительным их признаком является высокое значение pH (9.02-10.7, среднее 9.54), широкая вариабельность солености воды (1.2-343, среднее 15.3 г/л) и низкие концентрации $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ (среднее 0.02 и 0.07 г/л соответственно). Анионный состав, как правило, смешанный с доминированием $Cl^-$ (среднее

4.2 г/л) и карбонатного комплекса $HCO_3^-+CO_3^{2-}$ (3.1 г/л), в меньших количествах присутствует $SO_4^{2-}$ (2.2 г/л). В катионном составе содовых озер основным является $Na^+$ со средней концентрацией 5 г/л. По мере роста солености вод увеличиваются содержания всех основных анионов и натрия, максимальные концентрации которых определены в наиболее минерализованном оз. Борзинское. Напротив, в сумме концентрации кальция и магния снижаются.

Таблица 1. Основные химические параметры соленых озер Восточного Забайкалья по выделенным типам

| Показатели | Единицы измерения | Содовый тип, *n* = 84 | | | Сульфатный тип, *n* = 3 | | | Хлоридный тип, *n* = 10 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Сред. | Мин. | Макс. | Сред. | Мин. | Макс. | Сред. | Мин. | Макс. |
| Площадь водосбора | $км^2$ | 326 | 10 | 25100 | 22.2 | 17.7 | 53.1 | 3.98 | 1 | 14 |
| Площадь зеркала озера | $км^2$ | 7.45 | 0.23 | 260 | 3.8 | 2.42 | 7.27 | 0.83 | 0.15 | 1.67 |
| Глубина | м | 2.08 | 0.2 | 8 | 1.47 | 0.1 | 4.4 | 0.76 | 0.1 | 1.9 |
| Объем воды в озере | $км^3$ | 0.02 | 0.0001 | 1.04 | 0.01 | 0.012 | 0.015 | 0.001 | 0.0001 | 0.004 |
| pH | | 9.53 | 9.02 | 10.74 | 8.74 | 8.32 | 8.90 | 8.17 | 7.40 | 8.70 |
| Eh | мВ | -250 | -423 | 25 | 120 | -50 | 180 | -180 | -300 | 44 |
| $S^{2-}$ | мкг/л | 508.7 | <5.00 | 370200 | 19 | <5.00 | 278.5 | 469 | <5.00 | 1250 |
| $S^0$ | | 511.9 | <5.00 | 3800 | 6.33 | <5.00 | 939 | 148.8 | <5.00 | 313 |
| $S^0S^{4+}$ | | 119.7 | <5.00 | 1320 | 7 | <5.00 | 36 | 52 | <5.00 | 123 |
| $CO_2$ | мг/л | <0.4 | <0.4 | <0.4 | <0.4 | <0.4 | <0.4 | 144 | 132 | 156 |
| $CO_3^{2-}+HCO_3^-$ | г/л | 3.1 | 0.05 | 30 | 0.81 | 0.07 | 1.8 | 0.50 | 0.06 | 2.1 |
| $SO_4^{2-}$ | | 2.2 | 0.01 | 62 | 2.9 | 0.49 | 7.6 | 3.5 | 0.21 | 14 |
| $Cl^-$ | | 4.2 | 0.03 | 134 | 0.90 | 0.27 | 2.1 | 17.8 | 1.2 | 101 |
| $F^-$ | | 0.01 | 0.001 | 0.41 | 0.002 | 0.001 | 0.005 | 0.007 | 0.001 | 0.04 |
| $Ca^{2+}$ | | 0.02 | 0.001 | 0.08 | 0.05 | 0.005 | 0.08 | 0.10 | 0.006 | 0.62 |
| $Mg^{2+}$ | | 0.07 | 0.001 | 0.40 | 0.06 | 0.03 | 0.09 | 0.62 | 0.01 | 3.8 |
| $Na^+$ | | 5.1 | 0.27 | 125 | 2.2 | 0.39 | 5.4 | 13 | 1.35 | 65 |
| $K^+$ | | 0.06 | 0.002 | 0.44 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.08 | 0.01 | 0.24 |
| Минерализация | | 15 | 1.2 | 343 | 6.9 | 1.8 | 17 | 35 | 4.6 | 185 |
| Si | мг/л | 5.5 | 2.3 | 22 | 3.6 | 2.9 | 4.1 | 3.6 | 3.4 | 4.5 |
| Al | | 0.35 | 0.01 | 17 | 0.20 | 0.07 | 0.40 | 0.13 | 0.02 | 0.42 |
| Mn | | 0.07 | 0.001 | 4.0 | 0.06 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 0.002 | 0.04 |
| Fe | | 0.44 | 0.001 | 18 | 0.23 | 0.08 | 0.39 | 0.08 | 0.01 | 0.26 |
| Zn | | 0.38 | 0.002 | 2.3 | 0.18 | 0.11 | 0.23 | 0.12 | 0.004 | 0.75 |
| As | | 0.42 | 0.001 | 6.0 | 0.07 | 0.03 | 0.14 | 0.10 | 0.014 | 0.28 |
| Br | | 30 | 0.03 | 624 | 5 | 2.1 | 10 | 84 | 11 | 369 |
| Sr | | 0.55 | 0.07 | 9.2 | 0.59 | 0.24 | 0.97 | 4.4 | 0.13 | 19 |
| Mo | | 0.12 | 0.003 | 3.0 | 0.07 | 0.02 | 0.16 | 0.09 | 0.02 | 0.38 |
| U | | 0.22 | 0.003 | 11 | 0.07 | 0.01 | 0.14 | 0.08 | 0.02 | 0.25 |
| Li | мкг/л | 107 | 2.0 | 646 | 157 | 85 | 242 | 269 | 62 | 1470 |
| Ni | | 8.1 | 0.94 | 244 | 6.7 | 5.0 | 24.5 | 4.9 | 1.2 | 20 |
| Cu | | 47 | 0.79 | 438 | 40 | 9.5 | 236 | 6.0 | 1.9 | 20.9 |
| Rb | | 5.6 | 0.43 | 53 | 5.7 | 2.5 | 10 | 7.5 | 1.3 | 25 |
| Zr | | 50 | 0.12 | 1104 | 2.0 | 0.70 | 4.5 | 7.8 | 0.14 | 48 |
| РЗЭ | | 8.3 | 0.04 | 109 | 0.89 | 0.82 | 0.96 | 0.66 | 0.05 | 2.5 |
| Th | | 2.9 | 0.01 | 209 | 0.20 | 0.03 | 0.53 | 0.04 | 0.01 | 0.10 |
| SO4/Cl | | 0.57 | 0.01 | 5.85 | 1.54 | 1.21 | 2.05 | 0.15 | 0.1 | 0.26 |
| $\delta^{34}S^{6+}{}_{VCDT}$ | | 16.8 | -8.4 | 27.4 | 7.7 | 1.1 | 9.3 | 18.2 | 16 | 22.1 |
| $\delta^{34}S^{2-}{}_{VCDT}$ | | -13.1 | -30.8 | 13 | - | - | - | -2.8 | -5.6 | 1.2 |
| Степень испарения | - | 141 | 2 | 2218 | 141 | 2 | 2218 | 141 | 2 | 2218 |

Ограниченное распространение на рассматриваемой территории имеют хлоридные озера (10 %). Они характеризуются по средним оценкам максимальной минерализацией (4.6-185, среднее 35 г/л) и относительно низким значением pH (7.4-8.7, среднее 8.2). В среднем содержание $Cl^-$ здесь существенно выше (18 г/л), чем в содовом и сульфатном типах озер. Наиболее высокая его концентрация (101 г/л) определена в самом соленом оз. Горбунка. Вторым среди анионов является $SO_4^{2-}$ с содержанием до 14 при среднем 3.5 г/л. Концентрация $HCO_3^-+CO_3^{2-}$ существенно ниже (среднее 0.75 г/л). В значимых количествах (до 2.9 г/л) она фиксируется в менее минерализованных озерах с соленостью до 14 г/л. С ростом солености сумма карбонатов резко снижается до 0.11 г/л, напротив, содержание катионов увеличивается. Количество $Na^+$ в среднем здесь максимально (13 г/л), немногим выше и концентрации $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ (0.10 и 0.62 г/л соответственно).

Еще реже встречаются сульфатные озера (только 3 %). Сульфатный тип озер по сравнению с двумя предыдущими отличается относительно низкой минерализацией (1.8 до 16.9, среднее 6.9 г/л). Значения pH изменяются в диапазоне 8.3-8.9 при среднем 8.7. Содержание $SO_4^{2-}$ варьирует от 0.5 до 7.6 при среднем значении 2.9 г/л. При этом доля последнего в анионном составе (среднее 51 мг-экв. %) существенно выше их доли в целом в содовых (15 мг-экв %) и хлоридных (12 мг-экв %) озерах, но сопоставима с содовыми озерами II подтипа (42 мг-экв %). Хлорид- и сумма карбонатных ионов содержится здесь в почти равных количествах (среднее 0.8 и 0.9 г/л соответственно). По усредненным данным в сульфатных озерах среди катионов превалирует $Na^+$ с концентрацией 2.2 г/л, количество $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ составляет 0.05 и 0.06 г/л соответственно.

Анализ полученных данных показал, что во всех выделенных типах и подтипах озер среди катионов резко доминирует натрий, концентрация которого по мере увеличения минерализации вод растет. В хлоридных и сульфатных озерах с ростом солености не накапливаются карбонаты, в то время как в содовых их содержание неуклонно растет. Одновременно повсеместно увеличиваются концентрации хлорид- и сульфат-ионов. Однако рост содержаний хлорид-ионов, за небольшим исключением, существенно опережает рост сульфат-ионов.

По-разному ведут себя и микроэлементы. В сравнении с хлоридными содовые озера выделяются более высокими концентрациями F, As, U, Th, РЗЭ. В хлоридных в больших количествах присутствуют Br, Sr, Li.

### *3.2. Биогеохимические превращения серы в озерах*

Согласно полученным данным значение коэффициента $rSO_4/rCl<1$ и может снижаться до 0.01. Наиболее низкие его величины приходятся на содовые озера: Ходатуй ($rSO_4/rCl=0.03$), Куджертай (0.05), Доронинское (0.01), Байн-Цаган (0.09), с содержанием $SO_4^{2-}$ на два порядка ниже, чем $Cl^-$.

В редких случаях величина отношения $rSO_4/rCl>1$. Избыток сульфатов отмечается в нескольких содовых озерах и во всех сульфатных.

Низкие значения этого коэффициента объясняются широким развитием процессов сульфатредукции, активно протекающих в 84 % исследованных озер, о чем свидетельствует повсеместное присутствие сероводорода[1] или его производных тиосульфатной и элементной серы. Исходя из средних содержаний сероводорода, наиболее продуктивно восстановление сульфатов протекает в хлоридных и содовых озерах со средним содержанием 861 и 572.2 мкг/л соответственно.

В сульфатных озерах максимальная его концентрация приходится на оз. Барун-Шивертуй (278.5 мкг/л) при среднем значении по выборке 19 мкг/л. Для выделения основных процессов, ответственных за поведение в озерах серы, проанализирован ее изотопный состав в сульфат- и сульфид-ионах. В озерных водах среднее значение $\delta^{34}S$ растворенных сульфатов варьирует от -8.4 до 27.4 ‰. По средним значениям $\delta^{34}S$ облегченный состав серы характерен для сульфатных (7.7 ‰) и содовых озер с превалированием в анионном составе $SO_4^{2-}$ (4.2 ‰). Большая часть этих озер локализована в пределах интрузивных образований шахтаминского комплекса, несущих сульфидную минерализацию, отсюда окисление сульфидов (в основном пирита) водовмещающих пород водосборных площадей приводит к накоплению в озерах сульфат-ионов с относительно легкой серой. В этих озерах, как правило, сульфатредукция проявлена относительно слабо.

[1] Принята сумма сероводорода, кислоторастворимых сульфидов, гидросульфидов, выраженная через $S^{2-}$.

Наиболее тяжелая сера сульфат-ионов (18 ‰) приходится на хлоридные озера, немногим ниже значение $\delta^{34}S$ (16 ‰) для содовых озер.

В целом выявляется следующая закономерность: чем больше в озерах присутствует восстановленной серы, тем ниже значение коэффициента $SO_4/Cl$ и тем изотопно-тяжелей становится сера сульфатов (рис. 1).

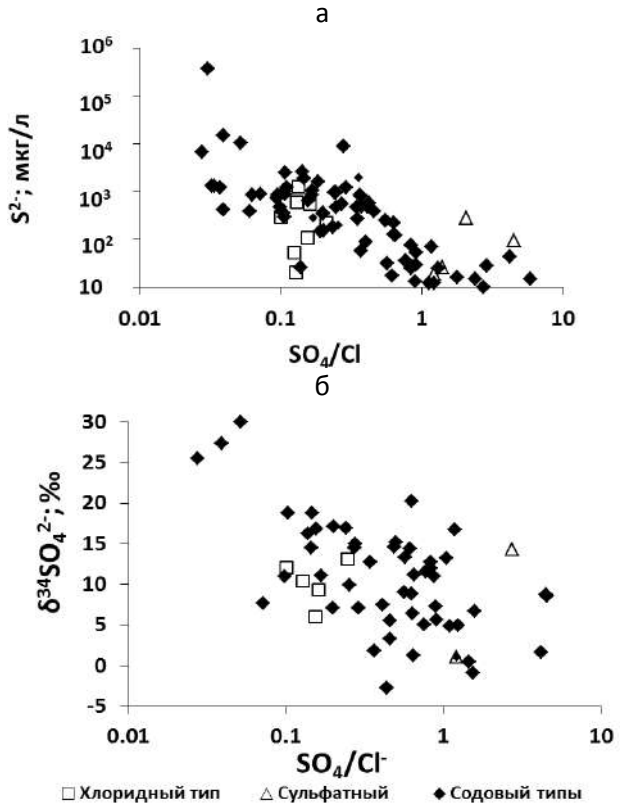



Рис. 1. Связь значений коэффициента $SO_4/Cl$ с содержанием $S^{2-}$ (а) и $\delta^{32}SO_4^{2-}$ (б).

Определенные изотопные отношения сульфидной серы варьируют от 13 в оз. Доронинское до -30.8 ‰ оз. Мал. Якши. Фракционирование изотопов серы отмечается по большинству озер с относительно высоким содержанием в них сероводорода. В среднем коэффициент фракционирования составляет 1.023‰, с наибольшей величиной для содовых озер (1.031‰).

### *3.3. Термодинамические равновесия в системе «вода-горная порода»*

На основе полученных данных был выполнен анализ термодинамических равновесий озерных вод с позиции современных представлений о системе вода-порода. Установлено, что все без исключения исследованные озерные воды независимо от их солености и pH равновесны с кальцитом и магнезитом (табл. 2). Среди других карбонатных минералов, с которыми подавляющая часть озер с минерализацией вод более 1.5 г/л находится в равновесии, доломит и стронцианит. В поле равновесия гейлюссита попадают содовые озера с минерализацией воды более 15 г/л, хотя все хлоридные и сульфатные озера по этому минералу не насыщены из-за относительно низких значений pH. Насыщение вод натроном характерно только для наиболее соленых содовых озер Зандай и Борзинское с минерализацией более 130 г/л. Вместе с тем озера, за небольшим исключением, не насыщены по сульфатным минералам, в частности, гипсу, мирабилиту, бледиту, глауберите и эпсомиту. С гипсом достигается равновесие в хлоридном оз. Бильчир-Нуур с содержанием сульфат-иона 8.8 г/л и кальция 0.6 г/л. С мирабилитом равновесны воды содового оз. Борзинское с содержанием сульфат-иона 62 и натрия 125 г/л.

Наличие в озерах сероводорода способствует формированию различных сульфидов железа: гидротроилита, пирита и др. Наряду с этим железо в восстановительной среде может формировать сидерит. В окислительных условиях термодинамически выгодно образование широкого ряда различных оксидов и гидроксидов, преимущественно железа и марганца.

С фторидами, в частности, с флюоритом, равновесны чаще наиболее минерализованные (более 10 г/л) содовые озера, содержащие более 20 мг/л $F^-$.

Хлоридными солями, в частности с гидрогалитом и галитом, насыщения не отмечается.

Согласно расчетам все озерные воды уже на ранних этапах концентрирования при минерализации >1.2 г/л и pH>7.4 насыщены гиббситом, каолинитом, монтмориллонитами различного состава и иллитом, т.е. минералами, которые развиваются преимущественно в коре выветривания.

С ростом солености (>3 г/л) и pH (>8.6) вод устанавливается равновесие с нетипичными для зоны гипергенеза аутигенными минералами: анальцимом, Mg-хлоритом, мусковитом, пренитом и др., т.е. минералами, которые обычно формируются в гидротермальных условиях.

Такое равновесие, прежде всего, характерно для содовых озер и редко для хлоридных и сульфатных.

Подземные воды района исследований насыщены гиббситом, каолинитом, большая часть иллитом, монтмориллонитами различного состава, наиболее минерализованные (>0.8 г/л) и щелочные воды (pH > 7.6) находятся в поле равновесия с кальцитом и магнезитом.

Таблица 2. Состав и индекс насыщения (среднее значение) озерных и грунтовых вод вторичными минералами (расчет по HG32)

| Формула минерала | Название | Типы вод | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $Al(OH)_3$ | Гиббсит | 1.1 | 1.3 | 2.0 | 0.88 |
| $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | Каолинит | 1.3 | 2.5 | 2.8 | 0.54 |
| $Ca(Si_4Al_2)O_{12}\cdot 4H_2O$ | Ломонтит | 5.3 | -2.2 | -2.7 | 4.3 |
| $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ | Пренит | 6.3 | -1.8 | -3.2 | -2.2 |
| $CaCO_3$ | Кальцит | 0.73 | 0.33 | -0.42 | 0.96 |
| $CaMg(CO_3)_2$ | Доломит | 2.4 | 2.0 | 0.20 | 2.8 |
| $Na_2Ca(CO_3)\ 5H_2O$ | Гейлюссит | 1.3 | -1.8 | -2.1 | -2.9 |
| $CaF_2$ | Флюорит | 0.63 | -2.0 | -1.5 | -0.86 |
| $CaSO_4\cdot 2H_2O$ | Гипс | -2.6 | -1.5 | -1.5 | -2.2 |
| $MgSO_4\cdot 7H_2O$ | Эпсомит | -4.2 | -3.4 | -3.1 | -3.6 |
| $MgCO_3$ | Магнезит | 0.54 | 0.20 | 0.53 | 0.85 |
| $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ м | Монтмориллонит | 3.4 | 1.4 | 2.6 | 3.2 |
| $Na[AlSi_2O_6]\cdot H_2O$ | Анальцим | 2.3 | 1.0 | 0.20 | 1.9 |
| $Na[AlSi_3O_8]$ | Альбит | 2.3 | -1.8 | -2.8 | 1.9 |
| $MgSO_4\cdot 7H_2O$ | Эпсомит | -2.0 | -6.3 | -4.3 | -10.0 |
| $FeS\cdot 2H_2O$ | Гидротроилит | -3.1 | -5.1 | -5.4 | -1.0 |
| $FeO(OH)$ | Гетит | 6.5 | 7.8 | 7.0 | 5.7 |
| $Fe^{3+}O(OH)$ | Лепидокрокит | 5.6 | 6.9 | 6.1 | 4.9 |
| $FeS_2$ | Пирит | 16 | -16 | 10 | 18 |
| $FeCO_3$ | Сидерит | 0.40 | -0.90 | -1.4 | 0.10 |
| $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$ | Мирабилит | -3.7 | -4.0 | -2.8 | -8.0 |
| $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$ | Натрон | -4.1 | -5.6 | -5.4 | -4.0 |
| $Na_2Mg(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ | Бледит | -5.1 | -5.5 | -4.2 | -6.0 |
| $Na_2Ca(SO_4)_2$ | Глауберит | -2.0 | -2.1 | -1.3 | -2.0 |
| $NaCl$ | Галит | -4.1 | -4.8 | -3.0 | -9.0 |
| $NaCl\ 2H_2O$ | Гидрогалит | -3.3 | -3.8 | -2.4 | -8.2 |
| $SrCO_3$ | Стронцианит | 1.1 | -0.80 | 0.2 | 0.80 |
| $Mg_2SiO_4$ | Форстерит | -2.7 | -4.4 | -3.2 | -4.3 |
| $Fe_2SiO_4$ | Фаялит | -4.1 | -6.2 | -12 | -4.2 |
| $KAlSi_3O_8$ | К-полевые шпаты | -5.7 | -12 | -4.9 | -2.0 |
| $Ca(Al_2Si_2O_8)$ | Анортит | -1.1 | -3.6 | -4.4 | -2.0 |
| $CaMg(Si_2O_6)$ | Диопсид | -2.0 | -7.1 | -6.0 | -3.0 |
| $(Mn^{2+})CO_3$ | Родохрозит | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| $(Mn^{2+})S$ | Алабандин | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| $PbCO_3$ | Церуссит | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| $PbS$ | Галенит | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.3 |
| $ZnS$ | Сфалерит | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 |
| $CuFeS_2$ | Халькопирит | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ | Азурит | 1.3 | 0.7 | 0.4 | 0.5 |

1 – содовый, 2 – сульфатный, 3 – хлоридный тип озер, 4 – грунтовые воды.

Между тем, все подземные и озерные воды, включая рассолы, остаются неравновесны к большой группе первичных алюмосиликатных минералов, особенно Fe, Ca и Mg разностям фаялиту, анортиту, диопсиду, форстериту и др. А это значит, что они могут растворяться и являться источниками химических элементов и основой для вновь формируемых вторичных минералов.

Термодинамические расчеты подтверждаются рентгенофазовым анализом донных отложений 30 исследованных озер, который показал, что в их минеральном составе присутствуют полевые шпаты (преимущественно альбит, ортоклаз и микроклин), карбонаты (кальцит и доломит), рентгеноаморфная фаза, состоящая из тонкодисперсных глинистых минералов. В наиболее соленом содовом оз. Борзинское определены сода и мирабилит. Сравнительный анализ показал, что в содовых озерах, по сравнению с хлоридными в больших количествах присутствуют кальцит (на 11 %), полевые шпаты (на 3 %) и кварц (на 20%).

### *3.4. Основные процессы и механизмы формирования соленых озер*

В аридных условиях исследуемого региона широко развиты процессы континентального засоления, начальная стадия которых отчетливо проявляется уже в формировании содовых грунтовых вод с минерализацией до 3.7 г/л и значением pH>9. В таких условиях процессы испарительного концентрирования обеспечивают прогрессивное накопление солей, как в грунтовых водах, так и озерах. В связи с этим первостепенной нашей задачей стало определение степени испарения воды в озерах.

В качестве показателя степени испарения использовался Cl как наиболее консервативный компонент, не вступающий в реакции взаимодействия с образованием вторичных минералов в исследованном диапазоне солености, а также не принимающий участие в сорбционных и биохимических процессах. По среднему его содержанию в грунтовых водах определенного бассейна (р. Ингоды или р. Онон или внутреннего стока) и его концентрации в конкретном озере того же бассейна была рассчитана степень испарения озерных вод (табл. 1). Полученные данные показывают, что испарение озерной воды колеблется в широких пределах от 2 до 3744, среднее 280. Минимум относится к солоноватым содовым озерам, а максимум к рассолам хлоридного типа (оз. Горбунка). Если сравнивать этот показатель между разными типами озер, то его минимальные значения характерны для сульфатных озер, а максимальные для хлоридных. Содовые озера занимают промежуточное положение.

Приведенный анализ данных показал, что действительно максимальная степень испарения характерна именно для наиболее малых и мелких озер. Справедливость полученных цифр в целом подтверждается и проведенными нами расчетами водного баланса для некоторых озер. Оказалось что соотношение приходной и расходной составляющих в изученных озерах разные. Так в содовых озерах (Доронинское, Бальзой, Зун-Торей, Байн-Цаган, Баян-Булак, Ножий) отношение приходной части воды к расходной колеблется в пределах 0.60-0.99, а в хлоридных (Горбунка, Хилганта, Бильчир-Нуур, Дабаса-Нор) оно значительно ниже и составляет только 0.46-0.52. Возможно, что такая картина частично связана и с еще одним фактором: изученные содовые озера глубже, имеют больший объем воды (табл. 1), геоморфологически они расположены ниже, чем хлоридные: абсолютные отметки уровней воды первых колеблются от 629 до 657 м, а вторых – от 661 до 691 м, и поэтому дренируют более глубокие горизонты воды.

Отсюда, содовые озера, по сравнению с хлоридными содержат в меньших количествах NaCl (табл. 3), поскольку процесс испарения в первых не максимальный по масштабам. Важно отметить, что все водоемы содержат то или иное количество соды, доля которой в целом колеблется в широких пределах от 2.7 до 54.9 %. Естественно, что содовые озера имеют максимальное ее количество, хлоридные – минимальное, а сульфатные – промежуточное.

Таблица 3. Содержание растворенных солей в разных типах озер (%)

| Соли | Геохимические типы озер | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Содовый | | | Сульфатный | | | Хлоридный | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| $Na_2CO_3$ | 36 | 55 | 14 | 20 | 10 | 18 | 4 | 8 | 2.7 |
| NaCl | 43 | 34 | 60 | 20 | 33 | 18 | 81 | 79 | 86 |
| $(Na, Ca, Mg)SO_4$ | 21 | 11 | 26 | 60 | 57 | 64 | 15 | 13 | 11 |

1 – при средней, 2 – минимальной, 3 – максимальной солености вод.

Наши исследования показывают, что в озерах идет не только процесс испарения воды, но и продолжается взаимодействие с горными по-

родами. Доказательством этого является рост в большинстве из них значений pH (табл. 1). Без взаимодействия с алюмосиликатами рост pH невозможен.

Как известно, эндогенные алюмосиликаты растворяются по механизму гидролиза, общая реакция которого предложена У.Д. Келлером.

$$MeAlSiO_n + H_2O = Me^{n+} + OH^- + [Si(OH)_{0-4}]_n + [Al^o(OH)_6]]_n^{3-}$$
$$\text{или } Al(OH)_3 + (M, H)\ Al^oSiAl^tO_n \qquad (1),$$

где n относится к неопределенным атомным соотношениям, o и t – соответственно к октаэдрическим и тетраэдрическим координатам, Me – катионы металлов.

Как видно из реакции, в воде появляется $OH^-$ в количествах эквивалентных положительно заряженным катионам ($Me^+$), но в реальных природных условиях в воде всегда присутствует растворенный $CO_2$, который по реакции:

$$OH^- + CO_2 = HCO_3^- \qquad (2)\ [5],$$

образует ион $HCO_3^-$, что подтверждается конкретными данными составов подземных и озерных вод региона. В результате в системе имеет место два разнонаправленных процесса: по реакции 1 идет увеличение pH, а по реакции 2 его уменьшение. Если к этому добавить, что при простом испарении в лабораторных условиях, т.е. когда отсутствует взаимодействие воды с горными породами, pH раствора уменьшается [8], а окисление сульфидов имеет одну направленность процесса, то становится понятным, почему зависимость значений pH озерных вод с их минерализацией носит сложный характер (рис. 2а), но растет с ростом суммы карбонатов (рис. 2б).

В конкретном случае озерная среда – это суммарный результат действия всех упомянутых выше факторов. Одним из важнейших показателей среды является pH, значения которого косвенно характеризуют результирующий эффект действия этих факторов. На рис. 3 показана зависимость степени насыщения озерных и подземных вод к некоторым минералам от значений pH водного раствора[2].

Как видно из этого рисунка, с ростом pH природные воды постепенно насыщаются к большому количеству вторичных минералов, начиная с каолинита и кончая содой. При этом разные типы вод равновесны с разным набором вторичных минералов.

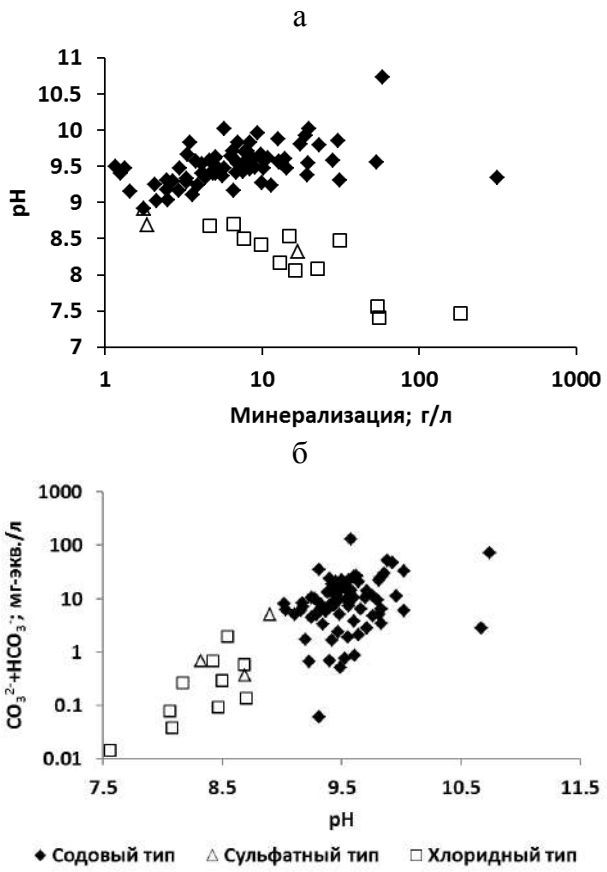



Рис. 2. Связь pH с минерализацией (а), с суммой карбонатных ионов (б) озерных вод исследуемого региона.

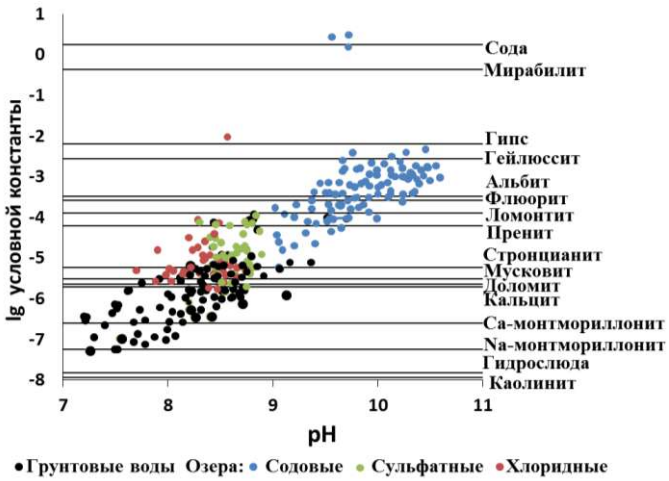



Рис. 3. Связь последовательности вторичного минералообразования с pH природных вод региона (lg условных констант по (Геологическая…, 2007)).

Процесс связывания химических элементов вторичными минералами начинается уже на водосборных территориях, поскольку все подземные воды насыщены к глинистым минералам и гидроксидам Al и Fe, а 55% также к кальциту и доломиту, реже магнезиту.

[2] Расчет проведен по нескольким пробам каждого типа вод (по среднему, максимальному и минимальному значениям pH (табл. 1 и 2).

Следовательно, наличие равновесия подземных вод с карбонатными и глинистыми минералами уже в пределах водосборных территорий является существенным геохимическим барьером, который ограничивает концентрирование в них Ca, Mg, Fe, K, Al, частично Si и некоторых микрокомпонентов. Появление геохимических барьеров в виде вторичных минералов резко изменяет направленность формирования состава подземных вод: ограничение концентрирования Ca, Mg и K автоматически обеспечивает среди ведущих катионов рост содержаний Na, что особенно четко проявляется в подземных водах на территории бассейнов с внутренним стоком, т.е. там, где замедлен водообмен.

В озерах наряду с испарением продолжается взаимодействие воды с горными породами, но с разной интенсивностью, поскольку геохимическая среда в каждом озере разная. Именно в результате растворения одних минералов и осаждения других формируется содовый тип озер, а при наличии сульфидов в горных породах и окислительной среды появляются дополнительные источники сульфатов, что обеспечивает формирование сульфатного типа озер.

Если же испарение продолжается, а рост количества карбонатных ионов в озере не растет или растет медленно из-за связывания их выпадающими карбонатными минералами, то содержание хлора становится более высоким, pH меньше 9.0, а тип вод переходит в хлоридный.

Третий основной процесс формирования озерных вод – это сульфатредукция, которая описана выше. В результате сульфатредукции в озерах появляется $H_2S$, а при метаногенезе – и $CH_4$, что принципиально меняет характер геохимической среды из окислительной в восстановительную и приводит к изменению валентности многих элементов (S, C, N, Fe, Mn, As, U, Mo, Se и т.д.), меняя их миграционную способность и, значит, способность к концентрированию или связыванию вторичными минералами.

Сформированная таким образом разная геохимическая среда в озерах разного типа способствует тому, что содержания только некоторых подвижных в этих условиях элементов растут и накапливаются до значительных концентраций. Так в содовых озерах в больших количествах концентрируются F, U, As, Th, РЗЭ, Zr, реже Mn, Zn, Mo, Ni, Cu, в хлоридных – Br, Sr, Li, Ba, Rb, в сульфатных явно накапливающихся элементов не выявлено.

## 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, формирование химического состава соленых озер исследуемого региона – многофакторный процесс, в котором наряду с испарительным концентрированием участвуют процессы растворения водой одних минералов и образования других, а также бактериального восстановления сульфатов и окисления органического вещества и сульфидов. Поэтому в каждом озере региона имеются продукты всех перечисленных процессов, а именно, растворенные сода, хлориды Na и сульфаты Na, Ca и Mg, но их соотношение в разных типах озер неодинаково.

В среднем хлориды Na преобладают не только в хлоридных озерах, что естественно, но и содовых. Все это отражает очевидный факт большой роли процессов испарения в формировании всех озер. Содержание соды в среднем немного ниже даже в содовых озерах, чем хлоридов Na, но если брать только менее минерализованные озера, то в них значительно преобладает сода. Очевидно, что процесс накопления соды на начальных этапах испарения преобладает над концентрированием хлоридов, но на последних более высоких стадиях, когда переходит в осадок большое количество вторичных минералов, процесс концентрирования хлоридов становится более весомым. Сульфаты занимают относительно невысокие позиции по накоплению, потому что их значительная доля восстанавливается до сероводорода.

*Исследования выполнены в рамках выполнения государственного задания и частично при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-05-00104 РНФ №17-17-01158.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валяшко М.Г. (1952) Классификационные признаки соляных озер. *Труды ВНИИГ*. 23. – С. 3-13.

2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы “вода–порода”. Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза. (2007) (Отв. ред. Б.Н. Рыженко). В 5 т. Т. 2. – Новосибирск: СО РАН. – 389 с.

3. Посохов Е.В. (1981) Химическая эволюция гидросферы. – Л.: Гидрометеоиздат. – 359 с.

4. Шварцев С.Л. (1991) Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами: Обзор. *Геология и геофизика*. 12. – С. 16-50.

5. Шварцев С.Л. (1998) Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Недра. – 366 с.

6. Шварцев С.Л., Колпакова М.Н., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Ариунбилэг С. (2014) Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии. *Геохимия*. 5. – С. 432-449.

7. Harvie, C.E. Evaporation of sea water: calculated mineral sequences / C.E. Harvie, J.H. Weare, L.A. Hardie, H.P. Eugster // Science. – 1980. – V. 208. – P. 498-500.

8. McCaffrey, M.A. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br– and K+ with halite / M.A. McCaffrey, B. Lazar, H.D. Holland // J. Sedim. Petrol. – 1987. – V. 57. – P. 928-937.

## GEOCHEMISTRY OF SALINE LAKES OF THE EASTERN TRANSBAIKALIA

**Borzenko S.V.**
*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia, svb_64@mail.ru*

ABSTRACT: It is established that in the territory of Eastern Transbaikalia there are different geochemical types of lakes with a certain set of microelements for each of them. It is shown that along with evaporation, the interaction of water with aluminosilicates plays an enormous role in the formation of their composition. Such processes are most widespread for soda lakes, which is confirmed by higher pH values (9.0-10.7) and mobile elements. Two processes responsible for the behavior in sulfur lakes have been singled out: sulfate reduction and oxidation of sulphides.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-27-34

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИЛАХ КАК ИНДИКАТОР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РУДОНОСНЫХ РАСТВОРОВ

**Борисов М.В., Бычков Д.А., Пчелинцева Н.Ф.**
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия, E-mail: borisov@geol.msu.ru*

АННОТАЦИЯ: Для гидротермальных жильных полиметаллических месторождений Северной Осетии выполнена оценка источников вещества жил по характеру распределения редкоземельных элементов в рудах и вмещающих породах. Для месторождения Джими, сформированного в среднеюрское время, установлено, что источником РЗЭ и, вероятно, Pb-Zn руд являлись два типа рудовмещающих пород Садонского района: докембрийские метаморфиты (типичные рудовмещающие только для Джими) и палеозойские граниты (главные - на большинстве месторождений района). Соотношение пород субстрата в таких комбинированных источниках можно установить по спектрам РЗЭ в рудах. Для месторождения Верхний Згид, где граниты являются основным типом рудовмещающих пород, установлен эффект фракционирования РЗЭ за счет мобилизации компонентов гидротермальными растворами при их реакции с палеозойскими гранитами.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Цель исследований – реконструкция условий и механизмов жильного гидротермального рудообразования. Важнейшей задачей этих исследований является установление источников компонентов флюидов, формирующих месторождения. Одним из источников вещества, который может полностью обеспечить образование рудных тел многих типов гидротермальных месторождений, являются породы района. В наших геохимических исследованиях разрабатываются подходы для оценки источников через установление закономерностей распределения рудных, сопутствующих и редкоземельных элементов (РЗЭ) в рудных жилах, околожильных и вмещающих породах. Эти данные являются необходимым элементом для создания генетической модели процесса для последующего термодинамического моделирования. Эталонными объектами для изучения гидротермального рудообразования являются жильные полиметаллические месторождения Садонского рудного района (Северная Осетия, Россия), по которым нами накоплена представительная база данных (около 2000 проб, сотни образцов, шлифов и аншлифов) и регулярно проводятся полевые работы.

Рудообразование на месторождениях района происходило в предкелловейское время ($J_2$), а вероятным источником рудных компонентов являлись палеозойские граниты ($PZ_3$), которые вмещают основную часть рудных жил главных месторождений (Садон, Архон, Згид и др.). Впервые такой вывод был сделан на основании данных по изотопному составу свинца в галенитах руд и в калиевых полевых шпатах вмещающих пород района [1]. Этот вывод подтвержден нашими данными о закономерностях распределения рудных элементов в первичных ореолах, а также термодинамическим моделированием процессов мобилизации и рудообразования [2, 3]. При моделировании именно граниты рассматривались как основной рудогенерирующий субстрат.

Для этих месторождений нами предложена геологическая модель гидротермальной системы [2, 3]. В пределах Садоно-Унальского глубинного сброса, ограничивающего с юга область распространения месторождений, в дорудное время происходила циркуляция минерализованных углекисло-хлоридных вод. Внедрение в средней юре даек и штоков субвулканических и гипабиссальных пород (диориты, гранит-порфиры и др.) и интенсивные тектонические подвижки инициировали гидротермальный процесс: интрузивные тела создали необходимый источник тепла, закладывались рудоконтролирующие трещины скола и отрыва, образовались зоны разуплотнения пород. Нагретые растворы из глубинного сброса фильтровались через зоны разуплотнения в палеозойских гранитах и вступали в реакцию с ними. Формировались области мобилизации различных компонентов из вмещающих пород, в том числе рудных металлов и сульфидной серы. Рудоносные растворы из областей мобилизации двигались вверх по рудоконтролирующим трещинам. Постепенное охлаждение рудоносных растворов за счет обмена теплом вмещающими породами и потери тепла при локальной гетерогенизации приводило к формированию полиметаллических жил выполнения и околожильных ореолов. Такая геологическая модель является основой термодинамического моделирования процессов жильного гидротермального рудообразования [2, 3].

В настоящей работе представлены данные о закономерностях распределения РЗЭ в рудах и породах месторождения Джими, уникальной особенностью которого является то, что основной рудовмещающей средой являются метаморфические породы буронской свиты ($PR_3$–$PZ_1$). Мощный блок докембрийских пород был надвинут на палеозойские граниты, контактируя с ними по серии пологих тектонических нарушений. Для сопоставления с данными по Джими также проведено исследование распределения элементов по жиле Гацировской (В.Згид), вмещающими породами для которой являются только палеозойские граниты.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Месторождение Джими располагается в восточной части Садоно-Унальского рудного поля в пределах одноименного поднятия и включает в себя три рудных зоны СВ простирания (Восточно-Джимидонская, Цагарсар и Бозанг). Рудные зоны месторождения вскрыты серией штолен: № 8 (1760 м абс.высота), № 3 (1680 м), № 47 (1640 м), № 45 (1560 м), № 49 (1520 м) и № 44 (1230 м). Штольни № 8, 45 и 44 пройдены давно и недоступны уже более 20 лет. Все жилы имеют почти вертикальное падение. Мощность жил варьирует от 10 см до нескольких метров. Горными выработками жилы вскрыты по падению и простиранию более чем на 500 метров. Руды сложены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, пирротином, арсенопиритом. Из жильных минералов развиты кварц, карбонаты, хлорит.

На месторождении Джими нами изучены закономерности распределения рудных элементов по сплошным разрезам по жиле Центральная (основная жила рудной зоны Бозанг) и её апофизам (шт. № 3 –1680 м абс. и № 47 – 1640 м абс.), рудным телам Цагарсар и Основное (шт. № 49 – 1520 м абс.). На этих горизонтах рудовмещающей средой являются только метаморфические породы буронской свиты. Большинство исследованных жил представлены массивными сульфидными рудными телами, сложенными пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, кварцем и кальцитом. В рудных пробах содержание Fe составляет 6–29 мас.%, Zn 5–42 мас.%, Pb 0.3–22 мас.%, Cu 0.2–2 мас.%.

Породы района охарактеризованы данными по РЗЭ для 15 проб: 3 пробы палеозойских гранитов ($PZ_3$), 8 проб кристаллических сланцев буронской свиты ($PR_3$–$PZ_1$), 2 пробы гранит-порфиров (предположительно $J_2$), 2 пробы вулканитов андезитового состава и пород дайки андезито-дацитового состава ($J_1$-$J_2$). По месторождению Джими из 164 рудных проб выполнен анализ на РЗЭ для 34: шт. № 47 – 17 проб (апофизы жил Центральной и Основной – 12 проб из 5 разрезов, жила Центральная – 5 проб из 2 разрезов); шт. № 49 – 7 проб (рудное тело Цагарсар – 5 проб из 3 разрезов, рудное тело Основное – 2 пробы из одного разреза); шт. 3 – 10 проб (жила Центральная – все пробы по 2 разрезам). Эти данные дополнены пробами по околожильным породам.

Для месторождения В. Згид (6 горизонт) исследованы пробы, представляющие полный разрез по жиле Гацировская (5 проб, шаг 3 см, масса до 1.2 кг). В месте пробоотбора рудное тело представлено молочно-белым кварцем с небольшим количеством пирита и рудных сульфидов в центральной части жилы. По околожильным породам выбраны 2 пробы. Неизмененные вмещающие палеозойские граниты отобраны на расстоянии 50 и 100 м от жилы.

Для подготовки проб к анализам использовалась стандартная методика кислотного разложения [3]. Все аналитические определения получены авторами в лабораториях кафедры геохимии МГУ. Анализы на РЗЭ выполнены из растворов после кислотного разложения и разведения методом ИСП-МС на приборе «Element 2». Для проверки правильности результатов одновременно с пробами измеряли образцы стандартов гранита СГ-3 и базальта BCR-2 (отклонение от паспортных значений для большинства РЗЭ не превышало 4%). Содержания рудных элементов (Fe, Zn, Pb, Cu, Cd и др.) определены методом атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с непрерывным источником спектра на спектрометре ContrAA 700. Правильность определения рудных элементов в стандартном образце состава полиметаллической руды СО-33 составила около 6%.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для горизонтов штолен 47 и 49 месторождения Джими получены данные для 24 рудных проб из 11 разрезов по рудным телам Центральное, Основное, Цагарсар. Суммарное содержание РЗЭ в полиметаллических жилах изменяется от 2 до 52 г/т. В палеозойских гранитах сумма РЗЭ изменяется в различных пробах от 54 до 213 г/т, в докембрийских метаморфи-

ческих породах максимальное суммарное содержание РЗЭ зафиксировано в хлорит-мусковитовом сланце – 198 г/т, а в эпидот-альбит-акинолитовом, эпидот-альбит-хлоритовом и хлорит-альбитовом эпидотсодержащем сланцах от 127 до 56 г/т. Для двух проб гранит-порфира суммы РЗЭ близки: 104 и 127 г/т, также как и для юрских вулканогенных пород и даек основного состава – 120 и 121 г/т. Для всех рудных тел на уровне шт 47 и 49 вмещающими породами являются только докембрийские кристаллические сланцы, для главных представителей которых характерно отсутствие минимума по европию и низкие отношения La/Yb. Минимум по европию и высокие отношения La/Yb характерная черта гранитов.

По значению Eu/Eu* и отношению La/Yb рудные пробы можно разделить на три группы: первая - пробы с Eu/Eu* близкими к 1 и низким La/Yb (рис. 1а); вторая – пробы со средними значениями Eu/Eu* и La/Yb (рис. 1б) третья - рудная проба с максимальным проявлением европиевого минимума и высоким La/Yb (рис. 1в). Некоторые спектры руд полностью тождественны спектрам палеозойских гранитов или докембрийских метаморфитов (рис. 1а, 1в), а спектры большой части проб указывают на комбинированный источник вещества.

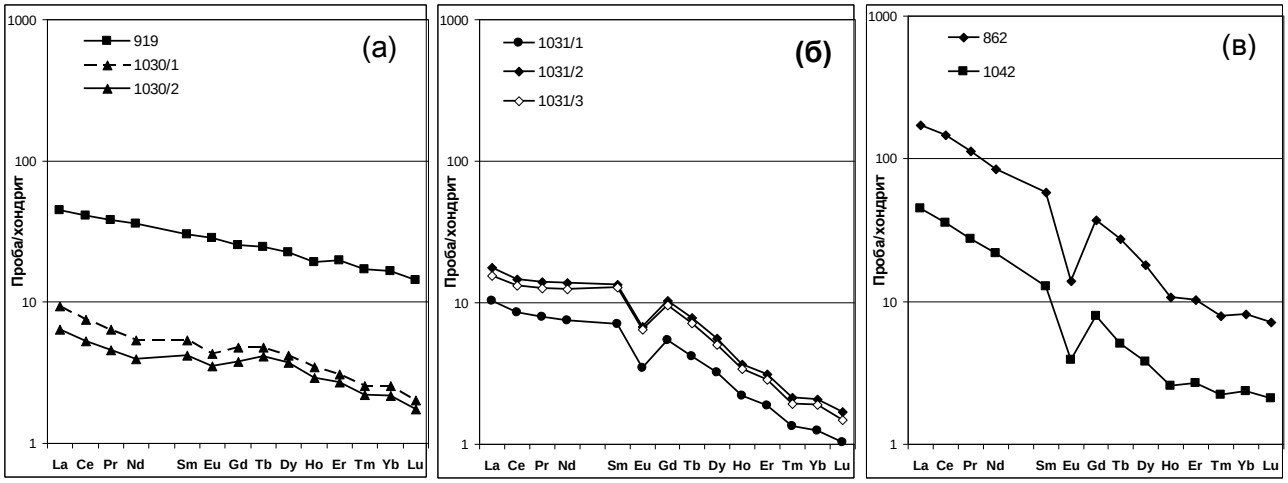



Рис. 1. Примеры нормированных на хондрит спектров РЗЭ в рудных пробах (на уровне горизонтов шт. 49 и 47) и вмещающих породах месторождения Джими (указаны номера проб): **(а)** – рудные пробы с Eu/Eu* близкими к 1 и низким La/Yb (№1030/1, 1030/2) по сравнению с кварц-хлорит-эпидотовым сланцем (№919, $PR_3$–$PZ_1$); **(б)** – рудные пробы со средними значениями Eu/Eu* и La/Yb (№1031/1-1031/3); **(в)** – рудная проба с максимальным проявлением европиевого минимума и высоким La/Yb (№1042) по сравнению с гранитом садонского типа (№862, $PZ_3$).

Внести определенную ясность в комбинированную природу части спектров позволяют данные представленные на рис. 2, где показаны характеристики спектров «смешения» между кристаллическим сланцем (№ 919) и гранитами (№ 862, 1066, 1081). «Смешение» проведено с шагом 10% и для каждой такой смеси рассчитаны Eu/Eu* и La/Yb, которые нанесены на диаграмму. Видно, что 17 рудных проб в этих координатах хорошо соответствуют общему тренду от кристаллического сланца к палеозойскому граниту или юрскому гранит-порфиру (стрелка А).

Можно считать, что при формировании интервалов рудных жил, описанных 17 рудными пробами, участвовали гидротермальные растворы, прошедшие через взаимодействие в разных пропорциях с палеозойскими гранитами и метаморфитами буронской свиты, которые, вероятно, и являются основными источниками РЗЭ и рудного вещества в исследуемых полиметаллических жилах. Спектры 7 рудных проб сдвинуты от тренда А в сторону более высоких отношений La/Yb или Eu/Eu*. Можно предположить, что таким образом проявляется влияние на спектры РЗЭ рудных проб дополнительного источника компонентов, к которым относятся юрские вулканогенные породы. Возможный вариант такого влияния обозначен на рис. 2 пунктирной стрелкой Б.

Данные по распределению РЗЭ в сульфидных рудах месторождения Джими и вмещающих породах показали, что источник рудных компонентов являлся комбинированным с различными пропорциями участия докембрийских метаморфитов и палеозойских гранитов [4].

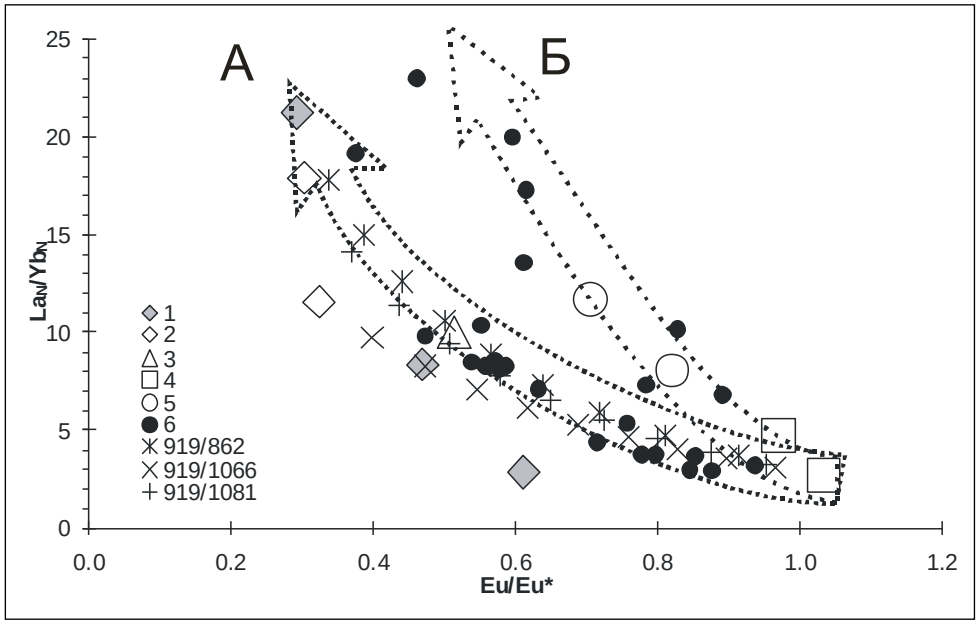



Рис. 2. Характеристики спектров РЗЭ для рудных проб, вмещающих пород и спектров смешения «гранит – кристаллический сланец».

Обозначения: *1* – гранит ($PZ_3$); *2* – гранит-порфир ($J_2$) ; *3* – слюдяной сланец ($PR_3$–$PZ_1$); *4* – кристаллический сланец ($PR_3$–$PZ_1$); *5* – андезито-дацитовая дайка ($J_2$) и вулканит андезитового состава ($J_1$); *6* – рудные пробы. Спектры смешения (значки идут через 10% от одной породы до другой): 919/862 – смешение палео-зойского гранита и кристаллического сланца (тренд обозначен пунктирной стрелкой А); 919/1066 и 919/1081 – смешение гранит-порфира и кристаллического сланца. Пунктирная стрелка Б – предполагаемое изменение характеристик спектров рудных проб за счет дополнительного влияния юрских вулканогенных пород.

Пропорции участия пород субстрата в формировании рудоносных растворов, из которых образовались жилы, можно установить по La/Yb и Eu/Eu* в рудах. Так в рудных пробах La/Yb изменяется от 3-5.4 до 19.2 и Eu/Eu* от 0.7-1 до 0.37, а во вмещающих породах: La/Yb= 2.7-4.8 в метаморфитах, до 21.2 в гранитах (Eu/Eu*=1 и 0.29-0.32, соответственно).

Были проведены новые исследования разреза по жиле Центральной рудной зоны Бозанг на горизонте шт. 3 (абс. 1680 м) и получены дополнительные данные по распределению РЗЭ в породах буронской свиты. В рудных пробах сумма РЗЭ изменяется от 5 до 79 г/т. Спектры РЗЭ рудных проб можно разделить на три группы. *Первая группа* (рис. 3 а) – отчетливый европиевый минимум 0.48–0.62 и высокие значения La/Yb=14-18 и Gd/Ho=3.8. Высокие значения La/Yb и Gd/Ho характерны для палеозойских гранитов (La/Yb=21, Gd/Ho=3.5 – для пробы №862). Можно предположить, что формирование данных интервалов жилы происходит при участии гидротермальных растворов, получивших нагрузку РЗЭ при взаимодействии с палеозойскими гранитами. *Вторая группа* (рис. 3б)– «размытый» Eu-минимум (термин введен для обозначния общего минимума по Eu и Gd). Для спектров этой группы характерны низкие La/Yb=1.7-3.4 и рост доли тяжелых РЗЭ (LREE/HREE=2.7-4.3, а в первой группе до 20). Подобные спектры для руд Джими ранее не отмечались [4]. Сопоставление спектров проб этой группы с метаморфитами показывает их корреляцию по наличию минимума по Gd, а также по низким значениям La/Yb=2-5. Вероятно, что вещественный состав проб этой группы образован из растворов, прошедших через взаимодействие с метаморфитами основного состава и палеозойским гранитом, а для последнего характерен яркий минимум по Eu. Доля пород основного состава, вероятно, была достаточно велика. *Третья группа* (рис. 3в) – спецификой этих проб является максимум по европию – Eu/Eu*=1.1-1.6. Eu-максимум отмечен и в новых пробах пород буронской свиты (Eu/Eu*=1.6). Однако по La/Yb рудные пробы значимо отличны от метаморфитов основного состава (8-13 в рудах и 2-5 в метаморфитах). Вероятно, что источником РЗЭ для этих рудных интервалов могут быть метаморфиты основного (обеспечивают максимум по Eu) и кислого состава (задают основной вид спектра, но не подавляют максимум по Eu; например № 917 на рис. 3а).

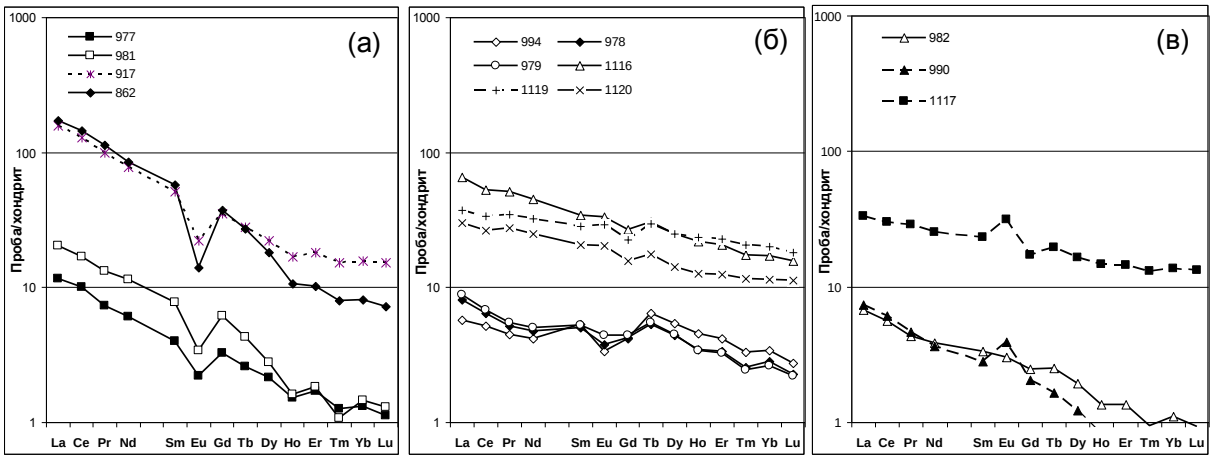



Рис. 3. Примеры нормированных на хондрит спектров РЗЭ в рудных пробах жилы Центральная (на уровне горизонта шт. 3) и вмещающих породах месторождения Джими (указаны номера проб): **(а)** – рудные пробы с отчетливым минимумом Eu/Eu* (№977, 981) по сравнению с хлорит-мусковитовым сланцем (№ 917, $PR_3$–$PZ_1$) и гранитом садонского типа (№862, $PZ_3$); **(б)** – пробы с «размытым» минимумом Eu (№ 978, 979, 994) по сравнению с эпидот-альбит-актинолитовым и эпидот-альбит-хлоритовым сланцами (№ 1116, 1119, 1120, $PR_3$–$PZ_1$); **(в)** – рудные пробы с отчетливым максимумом Eu (№ 982, 990) по сравнению с хлорит-альбитовым эпидотсодержащим сланцем (№ 1117, $PR_3$–$PZ_1$).

В околожильных породах сумма РЗЭ изменяется от 151 до 200 г/т (5 проб на удалении от жилы 20-180 см). Спектры РЗЭ этих пород идентичны спектрам метаморфитов кислого состава и отличны от рудных проб. Полученные данные показывают, что источник рудного вещества на Джими эволюционирует и является комбинированным, включая породы субстрата различного состава, а их соотношение можно установить по специфическим характеристикам спектров РЗЭ в рудных жилах. Вероятно, что на ранних этапах развития гидротермальной системы основным источником РЗЭ и рудных компонентов являлись палеозойские граниты, а на последующих - большую роль играют докембрийские метаморфиты. Эти данные послужили основой построения и исследования новых термодинамических моделей жильного рудообразования [5].

Для сопоставления с данными по Джими исследовано распределение элементов по жиле Гацировская (В.Згид), для которой вмещающими породами являются только палеозойские граниты.. Для рудных проб и вмещающих пород (2 пробы околожильных пород на расстоянии 1.5 и 2.4 м от рудного тела, 2 пробы гранитов на удалении 50 и 100 м) получены данные о распределении РЗЭ. Средние содержания элементов по жиле Гацировская составляют (в скобках указаны минимальные и максимальные содержания по интервалам опробования): Fe - 2.9 (1.1-3.9 мас.%), Zn – 0.7 (0.1-1.3%), Pb – 2.7 (0.1-8.7%), Cu – 0.3 (0.02-0.6%), ∑РЗЭ –32 г/т (14-57 г/т). Максимальные содержания Fe, Zn и Pb относятся к центральной части жилы (6–12 см), причем на интервале 9–12 см резко преобладает Pb (до 8.7%).

Суммарные содержания РЗЭ и характеристики нормированных на хондрит спектров лантаноидов значительно различаются в последовательности центральная часть жилы, приконтактовые пробы жилы, околожильные породы, неизмененные граниты (рис. 4).

Центральная часть жилы (рис. 4г) - ∑РЗЭ 30-33 г/т, La/Yb=23-26.6, Eu/Eu*=0.30-0.34, La/Nd=2.8-2.9, Gd/Ho=2.9-3.6. Приконтактовые пробы жилы (рис. 4в) – ∑РЗЭ 26-57.5 г/т, La/Yb=7.2-9.5, Eu/Eu*=0.29-0.36, La/Nd=2.2-2.3, Gd/Ho=1.6-2.1. Околожильные породы (рис. 4б, первая цифра удаление 1.5 м от жилы, вторая – 2.4 м) – ∑РЗЭ 118–93 г/т, La/Yb=10.9–8.7, Eu/Eu* =0.36-0.34, La/Nd=2.24-2.25, Gd/Ho=2.4–2.0. Неизмененные граниты (рис. 4а, первая цифра удаление 50 м, вторая – 100 м) – ∑РЗЭ 99–68 г/т, La/Yb=13.6–11.8, Eu/Eu*=0.4–0.53, La/Nd=2.0–2.1, Gd/Ho=3.5–3.1.

В пробах по рудному телу установлено, что высокие значения La/Yb, La/Nd, Gd/Ho отношений приурочены к центральной части жилы и совпадают с максимумами отложения рудных сульфидов (рис. 5). Эти спектры значительно отличаются от спектров проб жилы в приконтактовой области, околожильных и неизмененных гра-нитов (особенно по La/Yb=23–26 против 7.2–13.6 и La/Nd=2.8–2.9 против 2–2.3).

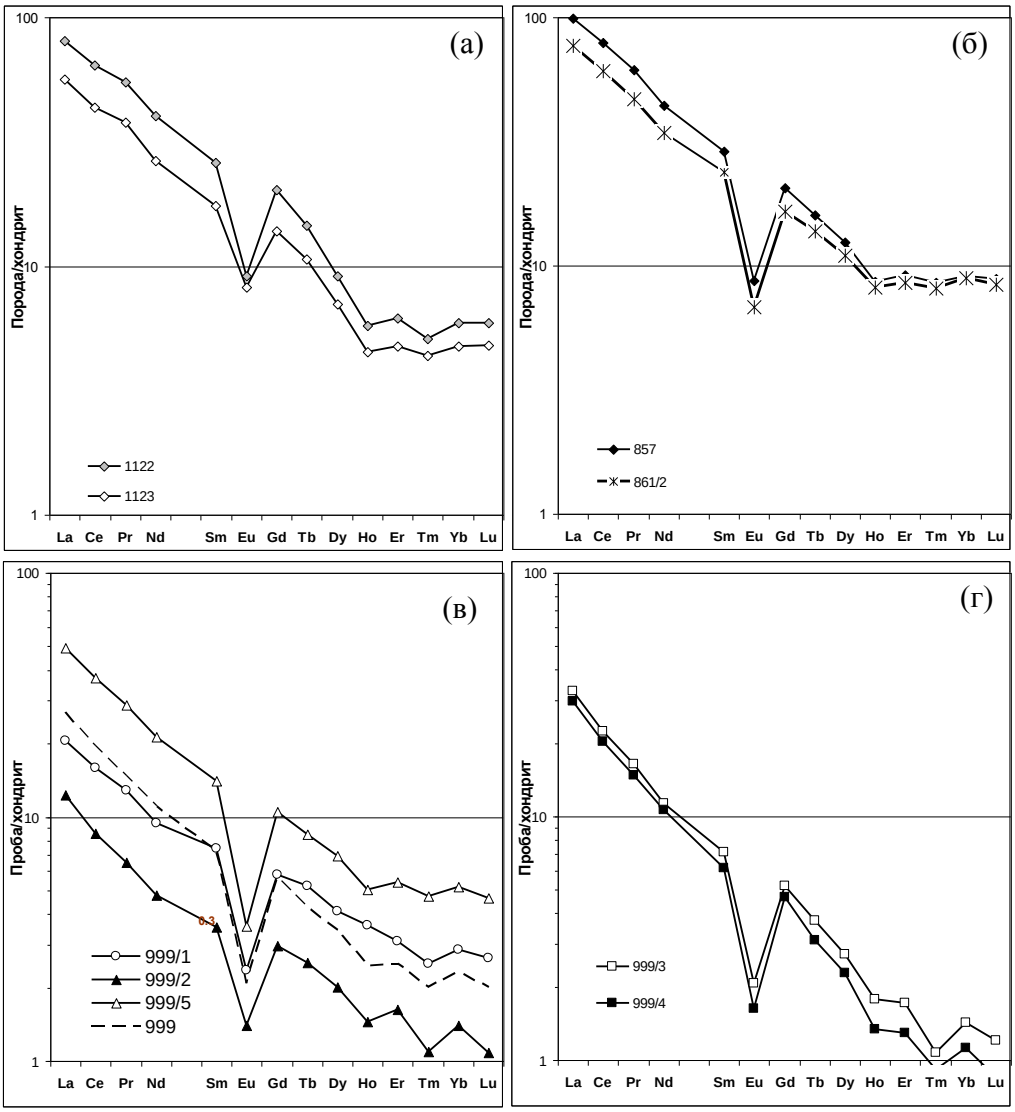



Рис. 4. Нормированные на хондрит содержания РЗЭ во вмещающих породах и в рудных пробах по разрезу через жилу Гацировская: **(а)** – спектры палеозойских гранитов на расстоянии от жилы 50 и 100 м (№1122, 1123); **(б)** – спектры околожильных пород на расстоянии от жилы 150 и 240 см (№857, 861/2); (**в)** – спектры проб приконтактовых частей жилы (№999/1, 999/2, 999/5) и сборной пробы (№999); **(г)** – спектры проб цен-тральных частей жилы (№999/3, 999/4).

Спектры околожильных пород на разном удалении от жилы почти идентичны, но имеются и отличия (рис. 4б). В пробе на удалении 1.5 м выше, чем в пробе на 2.4 м, сумма РЗЭ (118 против 93 г/т) и Gd/Ho (2.38 против 2.03). Сопоставление данных проб с пробами неизмененных гранитов позволяет предположить привнос гидротермальными растворами РЗЭ на уровне 30-50 г/т (как в жиле), и эти растворы обогащены тяжелыми лантаноидами (в околожильных породах LREE/HREE=12-14, а в гранитах 15-17). Спектры проб приконтактовых частей жилы близки к спектрам околожильных пород (отличия в глубине европиевого минимума: в жиле Eu/Eu*=0.29, в околожильных породах Eu/Eu*=0.35), но сильно отличаются от неизмененных гранитов (в жиле La/Yb=7.2-9.5, Eu/Eu*=0.29, Gd/Ho=1.6-2.1, в гранитах La/Yb=13.6-11.8, Eu/Eu*=0.4-0.53, Gd/Ho=3.5-3.1).

Сопоставление спектров РЗЭ в жиле и вмещающих породах позволяет предложить два варианта привноса лантаноидов и рудных компонентов гидротермальными растворами в процессе формирования рудного тела.

Первый вариант – изменение источника, т.е. на ранних этапах развития системы элементы мобилизуются из гранитов со спектром лантаноидов идентичным тому, который мы видим в приконтактовых частях жилы и околожильных породах. Позже подключаются граниты с другим спектром РЗЭ и формируется центральная часть жилы. Имеющийся фактический материал (около 20 проб палеозойских гранитов, ото-

бранных в разных точках Садонского района) не подтверждает возможности такой смены источника, поскольку отсутствуют граниты со спектрами РЗЭ полностью аналогичным спектрам в центральной части жилы (особенно ярко по La/Nd).

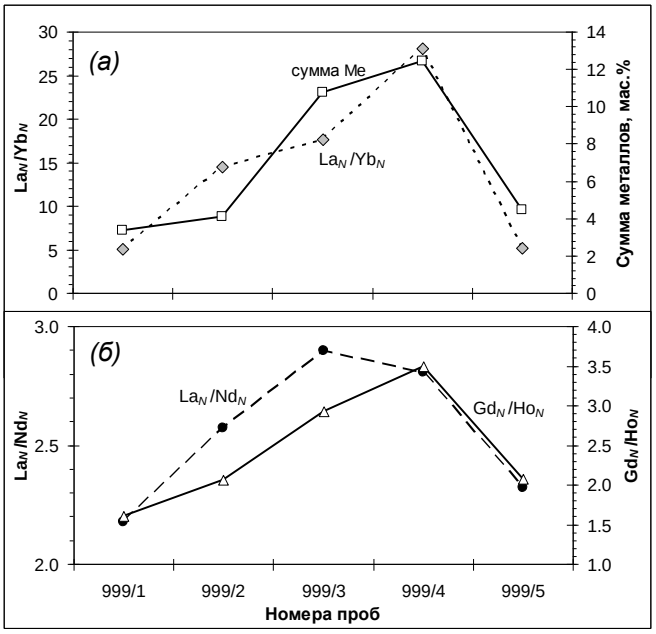



Рис. 5. Сопоставление распределения рудных элементов с характеристиками спектров РЗЭ в пробах по разрезу через жилу Гацировская: **(а)** – изменение суммарных содержаний металлов (сумма Me=Fe+Zn+Pb+Cu) и отношений La/Yb; **(б)** – изменение отношений La/Nd и Gd/Ho по разрезу.

Второй вариант – фракционирование РЗЭ в процессе рудообразования. На ранних этапах развития гидротермальной системы из гранитов (со спектром РЗЭ подобным, определенным нами для пород на удалении 50-100 м от жилы) происходит мобилизация лантаноидов с относительно большей долей тяжелых элементов. Образованные таким путем растворы формируют приконтактовые части жилы и околожильные породы. Центральная часть жилы образуется на завершающем этапе из растворов, которые поступают из того же источника, но при этом привносится основная часть рудных компонентов и спектр РЗЭ становится иным (отвечает спектру зафиксированному для рудных интервалов жилы).

Второй вариант находит частичное подтверждение по результатам равновесно-динамического моделирования жильного рудообразования [3]. Было показано, что состав рудоносного раствора, формирующегося в высокотемпературных областях мобилизации при реакции углекисло-хлоридных безрудных растворов с гранитом, значительно эволюционирует. Из таких растворов при постепенном понижении температуры образуются полиметаллические жилы, состав и структура которых может изменяться в зависимости от условий. Характерно, что практически при любых условиях наиболее высокие содержания сфалерита и галенита фиксируются в центральных частях модельных жил. При температурах 100-150°С образуются модельные жилы выполнения, сложенные на 90-98% кварцем в приконтактовых частях. Жила Гацировская относится, вероятно, к образованиям подобного типа. Таким образом, с нашей точки зрения второй вариант наиболее реалистичен.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные геохимические исследования показывают, что поведение рудных элементов подчинены взаимодействию вода-порода. Установлено, что в формировании руд месторождения Джими принимают участие оба типа преобладающих пород района: палеозойские граниты и докембрийские метаморфические породы. Источник рудного вещества чаще всего является комбинированным и включает породы субстрата в различных пропорциях, которые можно установить по спектрам РЗЭ в рудах.

Данные о закономерностях распределения РЗЭ по разрезу через жилу Гацировская, околожильным породам и неизмененным гранитам показали, что резкий рост La/Yb, La/Nd, Gd/Ho и Gd/Yb отношений приурочен к интервалам жилы, где отлагается максимальное количество рудных компонентов. Сопоставление спектров РЗЭ рудного тела, околожильных и вмещающих пород позволяет предположить, что отложение вещества жилы происходило из растворов, составы которых по РЗЭ изменялись во времени. Фракционирование РЗЭ связано с процессом мобилизации компонентов гидротермальными растворами при их реакции с вмещающими палеозойскими гранитами. На ранних этапах эволюции гидротермальной системы из гранитов происходила мобилизация лантаноидов с относительно большей долей тяжелых элементов.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-05-00244.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугаринов А.И., Бибикова Е.В. и др. Применение свинцово-изотопного метода исследования для решения вопросов о генезисе свинцовых месторождений Северо-

Кавказской рудной провинции // Геохимия – № 8. – 1975. – С. 1156-1163.

2. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. – М.: Научный мир, 2000. – 360 с.

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В. Геохимические структуры полиметаллических жил выполнения и параметры гидротермального рудообразования // Геохимия – №11, 2006. – С. 1218-1239.

3. Борисов М.В., Волкова М.М., Бычков Д.А. Оценка источника вещества полиметаллических жил Джимидонского месторождения (Северная Осетия, Россия) на основе распределения редкоземельных элементов в рудах и вмещающих породах// Геохимия – № 4. – 2016. – С. 371-388.

4. Борисов М.В., Бычков Д.А., Волкова М.М. Роль взаимодействия порода-вода в формировании рудоносных растворов и процессах гидротермального рудообразования // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – Владивосток: Дальнаука, 2015. – С. 10-16.

## RARE-EARTH ELEMENTS IN HYDROTHERMAL VEINS AS AN INDICATOR OF WATER-ROCK INTERACTION IN THE FORMATION OF ORE-BEARING SOLUTIONS

**Borisov M.V., Bychkov D.A., Pchelintseva N.F.**
*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia*
*E-mail: borisov@geol.msu.ru*

ABSTRACT: For hydrothermal vein polymetallic deposits in North Ossetia, the sources of the vein material were evaluated according to the character of the distribution of rare-earth elements (REE) in ores and host rocks. For the Dzhimi deposit, formed in the Middle Jurassic time, it was established that two types of ore-bearing rocks of the Sadon region were the source of REE and, probably, Pb-Zn ores: Precambrian metamorphites (typical ore-hosting for Dzhimi only) and Paleozoic granites (the main ones at most deposits in the region). The ratio of substrate rocks in such combined sources can be determined from REE spectra in ores. For the Upper Zgid deposit, where granites are the main type of ore- hosting rocks, the effect of REE fractionation is established due to the mobilization of components by hydrothermal solutions during their reaction with Paleozoic granites.

DOI:10.31554/978-5-7925-0536-0-35-38

# ЗОЛОТО В ПОДВОДНЫХ КИПЯЩИХ ГИДРОТЕРМАХ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

**Гричук Д.В.**
*Геологический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: dgrichuk@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: Построены термодинамические модели подводной гидротермальной системы с конвективным и с комбинированным (магматическим и морским) питанием. Изменение температуры и давления в восходящих каналах моделируемых систем обеспечивает образование в них зоны кипения. Выявлено существенное различие переноса золота в системах с разным типом питания. В конвективной системе золото отлагается в нижней части зоны кипения из-за эффекта потери комплексообразователя. В системе с комбинированным питанием золото переносится гетерогенным флюидом из-за большого дефицита насыщения по золоту в растворах данного состава, и отлагается при значительном падении температуры. Это объясняет более высокую золотоносность рудных осадков, формирующихся на поверхности дна в таких системах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние кипения на отложение золота в эпитермальных системах является предметом длительной дискуссии. Причина этого – многофакторное воздействие кипения гидротермальных растворов на состояние рудообразующих систем. Как было показано еще в [3], при перераспределении вещества между жидкостью и образующейся паровой фазой изменяются pH и Eh системы, активности лигандов, раствор может стать неравновесным относительно вмещающих пород. Все это осложняет анализ поведения рудных веществ. Эффективным методом исследования такого процесса может служить термодинамическое моделирование. Однако построенные модели нуждаются в верификации, а многообразие участвующих параметров делает такую задачу трудновыполнимой на материале древних золоторудных месторождений. Возможный путь преодоления названных сложностей дают современные подводные гидротермальные системы, обнаруженные за два последних десятилетия в островных дугах Тихого океана. Для некоторых из них установлена золотоносность, а также – минералого-геохимические признаки сходства с эпитермальными месторождениями типа «high sulfidation» [5]. Эти «живые» объекты весьма полно обеспечены разноплановой геолого-геохимической информацией, что благоприятствует подготовке и верификации термодинамической модели. Вместе с тем, золотоносность отмечена только для части названных объектов, что указывает на существование факторов, благоприятствующих (или не благоприятствующих) концентрированному отложению золота.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Задача данной работы – определить влияние кипения на условия мобилизации, переноса и отложения золота в гидротермальных системах с разным типом питания: питающихся конвектирующей в горячей коре морской водой и со смешанным – конвективным + магматическим питанием.

Формулировка модели и методика моделирования соответствуют описанным в [3]. Расчеты проводились в системе в системе H-O-K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-C-S-Cl-Cu-Zn-Pb-As-Sb-Ag-Au при температурах до 370°C и давлениях от 500 до 50 бар. Модель включала 73 минерала, водный раствор, содержащий 95 ионов и комплексов, и газовый раствор, включающий 6 компонентов. Использовались термодинамические свойства веществ из банка Unitherm (каф. геохимии МГУ). Свойства комплексных форм Au были уточнены автором путем решения обратных термодинамических задач по экспериментальным данным [6 и др.]. В термодинамической модели было использовано представление газовой фазы, как раствора реальных газов по уравнению Пенга-Робинсона (версия PRSV2). Численное моделирование выполнялось с помощью пакета HCh [2].

В модели гидротермальная система представлялась как проточный ступенчатый реактор, состоящий из нисходящей ветви, где исходная морская вода реагировала с породой (риолитом), и восходящей ветви, в которой раствор постепенно охлаждался при одновременном снижении давления (рис. 1). Нисходящая ветвь содержала 23 ступени с шагом по +10°C. К завершению нисходящей ветви суммарное отношение П/В достигало 0,8 кг/кг, что соответствует интервалу оценок этого параметра для реальных подводных гидротермальных систем [1, 4]. Восходящая ветвь состояла из 30 ступеней с шагом по −10°C и −5 бар. Такая разбивка реактора была выбрана для более точного

описания рудоотложения при вскипании и охлаждении гидротермального раствора. Давление в восходящей ветви примерно отвечает гидростатическому, то есть эквивалентно глубине от поверхности моря. Соотношение $\Delta T/\Delta P$ в восходящей ветви было определено по предварительным расчетам, как соответствующее адиабатическому кипению.

Было рассчитано два варианта модели: конвективный, когда единственным источником флюида в системе была морская вода, и комбинированный, когда в горячей зоне системы (на ступень в основании восходящей ветви) в поток конвектирующего раствора добавлялся магматический газ в пропорции 1:20. Состав магматического газа принят по работе [7] с поправкой на давление дегазации, выбор соотношения газ/раствор соответствуют результатам, описанным в [4]. Следует отметить, что давление, при котором в восходящей ветви начинается гетерогенизация флюида, заметно отклоняется от кривой кипения морской воды вследствие значительной газонасыщенности флюида, особенно – в варианте с комбинированным питанием.

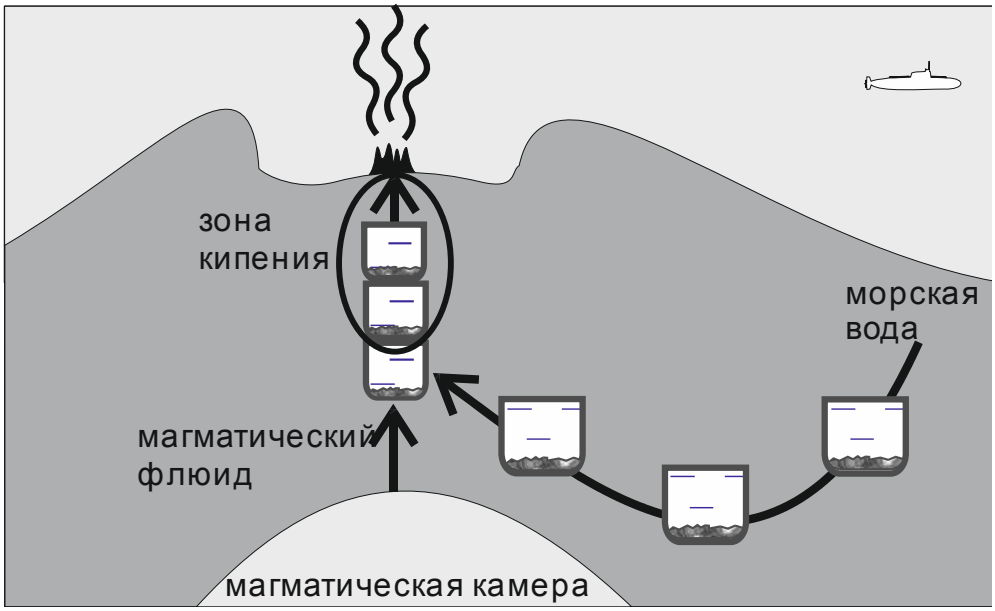



Рис. 1. Схема моделируемой подводной гидротермальной системы. Зона кипения занимает верхнюю часть питающего канала и заходит в растущую рудную постройку на дне моря.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные расчеты показали, что в конвективной модели с морским источником флюида золото полностью растворяется из породы в нисходящей ветви, и его концентрация в гидротермальном растворе определяется содержанием Au во вмещающих породах и достигнутым в системе эффективным отношением порода/вода. Результаты моделирования переноса и отложения золота в восходящей ветви системы показаны на рис. 2.

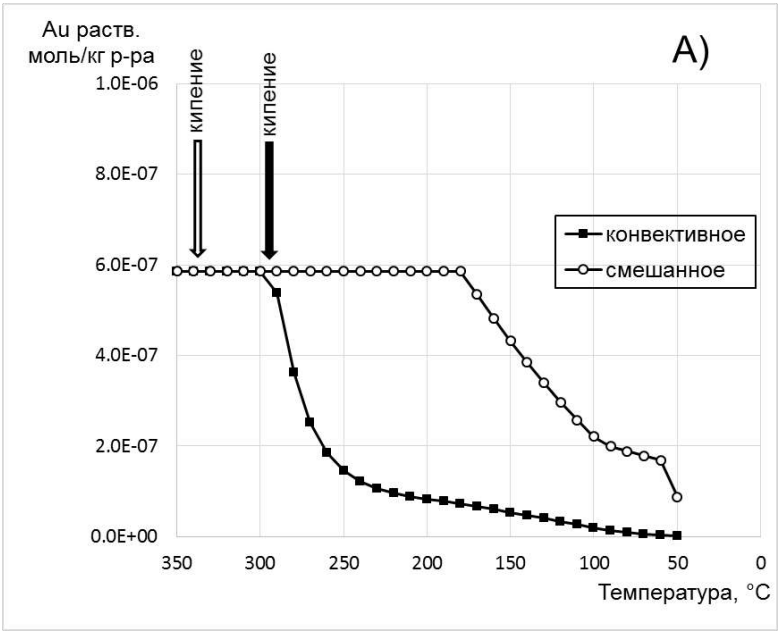
В конвективном варианте модели золото в восходящей ветви системы хорошо переносится в гомогенном флюиде. Преобладающая форма - $Au(HS)_2^-$, за счет того, что в конвективном варианте модели раствор имеет слабокислую реакцию ($pH_T$ от ~4,5 при 350°C до 3 при охлаждении до 100°). Золото начинает отлагаться сразу же, как только в восходящем потоке флюида начинается кипение (в показанном на рис. 2 варианте – при 290°C). Причиной этого является эффект «потери комплексообразователя» [7]:

$$Au(HS)_2^- + H^+ + 1/2H_2(\text{газ}) \rightarrow$$
$$\rightarrow Au(\text{кр}) + 2H_2S(\text{газ})$$

При этом основная доля золота отлагается в узком интервале температур 290-250°C.

В варианте модели с добавлением магматического флюида получаются заметно более кислые растворы с $pH_T$ от 3 при 300°C до 2.0 при 100° (такой интервал величин хорошо соответствует натурным наблюдениям на островодужных объектах). При таких условиях в растворе в восходящей ветви преобладает комплекс $Au(HS)(H_2S)°$. Он тоже должен был бы испытывать при вскипании эффект «потери комплексообразователя»:

$$Au(HS)(H_2S)° + 1/2H_2(\text{газ}) \rightarrow$$
$$\rightarrow Au(\text{кр}) + 2H_2S(\text{газ})$$



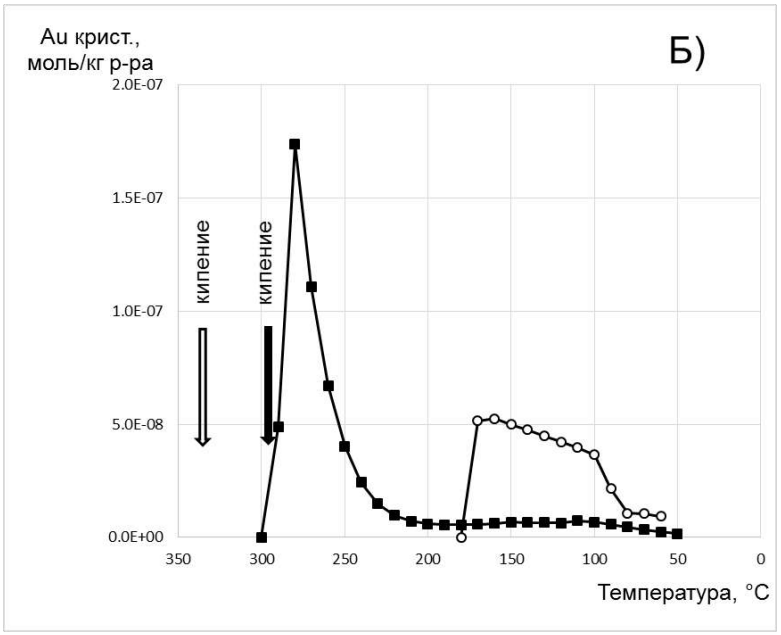




Рис. 2. Результаты расчета переноса и отложения золота (моль/кг прошедшего раствора) в восходящем канале подводных гидротермальных систем с различными режимами питания - конвективным (морская вода) и комбинированным (магматический флюид + морская вода; соотношение масс 1 : 20).
А) содержание золота в гидротермальном флюиде;
Б) количество осажденного золота (в расчете на кг прошедшего гетерогенного флюида).
Стрелками показаны уровни начала кипения в восходящем канале.

Однако расчеты показали, что в модели с добавкой магматического газа гидротермальный флюид оказывается существенно более кислым, а при вскипании – более окислительным из-за перераспределения в пар таких компонентов, как $H_2$, $CH_4$ и $H_2S$, в больших количествах поступающих в гидротермальную систему с магматическим газом. Это приводит к большому дефициту насыщения раствора по кристаллическому золоту, и оно при гетерогенизации флюида не отлагается. Хотя в этом варианте модели паровая фаза появляется существенно раньше, чем в конвективной модели, при ~340°С/300 бар (при этом она содержит значительную долю $H_2S$ и $CO_2$), золото проносится флюидом без осаждения до уровня 180°С/165 бар, и только после этого начинает отлагаться.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Применительно к природным объектам, полученное различие поведения золота имеет важное значение. На многих подводных гидротермальных системах срединно-океанических хребтов установлено существование зон подповерх-

ностного кипения. Из проведенных расчетов следует, что в конвективных системах это должно приводить к тому, что отложение золота начинается в подрудных каналах из растворов, не дошедших до поверхности дна, и в рудные постройки поступает в остаточном количестве.

В модели с комбинированным (конвективным + магматическим) питанием, соответствующей геологической ситуации островодужных гидротерм отложение золота из-за иного состава рудоносного раствора начинается не в момент вскипания флюида, а гораздо позже, при падении температуры ниже 200°С. Это соответствует области смешения гидротермального раствора с придонной водой, происходящего уже на поверхности и внутри растущей рудной постройки. Таким образом, отложение золота оказывается сконцентрированным и привязанным в пространстве к сульфидным рудам.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные особенности поведения золота в рассмотренной модельной системе, возможно, являются объяснением разных масштабов золотоносности подводных гидротерм срединно-океанических хребтов и островных дуг. Применительно к древним золоторудным объектам условия рассчитанной модели со смешанным питанием по характеру растворов соответствуют месторождениями типа «high sulfidation».

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-05-00244.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. – М.: Научный мир, 2000. – 304 с.

2. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия – 2008. – № 8. – С. 898-903.

3. Drummond S.E., Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems // Economic Geology – 1985 – V. 80. – № 1. – P. 126-147.

4. Grichuk D.V. Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system // Geochemistry International – V. 50. – 2012. – № 13. – P. 1069-1100.

5. Hannington M.D., de Ronde C.E.J., Petersen S. Seafloor tectonics and submarine hydrothermal systems // 100th Anniversary Volume of Economic Geology – 2005. – P. 111-142.

6. Stefánsson A., Seward T.M.,. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar // Geochimica et Cosmochimica Acta – V. 68. – 2004. – № 20. – P. 4121-4143.

7. Taran Y.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril islands // Geochimica et Cosmochimica Acta – V. 59. – 1995. – № 9. – P. 1749-1761.

## GOLD IN SUBMARINE BOILING HYDROTHERMAL SYSTEMS: THERMODYNAMIC MODEL

**Grichuk D.V.**
*Geological faculty of Moscow State University, Moscow, Russia*

ABSTRACT: Thermodynamic models of a submarine hydrothermal system with convective and combined (magmatic + marine) feeding have been constructed. The change in temperature and pressure in the simulated systems ensures the formation of a boiling zone in the ascending channels. A significant difference in gold transfer in systems with different types of feeding has been revealed. In the convective system, gold is deposited in the lower part of the boiling zone due to the loss of the complexing ligands. In a combined feed system, gold is transferred by a heterogeneous fluid due to a large deficiency of gold saturation in in solutions of this composition, and is deposited with a significant drop in temperature. This explains the higher gold content of the ore deposits formed on the seafloor in such systems.

DOI:10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-39-46

# ГИДРОГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Замана Л.В., Чечель Л.П., Абрамова В.А.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, l.p.chechel@mail.ru, vera_abramova79@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Выделено три типа техногенных гидрогеохимических систем в зависимости от величины pH дренажных вод (кислых с pH<4.0 (5.0), слабокислых и нейтральных с pH от >4.0 (5.0) до 7.5 и слабощелочных 7.5<pH<9.0, характеризующихся разными уровнями концентраций рудных, сопутствующих и петрогенных химических элементов, рассмотрены формы нахождения элементов в водах и термодинамические равновесия этих систем.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Восточное Забайкалье – один из старейших горнорудных регионов России, освоение рудных месторождений начато в нем с разработки серебряно-свинцовых руд во второй половине 17 века. Здесь впервые в России добыты свинец, цинк, серебро, олово, флюорит, молибден, вольфрам [1]. В последней четверти XX века в мире началось активное изучение водной миграции поллютантов в районах горной добычи. В ИПРЭК СО РАН (ранее ЧИПР) такие работы проводятся со средины 1980-х годов [2, 6, 11] как в рамках бюджетных научных исследований, так и по хоздоговорам.

Металлогеническая особенность территории – широкий спектр минерального сырья, включающий вольфрамовые, золоторудные, медные, молибденовые, мышьяковые, полиметаллические, редкометальные (Sn, Ta-Nb, Be-Li), урановые, флюоритовые и другие промышленные типы месторождений. Вместе с ландшафтно-климатическим разнообразием мест их локализации это позволяет получать информацию о химическом составе техногенных гидрогеохимических аномалий и водной миграции рудных и петрогенных элементов в нарушенных разведочными работами или разработкой месторождений условиях по всему доступному современным аналитическим методам кругу химических элементов. Из различных аспектов воздействия горнопромышленного производства на окружающую среду [3] здесь по наиболее показательным компонентам кратко рассмотрены физико-химические характеристики дренажных вод в зонах его влияния, формы водной миграции химических компонентов, основные процессы и факторы, их определяющие.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами гидрогеохимических исследований были карьерные озера, пруды-отстойники хвостохранилищ, дренажный сток штолен, горных отвалов и хвостохранилищ, шахтные воды, водные потоки рассеяния в зонах техногенеза месторождений.

Водные пробы на общий химический состав и ряд микроэлементов анализировались по нормативным методикам в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН, аттестованной на выполнение химических анализов воды. Щелочноземельные элементы и металлы определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR 6M в аргон-ацетиленовом пламени или с электротермической атомизацией в зависимости от их содержания, Na и K – в эмиссионном режиме. Данные по углекислотным компонентам получены титриметрическим методом. Фтор и хлор находили потенциометрически с ионоселективными электродами с использованием для определения фтора в кислых водах буферных растворов, сульфат-ион – турбидиметрически после осаждения с $BaCl_2$. На $NO_3^-$ пробы анализировались с натрием салициловокислым или потенциометрически (при содержании >1.0 мг/л), на $NH_4^+$ – с реактивом Несслера. В последние 5-6 лет водные пробы дополнительно исследуются методом ICP MS, в основном в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск), что существенно расширило число определяемых элементов. Формы нахождения компонентов в водах и равновесные минеральные фазы рассчитаны с использованием программного комплекса HydroGeo М.Б. Букаты, основанного на константах уравнений реакций. Для оценки термодинамических равновесий использованы также диаграммы, построенные по предложенным Р.М. Гаррелсом, Ч.М. Крайстом, Г.К. Хелгесоном и другими авторами методикам.

## 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Всего за период исследований гидрогеохимическим опробованием охвачено около 40 месторождений, подавляющее большинство которых выведено из эксплуатации, но их горнорудные объекты продолжают оставаться источниками поступления аномальных концентраций химических элементов в гидросферу и ее загрязнения [7, 8, 15 и др.]. Наиболее полные гидрогеохимические данные, включая определения методом ICP MS, получены по вольфрамовым, молибденовым, золоторудным и свинцово-цинковым месторождениям [4, 9, 10, 13 и др.]. Часть их по единичным пробам по отдельным месторождениям приведена в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические характеристики кислых дренажных вод (pH <4.0 (5.0)) зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья

| Показатель | Объекты опробования | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| pH | 3,30 | 2,59 | 3,65 | 3,04 | 3,45 | 3,42 | 3,18 | 3,44 | 3,50 |
| Eh, mV | 528 | 526 | 491 | - | 497 | 567 | 436 | 574 | 575 |
| ПО* | 0,74 | <0,25 | 1,9 | 0,00 | 0,92 | < 0,25 | < 0,25 | < 0,25 | 2,56 |
| $HCO_3^-$, мг/л | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $SO_4^{2-}$ | 234,7 | 671,6 | 463,5 | 2100 | 1639 | 2820 | **5470** | 2322 | 2832 |
| $Cl^-$ | 1,04 | 4,60 | 2,86 | 2,80 | 1,98 | 5,80 | 3,48 | **19,4** | 1,32 |
| $F^-$ | 19,0 | 50,0 | 30,1 | **262,0** | 0,85 | 15,1 | 7,92 | 2,23 | 218,1 |
| $NO_3^-$ | 0,63 | 0,31 | 1,46 | – | 1,92 | 0,88 | 1,92 | 1,77 | 2,20 |
| $Ca^{2+}$ | 44,8 | 167,9 | 129,0 | **821** | 345,0 | 634,0 | 146,6 | 368,3 | 142,4 |
| $Mg^{2+}$ | 20,7 | 61,2 | 25,2 | 11,4 | 189,1 | 201,9 | 223,7 | **360,5** | 161,6 |
| $Na^+$ | 12,7 | 10,3 | 55,2 | 13,1 | 6,77 | 35,6 | 3,54 | **115,6** | 15,0 |
| $K^+$ | 1,88 | 0,89 | **10,0** | 3,59 | 5,02 | 5,03 | 0,70 | 4,65 | 0,57 |
| $NH_4^+$ | 0,22 | 1,44 | 0,39 | 0,14 | – | 0,48 | 0,51 | 0,23 | **4,75** |
| ∑ ионов | 316 | 916 | 716 | 3214 | 2188 | 3717 | **5856** | 4010 | 3378 |
| Si | 12,8 | 28,7 | 17,7 | 12,7 | 33,6 | 26,6 | 33,7 | 14,1 | **44,0** |
| Li, мкг/л | 63,0 | 207,0 | 144,0 | 1062 | 718,0 | 1933 | 511,0 | 329,0 | **3740** |
| Be | 17,0 | 12,6 | 19,0 | 80,0 | 47,0 | **499,0** | 187,0 | 17,0 | 150,0 |
| Al | 14911 | 36076 | 21443 | 239627 | 402990 | 284620 | 222056 | 23246 | **534829** |
| Mn | 1258 | 2786 | 1163 | 52541 | **859615** | 289568 | 81557 | 27592 | 110245 |
| Fe | 5029 | 99064 | 1017 | 100312 | 8969 | 23583 | **379673** | 18823 | 35382 |
| Co | 20,0 | 74,0 | 24,0 | 384,0 | 1086 | **9243** | 2141 | 626,0 | 699,0 |
| Ni | 29,0 | 150,0 | 217,0 | 310,0 | 340,0 | **6833** | 3098 | 1892 | 98,0 |
| Cu | 1642 | 5618 | 2098 | 1802 | 54927 | **12241** | 6919 | 157,0 | 293,0 |
| Zn | 5596 | 16375 | 13433 | 151028 | 292966 | **4640455** | 1379899 | 1788 | 9484 |
| As | 5,40 | 1,74 | 2,28 | 0,25 | 0,58 | 16,0 | **79,0** | 3,92 | 0,84 |
| Sr | 312,0 | 426,0 | 1328 | 2315 | 762,0 | 448,0 | 321,0 | **7158** | 675,0 |
| Mo | 1,51 | 1,82 | 0,92 | 1,30 | **27,7** | 7,60 | 2,41 | 0,53 | 2,80 |
| Cd | 104,0 | 176,0 | 180,0 | 2034 | 2758 | 79,0 | **47189** | 16,0 | 31,0 |
| ∑ РЗЭ | 21,0 | 284,0 | 78,6 | 3588 | **9390** | 1247 | 4274 | 348,7 | 3783 |
| W | 0,65 | 0,26 | 0,35 | 4,09 | 2,45 | 4,32 | **5,40** | 0,11 | 0,99 |
| Pb | 9,20 | 28,0 | 672,0 | 19,0 | 30,0 | **1747** | 172,0 | 7,70 | 1,13 |
| Th | 5,90 | 34,0 | 3,84 | **943,0** | 190,0 | 27,0 | 211,0 | 4,64 | 21,0 |
| U | 58,0 | 55,0 | 10,2 | 321,0 | 968,0 | **3917** | 1706 | 18,0 | 65,0 |

Примечания. Объекты опробования по номерам – месторождение (минеральный тип), объект и дата опробования, номер пробы: 1 – ***Антоновогорское*** (W), дренаж штольни, 07.08.2015, Аг-15-1; 2 – ***Букукинское*** (W), карьер, 08.08.2015, Бк-15-8; 3 – ***Букукинское*** (W), выход в хвостохранилище, 08.08.2015, Бк-15-4; 4 – ***Бом-Горхонское*** (W), выход под дамбой хвостохранилища, 13.07.2013, БГ-13-6; 5 – ***Бугдаинское*** (W-Mo, Au-Pb-Zn), дренаж отвалов, 11.07.2014, Бд-14-1; 6 – ***Шерловогорское*** (Sn-Pb), карьер, 30.08.2016, Шг-16-1-1; 7 – ***Шерловогорское,*** скважина, 30.08.2016, Шг-16-4; 8 – ***Тасеевское*** (Au), карьер, 25.03.15, Тс-15-02; 9 – ***Орловское*** (Ta-Nb), дренаж отвалов, 2017, ОР-17-4. Жирным выделены максимальные концентрации компонентов в представленной выборке и название месторождений; ПО* – перманганатная окисляемость ($мгO_2/л$).

Таблица 2. Физико-химические характеристики слабокислых и нейтральных дренажных вод (pH от >4.0 (5.0) до 7.5) и слабощелочных (7.5<pH<9.0) зоны техногенеза некоторых типов рудных месторождений Восточного Забайкалья

| Показатель | Объекты опробования | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| pH | 4,15 | 6,70 | 6,65 | 7,75 | 7,08 | 7,27 | 4,50 | 8,26 | 7,25 | 7,8 |
| Eh, mV | 382 | 235 | 221 | 226 | 144 | 160 | 292 | 293 | -92 | 262 |
| ПО* | 2,22 | 0,99 | 14,9 | 6,24 | 3,57 | 4,10 | 1,45 | 5,35 | 1,48 | 2,42 |
| $CO_2$, мг/л | – | 23,3 | 15,6 | – | 10,34 | 5,06 | 28,6 | 0,9 | **189,6** | 4,4 |
| $HCO_3^-$ | – | 65,3 | 54,9 | 163,2 | 137,3 | 65,9 | 0,61 | **204** | 10,3 | 73,2 |
| $SO_4^{2-}$ | 82 | 341,0 | 617 | 307 | 632,8 | 1138 | **1200** | 111,3 | 478,2 | 1150 |
| $Cl^-$ | 0,74 | 1,38 | 4,80 | 2,00 | **45,2** | 4,71 | 22,1 | 2,2 | 1,6 | 3,7 |
| $F^-$ | 4,35 | **11,2** | 3,97 | 0,48 | 0,47 | 0,34 | 0,13 | 0,21 | 0,49 | 0,72 |
| $NO_3^-$ | 0,98 | 0,31 | 382,3 | 13,3 | 11,8 | **592** | 3,91 | 0,53 | 1,49 | <0,62 |
| $Ca^{2+}$ | 15 | 135,3 | 236,3 | 103,4 | 161,3 | 353,2 | **365,5** | 69,3 | 155,1 | 300,2 |
| $Mg^{2+}$ | 0,16 | 5,19 | **125,1** | 13,6 | 71,3 | 98,7 | 77,8 | 26,2 | 67,4 | 112,5 |
| $Na^+$ | 7,62 | 15,5 | 13,7 | **59,4** | 59,6 | 19,3 | 34,2 | 4,67 | 12,8 | 16,2 |
| $K^+$ | 1,16 | 1,30 | 13,3 | 1,58 | 4,42 | **6,51** | 2,78 | 1,05 | 4,49 | 5,73 |
| $NH_4^+$ | 0,21 | 0,41 | **24,3** | 0,36 | 0,27 | – | – | 0,2 | 0,28 | 0,13 |
| ∑ ионов | 106,7 | 565 | 1069 | 665 | 1112 | **4687** | 1703 | 419,8 | 983 | 1662 |
| Si | 10,9 | 8,89 | 6,38 | 4,40 | 1,16 | <0,50 | 13,4 | 4,69 | 10,3 | 1,10 |
| Li, мкг/л | 18,0 | **136** | 125 | 14,3 | 91 | 19 | 39 | 7,30 | 11,9 | 29 |
| Be | 5,10 | **26,0** | 2,7 | 0,036 | 0,015 | 0,015 | 0,56 | 0,009 | 0,016 | 0,003 |
| Al | 3211 | **2920** | 146 | 48,4 | 18 | 13,3 | 2311 | 575,2 | 28,1 | 313,8 |
| Mn | 217 | 2257 | 3298 | 1767 | 213 | 738 | **5082** | 67,4 | 2130 | 161,4 |
| Fe | 623 | 82 | 20 | 133 | 36 | 55 | 2126 | 1014 | **2290** | 1067 |
| Co | 3,30 | 14,4 | **14,9** | 11,1 | 4,57 | 22 | 82 | 1,77 | <0,32 | 7,83 |
| Ni | 7,40 | **100** | 53 | 12,9 | 13,6 | 30 | 89 | 11,4 | 0,48 | 20,3 |
| Cu | 265 | 72 | 7,5 | 278 | 5,1 | 16 | **2388** | 24,2 | 8,10 | 73,3 |
| Zn | 972 | **5488** | 255 | 346 | 559 | 38 | 3083 | 5,29 | – | 1548 |
| As | 2,18 | 2,05 | **50,0** | 8,00 | 7,6 | 0,59 | 21 | <0,52 | 56,9 | <0,52 |
| Sr | 118 | 2231 | 1559 | 425 | 2179 | 2130 | **3228** | <0,02 | 1,22 | 1,14 |
| Mo | 0,72 | 65 | 76 | **1361** | 1,14 | 9,17 | 1,44 | 6,10 | 5,90 | 2,21 |
| Cd | 17,0 | **53** | 10,5 | 15,0 | 17 | 0,97 | 14,7 | 4,23 | – | 8,78 |
| ∑ РЗЭ | 3,60 | 4,31 | 0,3617 | 4,84 | 0,0943 | 1,96 | **60,36** | 0,19 | 0,35 | 0,08 |
| W | 1,96 | 0,49 | **475** | 0,22 | 0,046 | 0,090 | 0,076 | 0,10 | 0,21 | 0,01 |
| Pb | 2,82 | 1,07 | 0,18 | 4,60 | 0,28 | 0,26 | 16 | **98,4** | 11,0 | 2,71 |
| Th | **0,50** | 0,023 | 0.0077 | 0,01 | 0,0021 | 0,018 | 0,023 | 0,005 | 0,011 | 0,008 |
| U | 7,20 | 20,0 | **1863** | 18,0 | 11,4 | 14,5 | 1,77 | 0,77 | 1,01 | 0,45 |

Примечания. Порядок описания объектов опробования по номерам аналогично табл. 1. Объекты: 1 – ***Антоновгорское*** (W), ручей в конце хвостохранилища; 07.08.2015, Аг-15-3; 2 – ***Букукинское*** (W), дренаж штольни, 08.08.2015, Бк-15-1; 3 – ***Спокойнинское*** (W), карьер, 05.08.2015, Ор-15-2; 4 – ***Жирекенское*** (Mo), дренаж отвалов, 13.07.2014, Жр-14-3; 5 – ***Балейское*** (Au), карьер, 25.03.2015, Бал-15-2; 6 – ***Талатуйкое*** (Au), дренаж отвалов, 16.07.2013, Тл-14-2; 7 – ***Дарасунское*** (Au), сток с отвалов, 16.07.2013, ВД-14-1; 8 – ***Благодатское*** (Pb-Zn), ручей на выходе из хвостохранилища, 18.07.2013, Гз-13-3; 9 – ***Акатуйское*** (Pb-Zn), дренаж хвостохранилища, 09.08.2015, Ак-15-2; 10 – ***Кадаинское*** (Pb-Zn), хвостохранилище, 19.07.2013, СБ-13-10.

Формирующиеся в условиях горнопромышленного производства воды рудных месторождений отличаются широким диапазоном физико-химических характеристик, которые в первую очередь определяются кислотно-осно́вными и окислительно-восстановительными свойствами водной среды. По соотношению pH-Eh и, как следствие, концентрациям и формам миграции рудных компонентов выделяются три основных типа техногенно-трансформированных гидрогеохимических систем [14].

Воды первого типа кислые с pH <4.0 (5.0) с высокими значениями Eh (> 350 MB), максимальными минерализацией и концентрациями большинства рудных и петрогенных элементов формируются на месторождениях с сопутству-

ющей сульфидной минерализацией при низком потенциале нейтрализации как руд, так и вмещающих пород образующейся за счет сульфидов кислотности. По анионному составу эти воды сульфатные, нередко с повышенным содержанием фтора. Ведущими катионами являются $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$. Основная форма нахождения металлов в этих условиях простая ионная, вторые по значимости сульфатные и гидросульфатные комплексы, реже фторидные, при этом фтор находится в основном в соединениях с алюминием [5, 9].

Воды второго типа, околонейтральные и слабокислые с повышенными значениями Eh (200-350 мВ), образуются в результате нейтрализации кислотности карбонатами рудных жил либо при разбавлении кислых рудничных дренажей нейтральными фоновыми водами. Это, как правило, сульфатно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатные воды, главные катионы которых представлены кальцием, магнием и натрием. Миллиграммовых количеств достигают концентрации цинка, железа, марганца, стронция и алюминия. В слабокислых околонейтральных водах, формирующихся в районах вольфрамовых месторождений, зафиксированы максимальные концентрации молибдена и вольфрама (Букукинское, Белухинское), а также урана, цинка, молибдена, кадмия (карьер Спокойнинского месторождения). Понижение кислотности растворов способствует большему разнообразию форм миграции компонентов. В слабокислых и особенно околонейтральных средах происходит снижение роли простых ионных и сульфатных комплексов, появляются гидрокарбонатные, карбонатные и гидроксидные формы.

Воды третьего типа, околонейтральные, слабощелочные и щелочные (pH>7,5) с низкими положительными и отрицательными значениями Eh (<250 мВ), характерны для объектов, расположенных в пределах засушливых лесостепных и степных ландшафтов (Спокойнинское вольфрамовое месторождение) или в районах с широким развитием карбонатных пород, нейтрализующих кислотопродуцирующее действие сульфидов (полиметаллические Акатуйское, Кадаинское и др. месторождения). Этим водам свойственны наиболее низкие значения Eh, ведущий анион в водах, как правило, $HCO_3^-$, главные катионы $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и $Na^+$. Максимальных значений достигают концентрации анионогенных компонентов – W, Mo, U и As, а также элементов, активно мигрирующих в околонейтральных и щелочных средах в виде карбонатных и гидроксильных комплексов.

В связи с низким содержанием органических веществ (по перманганатной окисляемости) органические формы миграции незначимы. Соотношение неорганических форм по некоторым пробам дано в табл. 3.

Таблица 3. Неорганические формы миграции металлов (мольные %) в водах молибденовых и полиметаллических месторождений

| Формы миграции | | Величина pH (номер пробы ) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3,45 (Бд-14-1) | 5,70 (Шх-14-6) | 6,74 (Шх-14-2) | 7,25 (Ак-15-2) | 7,75 (Жр-14-3) | 7,80 (Сб-13-10) | 8,26 (Гз-13-03) | 8,37 (Шх-14-5) |
| Sr | $Sr^{2+}$ | 93,3 | 97,5 | 97,5 | 91,4 | 94,1 | 93,2 | 95,2 | 97,4 |
| | $SrSO_4^0$ | 6,60 | 2,30 | 0,30 | 3,43 | 3,60 | 6,07 | 1,62 | 1,40 |
| | $SrHCO_3^+$ | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 5,19 | 2,30 | 0,71 | 3,13 | 1,20 |
| Al | $AlF_3^0$ | 7,60 | 12,4 | – | 0,006 | – | – | – | – |
| | $AlF_2^+$ | 66,1 | 72,3 | 1,10 | 0,071 | – | 0,002 | | |
| | $AlF^{2+}$ | 26,3 | 13,5 | 1,10 | 0,038 | – | – | – | – |
| | $Al(OH)_3^0$ | – | – | 11,0 | 2,55 | 1,20 | 1,42 | 0,40 | 0,50 |
| | $Al(OH)_4^-$ | – | – | 1,80 | 1,52 | 2,30 | 3,12 | 2,29 | 3,40 |
| | $Al(OH)_2^+$ | – | – | 1,80 | 0,15 | – | 0,024 | – | – |
| | $AlO(OH)_2^-$ | – | – | 25,2 | 21,1 | 32,2 | 43,3 | 31,7 | 46,9 |
| | $Al(OH)_6SiO^-$ | – | – | 29,6 | 53,0 | 34,4 | 11,8 | 36,1 | 5,70 |
| | $AlO_2^-$ | – | – | 23,4 | 19,6 | 29,8 | 40,2 | 29,4 | 43,5 |
| | $AlHPO_4^+$ | – | 1,70 | 4,90 | 0,044 | – | 0,003 | – | – |
| Mn | $Mn^{2+}$ | 72,0 | 88,5 | 88,3 | 66,7 | 61,6 | 67,1 | 33,6 | 50,0 |
| | $MnSO_4^0$ | 27,9 | 11,5 | 11,4 | 13,6 | 13,0 | 23,8 | 3,11 | 3,90 |
| | $MnCO_3^0$ | – | – | – | 19,7 | 25,5 | 9,11 | 63,3 | 46,1 |

Окончание таблицы 3

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | $Fe^{2+}$ | 86,9 | 95,2 | 95,1 | – | 91,1 | – | – | 96,3 |
| | $FeSO_4^0$ | 13,0 | 4,80 | 4,70 | – | 7,40 | – | – | 2,90 |
| | $FeHCO_3^+$ | – | – | 0,10 | – | 1,50 | – | – | 0,80 |
| | $Fe^{3+}$ | 6,70 | – | – | – | – | – | – | – |
| | $FeSO_4^+$ | 41,1 | 0,10 | – | – | – | – | – | – |
| | $FeF^{2+}$ | 52,2 | 0,80 | – | – | – | – | – | – |
| | $Fe(OH)_3^0$ | – | 99,0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Cu | $Cu^{2+}$ | 78,1 | 90,3 | 72,0 | 4,43 | 3,20 | 8,93 | 0,74 | 1,50 |
| | $CuSO_4^0$ | 21,8 | 8,40 | 6,70 | 0,65 | 0,50 | 2,28 | 0,05 | 0,10 |
| | $CuCO_3^0$ | – | 0,80 | 17,9 | 92,7 | 94,9 | 85,8 | 98,1 | 95,7 |
| | $CuOH^+$ | – | 0,30 | 3,0 | 0,44 | 1,20 | 2,80 | 0,94 | 2,70 |
| Zn | $Zn^{2+}$ | 86,7 | 94,9 | 90,8 | 59,7 | 48,2 | 59,9 | 19,8 | 23,4 |
| | $ZnSO_4^0$ | 12,5 | 4,60 | 4,40 | 4,54 | 3,40 | 7,91 | 0,68 | 0,70 |
| | $ZnHCO_3^+$ | 0,10 | 0,10 | 0,30 | 5,20 | 1,80 | 0,70 | 0,99 | 0,40 |
| | $ZnCO_3^0$ | – | – | 0,40 | 24,1 | 27,3 | 11,1 | 51,2 | 29,6 |
| | $ZnOH^+$ | – | 0,40 | 4,10 | 6,39 | 18,9 | 20,2 | 27,3 | 45,8 |
| Pb | $Pb^{2+}$ | 57,9 | 64,9 | 23,6 | 5,44 | 2,80 | 3,87 | 0,78 | 0,70 |
| | $PbSO_4^0$ | 38,8 | 14,6 | 5,30 | 1,92 | 1,00 | 2,37 | 0,13 | 0,10 |
| | $PbHCO_3^+$ | 3 | 3,50 | 3,50 | 23,0 | 5,00 | 2,21 | 1,91 | 0,60 |
| | $PbCO_3^0$ | – | 0,20 | 1,70 | 33,7 | 24,1 | 11,0 | 30,9 | 13,6 |
| | $PbOH^+$ | – | 16,6 | 65,8 | 35,9 | 67,1 | 80,4 | 66,1 | 84,7 |
| Co | $Co^{2+}$ | 85,6 | 94,3 | 92,5 | 41,2 | 44,6 | 65,7 | 18,2 | 31,4 |
| | $CoSO_4^0$ | 13,6 | 5,00 | 4,9 | 3,45 | 3,8 | 9,56 | 0,69 | 1,00 |
| | $CoHCO_3^+$ | 0,60 | 0,70 | 1,70 | 22,4 | 10,2 | 4,81 | 5,72 | 3,60 |
| | $Co(HCO_3)_2^0$ | – | – | – | 6,65 | 1,20 | 0,21 | 0,84 | 0,20 |
| | $CoCO_3^0$ | – | – | 0,70 | 26,3 | 39,8 | 19,3 | 74,1 | 62,5 |
| | $CoOH^+$ | – | – | 0,10 | 0,09 | 0,40 | 0,46 | 0,51 | 1,30 |
| Ni | $Ni^{2+}$ | 81,5 | 92,9 | 91,9 | 45,8 | 38,3 | 58,9 | 12,6 | 22,9 |
| | $NiSO_4^0$ | 18,5 | 7,10 | 6,90 | 5,48 | 4,70 | 12,2 | 0,69 | 1,00 |
| | $NiCO_3^0$ | – | – | 1,20 | 48,7 | 56,9 | 28,8 | 86,5 | 76,0 |
| Cd | $Cd^{2+}$ | 76,6 | 90,3 | 85,8 | 23,4 | 17,7 | 34,7 | 4,68 | 8,50 |
| | $CdSO_4^0$ | 23,2 | 9,20 | 8,70 | 3,74 | 2,90 | 9,64 | 0,34 | 0,50 |
| | $CdCO_3^0$ | – | 0,10 | 3,10 | 71,5 | 75,7 | 48,8 | 91,4 | 81,3 |
| | $CdOH^+$ | – | 0,20 | 2,00 | 1,27 | 3,50 | 5,94 | 3,26 | 8,40 |
| | $Cd(OH)_2^0$ | – | – | – | 0,011 | – | 0,17 | 0,31 | 1,10 |

Примечание: Бд – Бугдаинское, Шх – Шахтаминское, Жр – Жирекенское молибденовые и Ак – Акатуйское, СБ – Кадаинское, Гз – Благодатское полиметаллические месторождения; «–» – значение < $10^{-3}$.

Наглядно представлено изменение форм миграции в зависимости от кислотности среды по вольфрамовым месторождениям на рис. 1.

Расчет термодинамических равновесий показал (табл. 4), что в составе минеральных новообразований присутствуют различные глинистые минералы, карбонаты (преимущественно кальцит), из сульфатов преобладает алунит, гипс представлен в основном в водах полиметаллических месторождений. По фторидам существует насыщение по флюориту в водах зоны техногенеза вольфрамовых месторождений, в рудах или вмещающих грейзенах которых он присутствует. Широко представлены различные гидроксиды железа, практически постоянно воды равновесны с кварцем.

Насыщение по некоторым минералам иллюстрирует рис. 2.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено широкое разнообразие формирующихся в процессе разработки рудных месторождений различного минерального состава техногенных гидрогеохимических систем, выявлен уровень концентраций в них многих химических компонентов, включая токсиканты, в ландшафтно-климатических условия региона, получены представления о формах миграции

химических элементов и термодинамических равновесиях этих систем.

*Подготовлено при финансировании по проекту бюджетных исследований № IX.137.1.2 (тема № 0386-2015-0006).*

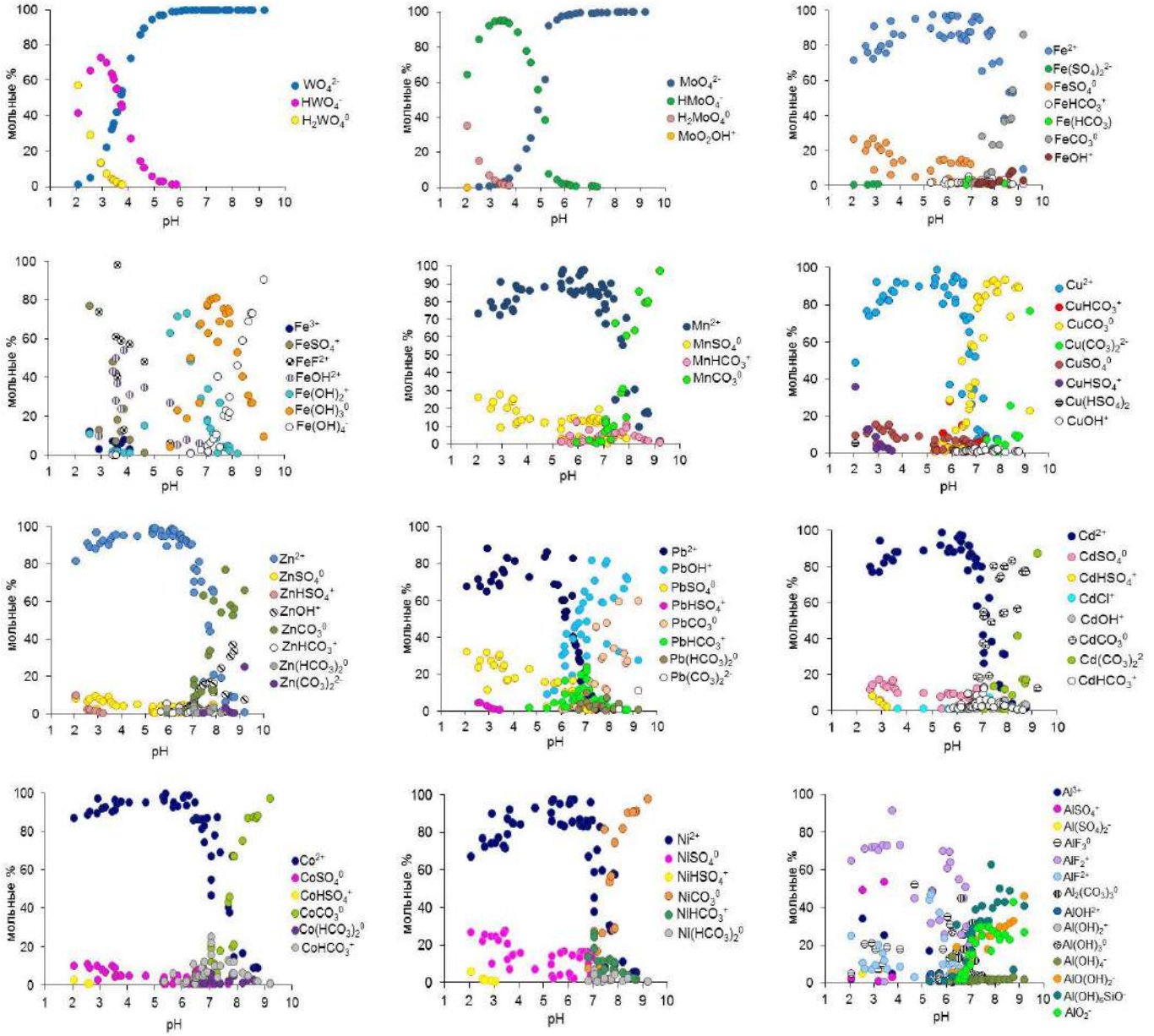



Рис. 1. Изменение форм водной миграции химических элементов в водах вольфрамовых месторождений в зависимости от величины pH [12].

Таблица 4. Равновесные и близкие к равновесным значения параметра насыщенности (L > -5) по минералам для дренажных вод вольфрамовых месторождений (расчет по программе HydroGeo32)

| Минерал (формула) | Бк-09-8 (pH 2,87) | Аг-09-4 (pH 2,65) | Бл-09-4 (pH 7,07) | Сп-05-1 (pH 7,83) | Сп-05-5 (pH 8,75) |
|---|---|---|---|---|---|
| Каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) | – | – | 31,0 | 30,0 | 26,6 |
| Монтмориллонит ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) | -4 | – | 34,0 | 34,0 | 29,2 |
| Ca-монтмориллонит ($Ca_{0.15}Al1_{0.9}Si_4O_{10}(OH)_2$) | -4,90 | – | 34,0 | 34,0 | 39,3 |
| Mg-монтмориллонит ($MgAl_2Si_4O_{11}(OH)_2$) | – | – | 2,00 | 31,0 | 35,7 |
| Ca-бейделлит ($Ca_{0.17}Al_{2.3}Si_{3.7}O_{10}(OH)_2$) | – | – | 36,0 | 36,0 | – |
| Mg-бейделлит ($Mg_{.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$) | – | – | 36,0 | 36,0 | 45,9 |

Окончание таблицы 4

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Иллит ($K_{.72}Na_{.06}Ca_{.01}Fe_{.09}Mg_{.08}Al_{2.59}Si_{3.25}O_{10}(OH)_2$) | – | – | 42,0 | 44,0 | 58,6 |
| Mg–иллит ($Mg_{2.75}Al_{1.5}Si_3O_{10}(OH)_2$) | – | – | -4,30 | 9,50 | – |
| Нонтронит ($Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$) | 6,90 | – | 35,0 | 30,0 | 14,8 |
| Кальцит ($CaCO_3$) | – | – | – | -2,00 | -3,5 |
| Доломит ($CaMg(CO_3)_2$) | – | – | – | -0,70 | 0,00 |
| Родохрозит ($MnCO_3$) | – | – | – | 0,30 | -0,80 |
| Малахит ($Cu_2CO_3(OH)_2$) | – | – | -0,50 | – | – |
| Церуссит ($PbCO_3$) | – | – | -4 | -2,00 | – |
| Гипс ($CaSO_4(H_2O)_2$) | -0,70 | 0,20 | 0,00 | 0,30 | – |
| Ангидрит ($CaSO_4$) | -2,30 | – | – | – | – |
| Англезит ($PbSO_4$) | – | – | – | – | – |
| Целестин ($SrSO_4$) | 0,20 | – | – | – | – |
| Мелантерит ($FeSO_4(H_2O)_7$) | 0,30 | 0,30 | – | – | – |
| Алунит ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) | -3,00 | – | 23,0 | 23,0 | – |
| Флюорит ($CaF_2$) | 1,90 | – | 0,10 | 0,20 | -1,0 |
| Селлаит ($MgF_2$) | – | – | – | – | – |
| Гётит (FeO(OH)) | -2,10 | – | 12,0 | 9,30 | 6,90 |
| Лепидокрокит (FeO(OH)) | – | – | 6,60 | 4,30 | 1,80 |
| Гематит ($Fe_2O_3$) | – | – | 16,0 | 11,0 | 6,60 |
| Кварц ($SiO_2$) | 0,70 | 1,20 | 0,70 | 0,70 | -1,80 |

Примечание: Бк – Букукинское, Аг – Антоновогорское, Бл – Белухинское, Сп – Спокойнинское месторождения.

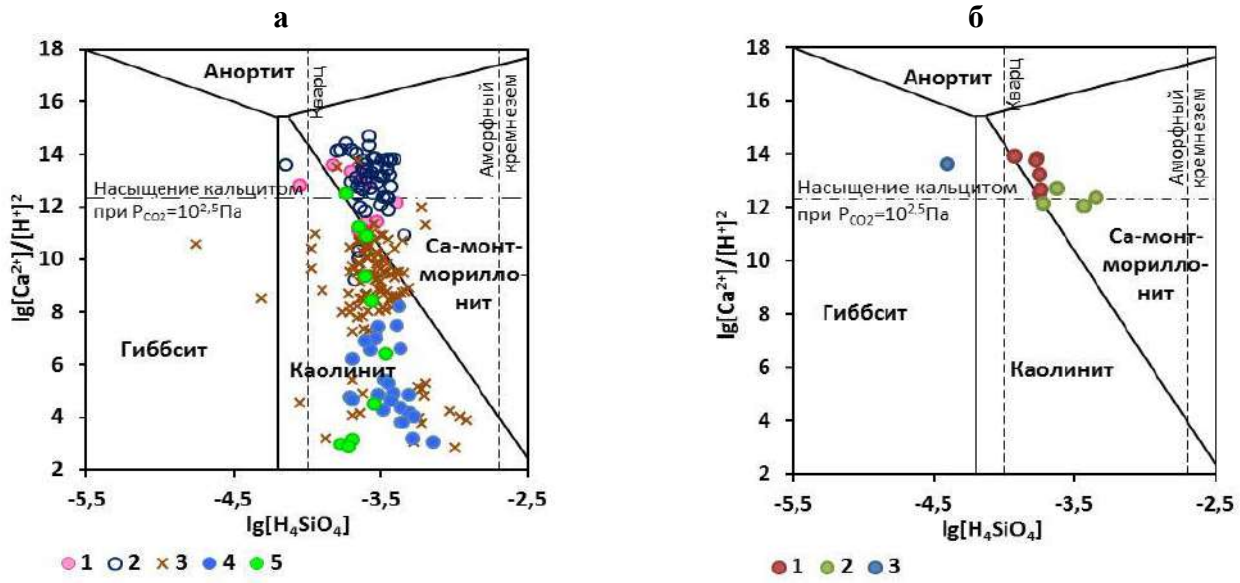



Рис. 2. Диаграммы устойчивости минералов при 25°С и давлении $10^5$ Па в системе $H_2O$-$Al_2O_3$-$CO_2$-CaO-$SiO_2$ с данными по вольфрамовым (а: 1 – Спокойнинское, 2 – Уронайское, 3 – Букукинское, 4 – Белухинское, 5 – Антоновогорское) и свинцово-цинковым (б: 1 – Благодатское, 2 – Акатуевское, 3 – Кадаинское) месторождениям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г.А. Юргенсон, В.С. Чечеткин, В.М. Асосков и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская форма РАН, 1999. – 574 с.

2. Замана Л.В. Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье // Геохимия, 1992. № 2. – С. 228-237.

3. Замана Л.В. Геоэкологические последствия разработки рудных месторождений в Восточном Забайкалье // Горный журнал, 2011. № 3. – С. 24-27.

4. Замана Л.В. Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья // Вода: химия и экология, 2013. № 8. – С. 93-97.

5. Замана Л.В., Букаты М.Б. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Докл. АН. 2004. – Т. 396. № 2. – С. 235-238.

6. Замана Л.В., Гладкая Н.М., Лесников Ю.В., Чечель Л.П. Техногенные гидрогеохимические аномалии горнорудных районов Забайкалья // I Всесоюзное совещание “Геохимия техногенеза”. – Иркутск, 1985. – Т. 3. – С. 143-146.

7. Замана Л.В., Усманов М.Т. Эколого-гидрогеохимическая характеристика водных объектов золотопромышленных разработок Балейско-Тасеевского рудного поля (Восточное Забайкалье) // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2009. – Т. 34. № 1. – С. 105-111.

8. Замана Л.В., Чечель Л.П. Загрязнение природных вод тяжелыми металлами в районах разработки вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Вып. 7 / Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (23 марта 2005 г.). – М.: ГЕОС, 2005. – С. 119-123.

9. Замана Л.В., Чечель Л.П. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития, 2014. – Т. 22. № 3. – С. 267-273.

10. Замана Л.В., Чечель Л.П. Гидрогеохимические особенности зоны техногенеза полиметаллических месторождений Юго-Восточного Забайкалья // Успехи современного естествознания, 2015. № 1-1. – С. 33-38.

11. Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья / Погребняк Ю.Ф., Кондратенко Л.А., Лапердина Т.Г. и др. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – 203 с.

12. Чечель Л.П. Неорганические формы миграции Fe, Mn, Ni, Co, Cd и Al в водах зоны гипергенеза вольфрамовых месторождений (Юго-Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология, 2013. № 1. – С. 108-114.

13. Чечель Л.П. Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2017. – Т. 328. № 6. – С. 52-63.

14. Чечель Л.П., Замана Л.В. Основные геохимические типы дренажных вод вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Забайкалья // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 12. – С. 271-277.

15. Zamana L.V., Chechel L.P. Technogenic hydrogeochemical anomalies of tungsten deposits in Kukulbey ore region // J. Geosci. Res. NE Asia. – V. 7. № 2. Apr., 2004. – P. 52-57.

## HYDROGEOCHEMISTRY OF THE ZONE OF TECHNOGENESIS OF ORE DEPOSITS EASTERN TRANSBAIKALIA

**Zamana L.V., Chechel L.P., Abramova V.A.**

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, lpchechel@mail.ru, vera_abramova79@mail.ru*

ABSTRACT: Three types of technogenic hydrogeochemical systems are distinguished depending on the pH of the drainage water (acidic with pH <4.0 (5.0), slightly acidic and neutral pH> 4.0 (5.0) to 7.5 and slightly alkaline pH> 7.5), characterized by different concentration levels of ore, associated and petrogenic chemical elements, the forms of finding elements in the water and thermodynamic equilibria of systems are considered.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-47-53

# ПРОДУКТИВНЫЕ ГЕОФЛЮИДНЫЕ ($H_2O$, $CO_2$, $CH_4$, НЕФТЬ, МАГМА) РЕЗЕРВУАРЫ

**Кирюхин А.В.[1], Воронин П.О.[1], Журавлев Н.Б.[1], Кирюхин П.А.[2], Поляков А.Ю.[1], Рычкова Т.В.[1], Усачева О.О.[1], Федотов С.А.[1], Черных Е.В.[1]**

*[1]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, Россия,*
*E-mail: AVKiryukhin2@mail.ru*
*[2]ЭПАМ, Санкт-Петербург, Россия*

АННОТАЦИЯ: Рассматриваются механизмы формирования и функционирования продуктивных геофлюидных резервуаров: (1) Гидротермальной системы Долины Гейзеров; (2) Паратунского геотермального района; (3) Гидротермальной системы Корякского вулкана; (4) Мутновского геотермального района; (5) Магматических питающих систем активных вулканов (Толбачик, Авачинско-Корякский кластер, Мутновский, Ключевская группа); (6) Нефтяные резервуары в вулканогенных (Рогожниковский, Зап. Сибирь) и интрузивных (Белый Тигр, Вьетнам) массивах; (7) Водно-метановые резервуары Камчатки.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

## ФУНЦИОНИРОВАНИЕ ГЕЙЗЕРОВ [1-3]

Естественные гейзеры (источники, циклически извергающие кипящую воду) обнаружены лишь в нескольких районах Земного шара, наиболее известные из них расположены в Исландии (бассейн Хаукадалур), США (Йеллоустонский национальный парк, Нов. Зеландии (Роторуа) и в России (Кроноцкий Заповедник). Наблюдения за режимом гейзеров начались с простого визуального подсчета количества извержений в день (начиная с 1937 г. в Йеллоустоуне) и продолжаются в настоящее время с использованием температурных логгеров, обеспечивающих непрерывную запись, с 2003 г.

Механизм цикличности концептуально объяснялся и экспериментально доказывался на трех основных моделях: (1) камерная модель (или модель с ловушкой для пара) (Rinehart, 1980; Vandemeulebrouck et al., 2013, 2014), (2) скважинная модель (Дрознин, 1980; Ingebritsen et al., 1996; Lu et al., 2005), и (3) модель смешения (Steinberg et al., 1981, Saptadji, 1995). Нами были воспроизведены соответствующие численные модели (Ingebritsen et al., 1996), объясняющие цикличность гейзеров на 2D модели с высокопроницаемой зоной глубокого заложения (скважинная модель) и объясняющие цикличность на модели с притоками из горячего и холодного резервуаров (Saptadji, 1995) (модель смешения). Но при измельчении вычислительной сетки цикличность исчезла в обоих рассматриваемых выше случаях.

Гейзер Великан (Долина Гейзеров, Камчатка), один из наиболее ярких примеров гейзерной активности: интервал между его извержениями, сопровождающимися выбросом ≈ 20 тонн кипящей воды в течение 30-40 с на высоту 15-20 м, составлял 4-7 часов, но особую интригу составляли промежуточные вскипания (plays) с интервалом 15-20 мин. Во время промежуточных вскипаний в ванне гейзера на 1-2 минуты возникал кипящий грифон высотой 0.5-1.0 м, но терминального извержения при этом не происходило. Механизм длительного возбуждения гейзера с отложенным терминальным извержением заслуживал специального научного исследования, которое началось 21-27.07.2007 г., когда в канале гейзера Великан была помещена труба с установленными на ней двумя логгерами температуры (труба уперлась в основание канала на глубине 5.3 м).

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для понимания механизма извержений гейзера Великан были использованы две TOUGH2-модели (примечание: TOUGH2 – стандартная программа для моделирования многофазной неизотермической геофильтрации) с одинаковой геометризацией канала гейзера и прилегающего проницаемого геотермального резервуара. Разница в моделях заключалась в том, что в первом случае в качестве флюида рассматривался двухкомпонентный флюид ($H_2O$+$CO_2$), а во втором случае – однокомпонентный флюид ($H_2O$). На обеих моделях удалось воспроизвести указанные выше записи температуры с использованием внешних циклически изменяющихся граничных условий (приток глубинного теплоносителя и возвратной воды в канал гейзера). Но, если в первом случае на модели воспроизводились двухфазные условия (необходимые для извержения гейзера), то во втором случае система находилась в однофазном состоянии.

Таким образом, для объяснения на модели механизма извержений гейзера Великан потребова-

лось учесть наличие $CO_2$ в свободной фазе, т.к. температуры кипения в канале гейзера при соответствующих давлениях водяного столба не достигались. В итоге – модель, описывающая изменения температуры в канале гейзера Великан, включает в качестве нижнего граничного условия циклическое поступление $CO_2$ (с интервалом 15-20 мин., каждый импульс $CO_2$ «весит» 15 кг).

## 3. ПАРАТУНСКАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА [4-5]

Паратунские геотермальные месторождения приурочены к вулканогенным резервуарам в грабенах рек Паратунка и Карымшина, они являются примерами низкотемпературных гидротермальных систем метеорного происхождения. Изотопный состав термальных вод ($\delta D$, $\delta^{18}O$) указывает на то, что областью их водного питания включает структуру Вилючинского вулкана (2173 м абс.) и приподнятые участки кальдеры в верховьях р. Карымшина.

Геомеханический анализ геометрии продуктивных зон Паратунского геотермального резервуара показывает,что он сформирован в условиях радиального раятяжения (Sv > SHmax= Shmin) и активизация продуктивных зон возможна при избыточном давлении 10 бар (что близко к начальному флюидному давлению в резервуаре). Такое избыточное давление может быть создано при циркуляции с приподнятыми областями водного питания, что инициирует формирование трещин гидроразрыва в продуктивном геотермальном резервуаре и гидравлическую связь между Вилючинским вулканом и Паратунскими геотермальными месторождениями, находящимися на расстоянии 10-25 км. Замкнутая форма термоаномалий и отсутствие температурных инверсий в геотермальных резервуарах указывают на то, что источники теплового питания находятся под продуктивными геотермальными резервуарами.

С целью оценки фильтрационно-емкостных параметров и граничных условий Паратунского продуктивного резервуара разработана 3D численная термогидродинамическая-трассерная TOUGH2-модель. Модель сформирована на полигональной вычислительной сетке и включает 8 слоев и 9727 элементов. Начальные распределения температуры и давления, история изменения температур, давлений и концентраций хлор-иона в добычных скважинах в период 1966-2014 гг. были использованы для калибровки модели с использованием программы iTOUGH2. В результате получены наиболее вероятные оценки фильтрационно-емкостных параметров резервуара: горизонтальная проницаемость продуктивного резервуара до 1.41 D, вертикальная проницаемость до 0.17 D, сжимаемость до $4.08 \times 10^{-8}$ $Па^{-1}$; приток глубинного теплоносителя с температурой 80-111 °C составляет 190 кг/с. Инверсионное моделирование также подтвердило: (1) Верхнее граничное условие на кровле продуктивного резервуара (Дирихле, с сезонным изменением температуры) с площадной разгрузкой через относительный водоупор в приповерхностный горизонт грунтовых вод; (2) Открытую восточную границу (Дирихле, на модели заданы элементы с фиксированным состоянием), с возможным примыканием еще одного продуктивного резервуара, насыщенного хлоридными водами; (3) Отсутствие существенных изменений температуры в добычных скважинах во время эксплуатации; (4) Двойную пористость продуктивного резервуара, проявляющуюся при кратковременных сезонных вариациях давления.

Прогнозное моделирование до 2040 г с расходом эксплуатации 256 кг/с показывает незначительное понижение давления в резервуаре (0.7 бар) и несущественное понижение температуры на Паратунском геотермальном месторождении. Верхне-Паратунское геотермальное месторождение, являющееся аналогом Паратунского по продуктивности может удвоить продукцию, в случае начала его эксплуатации.

Анализ эксплуатации Паратунских геотермальных месторождений с использованием погружных насосов в добычных скважинах для теплоснабжения Елизово, Вилючинска и Петропавловска Камчатского (242 тыс. чел.) является актуальной задачей. Использование невостребованной в ночное время электроэнергии Мутновской ГеоЭС (установленная мощность 62 MWe) и 300 кг/с неиспользующейся отсепарированной воды с температурой 160 $^{o}$C является дополнительным благоприятным фактором для осуществления расширенного проекта геотермального теплоснабжения.

## 4. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ АВАЧИНСКО-КОРЯКСКОГО КЛАСТЕРА [9, 10]

Условия водного питания Корякско-Авачинского вулканогенного бассейна изучены с использованием данных по изотопному составу воды ($\delta D$, $\delta^{18}O$) и углерода в свободном газе $\delta^{13}C$. Изотопный состав ($\delta D$, $\delta^{18}O$) термоминеральных источников (Корякские Нарзаны, Изо-

товские и Пиначевские) и скважин Быстринского и Елизовского месторождений подземных вод указывает на то, что область водного питания находится на отметках от +2000 до +2500 м абс.(ледники Корякского и Авачинского вулканов). Водное питание Чистинских Нарзанов происходит из центральной части Пиначевского экструзивного массива (вулканы Арик и Ааг) с отметок от 800 до 500 м абс. Изотопный состав углерода в свободном газе $\delta^{13}C$ в Корякских Нарзанах и Изотовском источнике свидетельствует о магматическом происхождении. Таким образом, углекислые источники на северо-западном склоне Корякского вулкана формируются в результате смешения магматических газов и тающих вод ледников. Гидротермальный резервуар под северным склоном Корякского вулкана характеризуется температурами от 253 до 333°C и газосодержанием $CO_2$ до 3 г/кг (Корякский Нарзан).

Процесс сейсмической активизации 02.08.2011 в районе Изотовского горячего источника (7 км от вершины Корякского вулкана), интерпретируемый как внедрение дайки, подтверждается повышением температуры источника на 10-12 °C в период с октября 2011 г. по июль 2012 г.

Концептуальное TOUGH2 моделирование использовано для понимания и объяснения механизма формирования гидротермальной системы под Корякским вулканом. В связи с этим, следующие модельные параметры оказались наиболее важными: (1) источники теплогенерации 20 MW/km$^3$ и газогенерации ($CO_2$) 10 г/с/км$^3$, действующие в течение 7000 лет в указанных выше зонах инжекции магмы; (2) водное питание с расходом 580 кг/с через жерла вулкана в зоны инжекции даек. Результаты моделирования соответствуют оценкам Na-K геотермометров (300°C), данным по изотопному составу воды ($\delta D$, $\delta^{18}O$), свидетельствующим о высоком положении области водного питания, концентрации магматического $CO_2$ (до 4 г/кг) в термоминеральных источниках на северном склоне Корякского вулкана, термическому влиянию при инжекции дайки 02.08.2011, зарегистрированному на Изотовском термоминеральном источнике и разбавлению исходной морской воды в фундаменте Корякского вулкана в результате нисходящей циркуляции холодных вод. Моделирование также показывает возможность скрытого высокотемпературного резервуара под южным склоном Корякского вулкана (на отметках от −1 км абс.), что может являться целью последующего разведочного бурения.

## 5. МУТНОВСКАЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ СИСТЕМА [6]

По данным изучения изотопного состава воды ($\delta D$, $\delta^{18}O$) водное питание продуктивных геотермальных резервуаров и горячих хлоридных источников до начала их промышленной эксплуатации осуществлялось за счет тающего ледника Мутновского вулкана (+1500 м абс.) через жерло Мутновского-3. Выявлены признаки притока в продуктивный резервуар более тяжелых ($\delta D$, $\delta^{18}O$) вод из верхнего горизонта локальных метеорных вод после 12-ти лет эксплуатации.

Установлено, что Мутновский продуктивный геотермальный резервуар с температурой 260-310°C и объемом 16 км$^3$ приурочен к пересечению нормальных разломов NNE- и NE-простирания (плоско-ориентированные продуктивные зоны), что соответствует выявленной геометрии инжекций даек (см. ниже).

Применение iTOUGH2-моделирования позволило оценить фильтрационно-емкостные свойства продуктивного Мутновского резервуара: проницаемость 90-600 мД, приток глубинного теплоносителя 80 кг/с с энтальпией 1420 кДж/кг. Моделирование также использовано для воспроизведения истории эксплуатации Мутновского резервуара начиная с 2000 г. с фактической продукцией 48 MWe в 2016 г., прогнозное моделирование показывает возможность устойчивой продукции 65-83 MWe до 2055 г, при условии бурения дополнительных скважин в SE части резервуара. Продукция может возрасти до 87-105 MWe в случае применения бинарных технологий. Моделирование также показывает чувствительность прогнозных оценок к величине притока из верхнего горизонта локальных метеорных вод.

Концептуальное 2D iTOUGH2-EOS1sc термогидродинамическое моделирование Мутновской магмо-гидротермальной системы объясняет ее формирование в течение 1500-5000 лет за счет теплового питания при инжекции даек из активного жерла Мутновского-4 и водного питания через жерла потухших вулканов Мутновский-3 и Мутновский-2. Это является примером того, как активный вулкан осуществляет водное и тепловое питание прилегающей гидротермальной системы, когда его активность трансформируется от продукции лавы на поверхности к инжекции магмы и воды в прилегающие

структуры. Моделирование также указывает на возможность существования скрытого проницаемого геотермального резервуара с температурой 300°C под Мутновским геотермальным месторождением на отметках -5000 to -4000 м абс., что может рассматриваться в качестве целей разведочного бурения.

## 6. МАГМАТИЧЕСКИЙ ФРАКИНГ ПОД АКТИВНЫМИ ВУЛКАНАМИ [7-11]

Анализ спутниковых интерферометрических данных до и после извержения Толбачинского вулкана позволяет объяснить наблюдаемые деформации земной поверхности на модели одиночной дайки (угол падения 80 град на ЗСЗ с максимальным раскрытием 6–8 м, локализованной вблизи поверхности в районе эруптивных трещин). Последующий анализ локальной сейсмичности (данные КФ ФИЦ ЕГС РАН) во время извержения Толбачинского вулкана 2012 г. рассматривает плоско-ориентированные кластеры микроземлетрясений как результат инжекции магмы с формированием даек и силлов (магматический фракинг). Пространственно-временной анализ сейсмичности (с использованием программы Frac-Digger), предшествующей извержению 27.11.2012 показывает следующее: извержению Толбачинского вулкана предшествовала инжекция магмы с внедрением даек ЗСЗ простирания на глубинах от -4 до +3 км абс. На площади к востоку от вулкана Плоский Толбачик. После вскрытия субгоризонтальной проницаемой зоны на абс. отм. 0 инжекция магмы происходила в форме силлов, далее сформировалась дайка через которую магма вышла на поверхность (угол падения $50^o$, азимут падения $300^o$) в 5.5 км от эпицентра начальной зоны инжекции магмы. Наличие неглубокозалегающих кластеров с углами падения менее $30^o$, не попадающих в зону сдвигового разрушения на диаграмме Мора – указывает на существование частично расплавленных магматических очагов и (или) проницаемых стратиформных резервуаров в структуре Толбачинского вулкана.

Анализ локальной сейсмичности в пределах Авачинско-Корякской группы вулканов в период 2000-2016 гг. позволяет выявить последовательность плоско-ориентированных кластеров землетрясений, интерпретируемых как процесс внедрения даек и силлов. Инжекции магмы идентифицируются в следующих зонах: (1) неглубокозалегающий коровый магматический очаг в юго-западной части Корякского вулкана состоящий из комбинации даек и силлов в диапазоне глубин от -2 до -5 км абс.; (2) зона аккумуляции даек в субмеридиональной зоне (7.5 x 2.5 км) в диапазоне глубин от -2 до -5 км абс.; (3) неглубокозалегающий магматический очаг в конусе Авачинского вулкана в диапазоне отметок от 1 до 2 км абс. Наиболее активная магматическая деятельность синхронизирована с парогазовым извержением Корякского вулкана 2008-2009 гг. (преобладающие глубины внедрений от –5 до -2 км абс.), после чего процесс инжекции магмы переместился в конус Авачинского вулкана 2010-2016 гг. (преобладающие глубины внедрений от 1 до 2 км абс.). Геометрия магматических тел отражает геомеханические условия растяжения в фундаменте Корякского вулкана с доминированием вертикальных напряжений Sv, причем максимальное горизонтальное напряжение SHmax ориентировано в северном направлении.

Результаты CFRAC-моделирования инжекции магмы в трещину в условиях характерных для фундамента Корякского вулкана (режим нормальных разломов, угол падения $60^o$, размеры 2 x 2 $км^2$, глубина – 4 км ниже уровня моря). Результаты моделирования при расходе магмы 2000 кг/с в течение 1 сут. показывают: раскрытие трещины до 0.06 м, сдвиговые деформации с генерацией от десятков до первых сотен землетрясений с магнитудой до 4.8. Таким образом доказано, что плоско-ориентированные кластеры землетрясений под активными вулканами могут указывать на процессы магматического фракинга или инжекции даек. Тем не менее, различная статистика зарегистрированных (КФ ФИЦ ЕГС РАН) и модельных землетрясений указывает на необходимость изучения дополнительных сценариев инжекции магмы под активными вулканами, включая режимы с изменяющимся во времени расходом инжекции магмы и другие возможные варианты.

Анализ плоско-ориентированных кластеров землетрясений под Мутновским вулканом показывает 74 плоско-ориентированных кластера локальных землетрясений в пределах Мутновско-Гореловской группы вулканов по данным КФ ФИЦ ГС РАН (2009-2017 гг) , интерпретируемых как дайки, наклонные дайки и силлы. Большая часть магматических инжекций осуществляется в СВ секторе Мутновского вулкана на площади 2 x 10 $км^2$ и в диапазоне глубин от -4.0 до -2.0 км в условиях гориональтного сжатия (RF, reverse fault conditions), часть даек внедряется непостредственно под Мутновским

продуктивным резервуаром на глубинах от -6.0 до -4.0 км в условиях горизонтального растяжения (NF, геомеханические условия нормальных разломов).

## 7. РОГОЖНИКОВСКИЙ НЕФТЯНОЙ ВУЛКАНОГЕННЫЙ РЕЗЕРВУАР [12]

Механизм образования продуктивных резервуаров в риолитах рассматривается на примере Рогожниковского вулканогенного нефтяного резервуара (Зап. Сибирь) и объясняется в терминах TOUGHREACT-моделирования длительной гидротермальной циркуляцией с химическим взаимодействием вода-порода, что приводит к увеличению проницаемости-пористости вдоль высокотемпературных потоков и заканчивается окончательным самозапечатыванием сформированного продуктивного резервуара. Наблюдаемые в настоящее время давление, температура, фазовые условия, распределение проницаемости-пористости, химический состав флюидов и предполагаемый минеральный состав начальной породы (вулканическое стекло) используются как исходные данные для последующего TOUGHREACT-моделирования. Моделирование Рогожниковского резервуара на упрощенной прямоугольной модели 500x500x400 $м^3$, состоящей из 100 элементов, показывают, что длительная гидротермальная циркуляция приводит к увеличению пористости (x 2.64) и проницаемости (x 50) благодаря замещению исходного вулканического стекла кварцем, альбитом и К-полевым шпатом; ранняя стадия гидротермальной циркуляции (<10 тыс лет) отмечается кипением и значительным падением давления, а заключительная стадия характеризуется значительным отложением кальцита в основании восходящего потока, после чего происходит самозапечатывание резервуара. Это показывает возможность образования продуктивных резервуаров благодаря преобразованию исходного минерального состава в риолитах, вызванному гидротермальной циркуляцией, обнаруживают условия кратковременного падения давления на ранней стадии формирования резервуара (что благоприятно для привлечения нефти и рудообразующих флюидов в резервуар). Самозапечатывание резервуара на последней стадии гидротермальной циркуляции благоприятно для аккумуляции и удерживания флюидов в продуктивном резервуаре и формирования месторождений полезных ископаемых. Для более детального анализа Рогожниковского нефтяного резервуара разработана 3D TOUGHREACT модель, описывающая его реальную геометрию в области размерами 5.5x6 $км^2$, состоящая из 672 активных элементов. В этой модели гидротермальная проработка резервуара рассматривается при расходе восходящего потока теплоносителя 720 кг/с и энтальпии 1530 кДж/кг (320$^oC$) на интервале времени 0-2 млн. лет. Результаты моделирования в целом подтверждают полученный ранее на упрощенной модели механизм образования продуктивных резервуаров в вулканогенных породах риолитового состава, закономерности изменения эволюции термогидродинамического режима, фильтрационно-емкостных свойств и ассоциаций вторичных гидротермальных минералов.

Таким образом, механизм образования продуктивных резервуаров в риолитах объясняется в терминах TOUGHREACT-моделирования длительной гидротермальной циркуляцией с химическим взаимодействием вода-порода, что приводит к увеличению проницаемости-пористости вдоль высокотемпературных потоков и заканчивается окончательным самозапечатыванием сформированного продуктивного резервуара. Условия кратковременного падения давления на ранней стадии формирования резервуара благоприятны для привлечения нефти и рудообразующих флюидов. Самозапечатывание резервуара на последней стадии гидротермальной циркуляции благоприятно для аккумуляции и удерживания флюидов в продуктивном резервуаре.

## 8. НЕФТЯНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ В ГРАНИТНОМ МАССИВЕ БЕЛЫЙ ТИГР (ВЬЕТНАМ) [13]

Перераспределение нефти в гранитных интрузиях рассматривается с использованием TOUGH2 - T2VOC-моделирования. Показана возможность устойчивого концентрирования нефтяной фазы в верхней части нефте-пароконденсатного гидротермального резервуара за счет транспорта нефтяной компоненты в верхнюю часть разреза в газовой фазе с последующим удалением водной составляющей за счет нисходящего потока водной фазы в диапазоне температур 240-285$^oC$ и давлений 63.5-69.5 бар (механизм вертикальной тепловой трубы с разнонаправленной циркуляцией газовой и жидкой фаз при прогреве снизу). При последующем остывании, масса нефтяной фазы значительно увеличивается за счет конденсации нефти из газовой фазы. В частности, на модели размерами 1 км x 1 $км^2$ с петрофизиче-

скими и фильтрационно-емкостными параметрами близкими к гранитному массиву нефтяного месторождения Белый Тигр (Вьетнам) и начальным равновесным распределением нефтяной компоненты в трех фазах (водной Sw=0.4, газовой Sg=0.699 и нефтяной So=0.001) в результате пароконденсатной переработки по механизму тепловой трубы в верхней части разреза формируется устойчивая линза с нефтяной фазой мощностью 80 м (So=0.6) и массой 2.00 млн. тонн. При последующем остывании до 90-115$^{o}$C и естественном заводнении нижней части разреза, масса нефтяной фазы увеличивается до 3.49 млн. тонн за счет конденсации нефти из газовой фазы. Предложенный и подтвержденный моделированием механизм формирования нефтяной залежи в гранитном фундаменте месторождения Белый Тигр в результате вертикальной восходящей миграции нефтяной фазы в пароконденсатных условиях в составе высокотемпературного флюида соответствует минералого-петрографическим особенностям коллекторских зон, химическому составу воднорастворимых нефтей фундамента, гидрохимической зональности и химическому составу подземных вод месторождения Белый Тигр.

## 9. ВОДНО-МЕТАНОВЫЕ ЗАЛЕЖИ В ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНАХ КАМЧАТКИ [14]

Зоны внедрения магмы, питающей Корякский и Авачинский вулканы фиксирующиеся по сейсмическим данным в диапазоне глубин -6.0 ÷ +2.0 км абс. и -1.5 ÷ +2.5 км абс., соответственно сопряжены с водно-метановыми резервуарами, которые примыкают к магматическим резервуарам вулканов с юго-востока и юго-запада, площадь потенциального накопления метана со значительными газовыми ресурсами оценивается в ~ 650 км$^2$. Формирование газовых залежей под вулканами может происходить в результате геомеханического и термического воздействия магмы на вмещающие вулканогенно-осадочные породы, содержащие органическое вещество различного происхождения.

На разрезах Кшукского водно-метанового месторождения (Зап. Камчатка) хорошо просматриваются особенности распределения газонасыщенных резервуаров: (1) Повсеместное массивное распространение газоносности в нижней части Этолонской свиты и в кровле подстилающих ее формаций; (2) Локальное массивное распределение газоносности в Эрмановской свите, форма газоносного резервуара напоминает трубу, которая могла унаследовать геометрию каналов вулканического аппарата или гидротермальной системы. Восходящая циркуляция подтверждается также положительными аномалиями 3D распределения давления и температуры (102$^{o}$C на абс. отм. -2500 м). Естественно предположить, что при восходящей циркуляции газонасыщенных флюидов газовой фазой заполняются более проницаемые резервуары в зонах восходящих потоков. Сквозная циркуляция газонасыщенных флюидов подтверждается однородным изотопным составом $\delta^{13}$C метана (-38‰ – -36,9‰), этана (-25,8‰ – -25,6‰) и $CO_2$ (-33,1‰ – 30,7‰) в диапазоне глубин -1100 – -2500 м абс), что характерно для газогенерации метана в зонах повышенных температур. Доля потенциально газонасыщенных резервуаров (определенных по сейсмическому атрибуту Variance) в общем объеме Этолонского целевого горизонта составляет от 5,4% до 15,7% при площади около 40 км$^2$.

Таким образом, формирование водно-метановых залежей в районах современного вулканизма происходит в условиях восходящей гидротермальной циркуляции и в зонах термоконтактового взаимодействия магматических питающих систем активных вулканов с вмещающими вулканогенно-осадочные породами, содержащими органическое вещество различного происхождения.

*Работы выполнялись при поддержке РНФ по проекту 16-17-10008 и РФФИ по проектам 15-05-00676, 18-05-00052.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.V. Kiryukhin, T.V. Rychkova, I.K. Dubrovskaya Hydrothermal system in Geysers Valley (Kamchatka) and triggers of the Giant landslide // Applied Geochemistry Journal, Applied Geochemistry 27 (2012) 1753-1766.

2. A. Kiryukhin. Modeling and observations of geyser activity in relation to catastrophic landslides–mudflows (Kronotsky nature reserve, Kamchatka, Russia). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 323, p. 129-147, 2016.

3. A. Kiryukhin, V. Sugrobov, E. Sonnenthal. Geysers Valley $CO_2$ Cycling geological Engine (Kamchatka, Russia) // Geofluids Journal, 2018, 17 p. https://www.hindawi.com/journals/geofluids/aip/1963618/

4. А. В. Кирюхин, Н. П. Асаулова, Л. А. Ворожейкина, П. О. Воронин, Н. В. Обора, П. А. Кирюхин Условия формирования и моделирование эксплуатации Паратунского геотермального месторождения (Камчатка) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология, 2017, № 3. – С. 16-30.

5. Kiryukhin A.V., Vorozheikina L.A.,Voronin P.O., Kiryukhin P.A. Thermal-Permeability structure and recharge

conditions of the low temperature Paratunsky geothermal reservoirs, Kamchatka, Russia // Geothermics 70 (2017) 47–61.

6. Kiryukhin A.V., Polyakov A.Y., Usacheva O.O., Kiryukhin P.A. Thermal-permeability structure and recharge conditions of the Mutnovsky high temperature geothermal field (Kamchatka, Russia) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2018.02.010

7. P. Lundgren, A. Kiryukhin, P. Milillo, S. Samsonov. Dike model for the 2012-2013 Tolbachik eruption constrained by satellite radar interferometry observations. Journal of Volcanology and Geothermal Research 307 (2015) 79–88.

8. Кирюхин А.В., Федотов С.А., Кирюхин П.А. Геомеханическая интерпретация локальной сейсмичности, связанной с извержениями и активизацией вулканов Толбачик, Корякский и Авачинский, Камчатка, 2008-2012 гг. // Вулканология и сейсмология. 2016. № 5. – С. 1-18.

9. Кирюхин А.В., Федотов С.А., Кирюхин П.А., Черных Е.В. Магматические питающие системы Корякско-Авачинской группы вулканов по данным локальной сейсмичности и режима прилегающих термальных источников // Вулканология и сейсмология. 2017. № 5. – С. 3-17.

10. A. Kiryukhin, V. Lavrushin, P. Kiryukhin, P. Voronin "Geofluid Systems of Koryaksky-Avachinsky Volcanoes (Kamchatka, Russia)," Geofluids, vol. 2017, Article ID 4279652, 21 p., 2017. doi:10.1155/2017/4279652.

11. А.В. Кирюхин, С.А. Федотов, П.А. Кирюхин Магматические системы и условия глубинной гидротермальной циркуляции Ключевской группы вулканов по данным локальной сейсмичности и термогидродинамического моделирования // Вулканология и Сейсмология, №4, 2018 (в печати).

12. Кирюхин А.В., Шадрина С.В., Пузанков М.Ю. Моделирование термогидрогеохимических условий формирования продуктивных резервуаров в вулканогенных породах // «Вулканология и сейсмология», 2013, № 2. – С. 90-104.

13. Кирюхин А.В., Киреева Т.А. Формирование нефтяного резервуара в условиях пароконденсатной гидротермальной системы (по результатам численного моделирования на примере месторождения Белый Тигр, Вьетнам). «Геология нефти и газа», #1, 2015 г. – С. 78-86.

14. Кирюхин А.В., Воронин П.О., Корзун Н.И. Водно-метановые резервуары вулканогенных бассейнов. Сборник КГТУ, 2015, с.23-33. DOI: 10.17217/2079-0333-2015-31-23-33.

## PRODUCTIVE GEOFLUID ($H_2O$, $CO_2$, $CH_4$, OIL, MAGMA) RESERVOIRS

**Kiryukhin A.V.[1], Voronin P.O.[1], Zhuravlev N.B.[1], Kiryukhin P.A.[2], Polyakov A.Y.[1], Rychkova T.V.[1], Usacheva O.O.[1], Fedotov S.A.[1], Chernykh E.V.[1]**

[1] *Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, 683006 Petropavlovsk-Kamchatsky, Piip 9*

[2] *EPAM, 196084 St-Peterburg, Zastavskaya 22-2, Mega-Park*

*e-mail: AVKiryukhin2@mail.ru*

ABSTRACT: Mechanism of Kamchatka geofluid systems functionality was studied: (1) Geysers Valley hydrothermal system; (2) Paratunsky geothermal area; (3) Koryaksky hydrothermal system; (4) Mutnovsky geothermal area; (5) Magma fracking systems of active volcanoes (Tolbachik, Koryaksky-Avachinsky cluster, Mutnovsky); (6) Oil reservoir in volcanogenic (Rogozhnikovsky) and intrusive (White Tiger) rocks; (7) Water-methane reservoirs of Kamchatka.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-54-59

# УГЛЕКИСЛЫЕ ВОДЫ КАВКАЗА – ГЕНЕЗИС И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ: МИФЫ, ФАКТЫ, РЕШЕНИЯ

**Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Киквадзе О.Е.**
*Федеральное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук, г. Москва, Россия.*
*E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе на примере Кавказского региона дан анализ современных представлений и имеющихся фактов по геологии и геохимии месторождений углекислых минеральных вод. Показано, что многие факты, касающиеся, например, температурных условий формирования вод, роли магматогенной и метаморфогенной углекислоты в их формировании до сих пор не находят однозначного объяснения. Также показано, что многие популярные критерии, используемые в систематике углекислых вод ($\delta^{13}C$ в $CO_2$, $CO_2/^3He$ и некоторые др.) могут сильно искажаться различными субповерхностными физико-химическими процессами (процессами растворения/дегазации $CO_2$, осаждения $CaCO_3$ и др.). Поэтому однозначность выводов о генезисе $CO_2$, базирующихся на этих данных, далеко неочевидна. Кроме того показано, что одним из перспективных направлений дальнейших исследований может быть изучение геологической и геохимической роли природных газогидратов $CO_2$ в формированиихимических особенностей солевого и газового состава углекислых вод.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

История изучения минеральных вод Кавказа насчитывает более чем 200 летнюю историю, которая началась с изучения углекислых минеральных источников района Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ). Позднее эти работы охватили весь регион и планомерно проводились в пределах горных сооружений Большого и Малого Кавказа и продолжаются до сих пор. По сути, Кавказский регион являлся «колыбелью» отечественной бальнеологии и гидрогеологии, связанной с изучением месторождений углекислых минеральных вод. Большой вклад в развитие теории формирования месторождений минеральных вод внесли работы В.В. Иванова, А.М. Овчинникова, В.Н. Дислера, И.С. Ломоносова, Е.В. Пиннекера, В.Н. Кононова, В.П. Зверева и многих других.

Надо отметить, что большинство теоретических работ было опубликовано более 40-50 лет назад и не учитывали полученные позднее многие результаты изотопно-геохимических исследований, например, данные по изучению изотопного состава гелия, углерода в $CO_2$ и $CH_4$, а также результаты изучения изотопного состава кислорода и водорода водной фазы. Кроме того, практически все отечественные работы базировались на доминирующей в то время в отечественной геологии теории геосинклиналей (фиксизме). За прошедшие годы накоплен обширный массив геохимических данных и гидрогеологических наблюдений, также существенно изменилось понимание тектонических обстановок формирования месторождений углекислых вод.

Поэтому в данной работе мы постараемся очертить основные проблемы существующих теории формирования месторождений углекислых минеральных вод и наметить пути возможные направления перспективных исследований.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Согласно работам А.М.Овчинникова, В.Н.Дислера, В.В.Иванова, Ю.П.Масуренкова, В.Н.Кононова и др. месторождения углекислых вод генетически связаны с проявлениями новейшего вулканизма. Поэтому все месторождения углекислых вод локализуются в пределах горноскладчатых поясов Земли, где в той или иной мере имеются проявления молодого вулканизма (как правило, не старше неогенового возраста). Кавказский регион в этом отношении не является исключением. Здесь магматическая активность закончилась в голоцене.

Источниками углекислоты традиционно считаются магматические расплавы, а также продукты термического разложения карбонатных пород. Считается, что по мере затухания вулканической активности доля продуктов дегазации расплавов будет довольно быстро снижаться. Постепенно они будут замещаться метаморфогенной углекислотой, образующейся в зонах термических аномалий, связанных с магматическими камерами вулканов. Также предполагается, что источником $CO_2$ в месторождениях углекислых вод могут являться и процессы регионального метаморфизма [1], протекающие на определенных этапах развития геосинклиналей.

## 3. ФАКТЫ

Надо отдать должное исследователям XX века, связывающим углекислые воды с областями проявления новейшего вулканизма, большин-

ство их умозаключений и гипотез в дальнейшем полностью подтвердились результатами изотопно-геохимических исследований. Одним из таких инструментов является изучение изотопного состава гелия в природных газах (он инертен и практически не фракционирует в коровых процессах). Например, по результатам исследования значений $^3He/^4He$ в газах Кавказского региона было показано [6, 10, 3], что во всех углекислых водопроявлениях в той или иной мере присутствует мантийный гелий. Значения $^3He/^4He$ в углекислых газах меняются от 30-50 до 800($\times10^{-8}$). При этом в некоторых районах Большого и Малого Кавказа (Кармадон, Талыш) на фоне таких же высоких значений $^3He/^4He$ (до $400\times10^{-8}$), как и в углекислых водах, могут встречаться воды с азотно-метановым составом газовой фазы [4]. Однако авторам не известны случаи, когда углекислые воды характеризовались бы коровыми значениями $^3He/^4He$ ($1\text{-}10\times10^{-8}$). Это однозначно подтверждают генетическую связь углекислых вод с проявлениями новейшего вулканизма с одной стороны, а с другой – опровергают самостоятельную роль (без участия вулканической активности) процессов регионального метаморфизма, как возможного источника $CO_2$ [1]. Вероятно, последние способны обеспечить формирование месторождений «содовых» вод, но данные об их участии в формировании углекислых вод пока отсутствуют.

Однако наличие примеси мантийного гелия в газоводных флюидах вовсе не означает, что и все остальные компоненты флюидной системы имеют исключительно мантийный генезис.

Для выяснения этого вопроса проводят изучение изотопного состава углерода в $CO_2$ и анализ значений $CO_2/^3He$ (или $CO_2/He_{мант}$). В качестве «реперных» используются значения концентраций гелия и изотопные характеристики углерода, приписываемые мантийной углекислоте ($\delta^{13}C_{мант}$= -8…-3 ‰) [2, 7, 9]. Однако тут кроется одна серьезная проблема – все эти значения были определены по результатам геохимических исследований газово-жидких включений в базальтах срединно-океанических хребтов (поэтому они и характеризуют газы верхней мантии).

Однако, при контакте магматогенных газов с холодными коровыми флюидными системами эти «реперные» значения могут существенно искажаться.

## 4. ПРОТИВОРЕЧИЯ, МИФЫ, ПРОБЛЕМЫ

*Генезис $CO_2$.* Проблема интерпретации результатов изотопно-геохимических исследований газовой фазы минеральных вод заключается в том, что в отличие от гелия углекислота является химически-активным газом, который характеризуется высокой растворимостью в воде и активно вступает в химические реакции с породами. В процессах растворения/дегазации $CO_2$, ясаждении/растворения карбонатов происходит значительное фракционирование изотопов углерода в углекислотной системе. Кроме того, углекислота при повышенных температурах теоретически может вступать в реакции изотопного обмена с органическим веществом пород и углеводородными газами. Эти процессы способны коренным образом повлиять на исходные значения $\delta^{13}C$ мантийной $CO_2$.

Кроме того, важную роль играют P-T-условия и механизмы растворения/дегазации магматогенных газов в грунтовых водах, в процессе которых значения $\delta^{13}C$ в $CO_2$ могут меняться непредсказуемо. Например, процессы взаимодействия с пластовыми водами и вмещающими породами могут вызвать осаждение карбонатов и как следствие – снижение $\delta^{13}C$ в остаточной $CO_2$. С другой стороны, если будут условия, обеспечивающие интенсивную дегазацию $CO_2$, то ее остаточные количества в растворе (и новообразованные карбонаты в том числе) будут, напротив, обогащаться тяжелым изотопом углерода. Поэтому выводы о магматогенном генезисе $CO_2$, базирующиеся на ее изотопных характеристиках, следует делать крайне осторожно.

Все это, даже в еще большей степени, касается выводов, базирующихся на анализе величин $CO_2$/He-коэффициента. Как правило, его анализ дает основание для рассуждений о наличии в составе газов углекислых вод больших объемов метаморфогенной углекислоты. Наблюдаемый широкий диапазон вариаций этого коэффициента (за счет сильных вариаций концентрации He) может действительно отражать ее участие, но может также характеризовать условия взаимодействия газов с грунтовыми водами (условия растворения/дегазации газов).

В качестве примера можно рассмотреть газы областей проявления новейшего вулканизма в пределах Большого Кавказа (рис. 1).

На рисунке видно, что концентрация гелия в углекислых газах с одним и тем же изотопным составом ($^3He/^4He$) может варьировать в пределах 3-4 порядков величины. Традиционно считается [3], что это является признаком участия в составе газов больших объемов «метаморфо-

генной» углекислоты, сильно разбавляющей другие газы, в том числе и гелий.

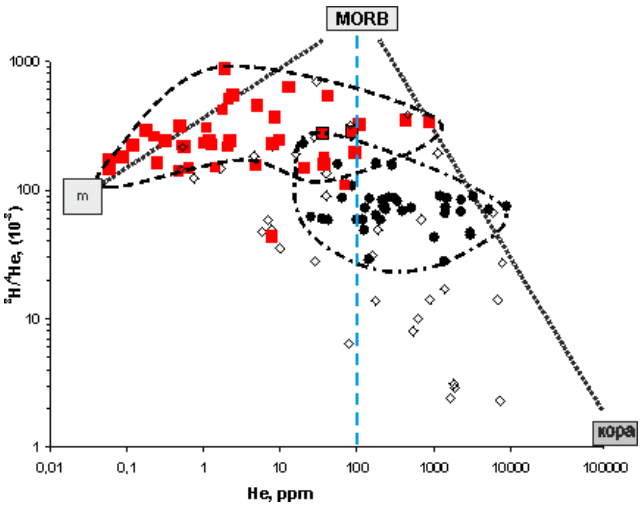



Рис. 1. Соотношение величины $^3He/^4He$ и концентрации гелия в минеральных водах центральной части Кавказа.
Квадратами обозначены газы минеральных вод Приэльбрусья, кружками - КМВ, ромбами – источники других районов Большого Кавказа; точечные линии - линии смешения мантийного флюида с газами коры и "метаморфогенного" резервуара (m).

Однако практически ту же картину мы можем получить, меняя соотношение «газ-вода» и условия дегазации. В грунтовом потоке гелий будет отделяться от водной фазы существенно раньше углекислоты из-за меньшей растворимости. В результате произойдет существенное обеднение по гелию поздних порций выделяющейся газовой фазы. В пользу этого вывода говорит и практически неизменный изотопный состав гелия и относительно небольшая изменчивость значений $\delta^{13}C$ в $CO_2$ газов Приэльбрусья.

Другим мифом/противоречием являются *температурные характеристики* углекислых вод. Противоречие состоит в том, что если углекислые воды генетически связаны с вулканическими камерами молодых вулканов, то непонятно – почему эти воды в большинстве своем характеризуются низкой температурой воды (чаще всего в диапазоне от 3-5 до 10-12 $^oC$). Да, на Большом и Малом Кавказе известны термальные углекислые водопроявления, но их крайне мало. Например, на Северном Кавказе из более 350 углекислых источников, только 5-8 характеризуются повышенной температурой воды (от 19 до 54 $^oC$).

Однако в некоторых случаях можно усомниться в существовании тесной связи между проявлением гидротермальной и вулканической активности. Наиболее ярким примером может являться источник Провал (t = 42 $^oC$), расположенный на склоне г. Машук в гор. Пятигорске. Ранее высказывалось мнение [5], что это термальное проявление связано с локальной вулканогенной термоаномалией, приуроченной к плиоценовому лакколиту г. Машук. Однако анализ температур воды в скважинах КМВ показывает, что такие же температуры наблюдаются в водоносных комплексах мелового возраста на глубине 1000 м, что соответствует региональному градиенту температур для района КМВ (45 град/км). При этом источник Провал приурочен к системе разломов, обеспечивающих быстрый подъем воды к поверхности Земли. К созданию этой системы разломов, собственно, и сводится роль лакколита.

Схожие условия формирования термальных углекислых вод можно наблюдать и в Кармадонском ущелье. Здесь у подножия г.Казбек выходят углекислые источники с температурой воды 54$^oC$. При этом к северу от них на расстоянии 8-9 км располагаются Кармадонские азотно-метановые термальные источники (t до 45 $^oC$), которые приурочены к тому же разломному нарушению, имеющему северное – транскавказское простирание. Надо заметить, что в данном случае геологическая обстановка формирования углекислых и азотно-метановых термальных источников у подножия вулкана Казбек полностью соответствует типичным обстановкам формирования азотных и азотно-метановых терм в пределах Талышской складчатой зоны (Малый Кавказ). При этом участия в этом процессе магматогенного источника тепла не предполагается [3, 4].

Жесткая связь других термальных углекислых источников с магматогенными источниками тепла в пределах Северного Кавказа также может быть поставлена под сомнение.

Противоречие может быть частично разрешено, если привлекать данные исследования изотопного состава кислорода и водорода воды, которые показывают доминирующую роль атмосферных вод в водном балансе практически всех углекислых водопроявлений Кавказа [3]. Поэтому остается считать, что глубинные воды сильно охлаждаются потоком инфильтрационных вод (охлаждающий эффект также могут вносить процессы адиабатического расширения газов), что, в общем, согласуется с результатами исследования их химического состава (минерализация вод источников чаще всего варьирует от 0.5 до 2-4 г/л, редко достигая 20 г/л).

Другим важным аспектом в проблеме формирования месторождений углекислых вод является *возраст месторождений и вулканических проявлений*. Сопоставление возраста магматических объектов с числом и локализацией углекислых источников по простиранию горного сооружения Большого Кавказа показывает, что 90-95 % источников локализуются в зоне развития вулканитов верхнеплейстоценового и голоценового возраста (вокруг вулканических центров Эльбруса и Казбека).

Верхнеплиоценовые вулканические проявления центральной части Большого Кавказа, например, Верхне-Чегемская кальдера, Эльджуртинский гранитный массив и др. маркируются единичными углекислыми источниками, которые, впрочем, могут быть также отнесены и к периферии области развития четвертичного вулканизма (Эльбрусского вулканического центра). То же самое касается западного и восточного окончания Большого Кавказа. Здесь встречаются единичные углекислые источники, ассоциирующиеся с мелкими олигоцен-миоценовыми дайковыми комплексами. Впрочем, и здесь нельзя исключить наличия криптовулканических тел более молодого (четвертичного) возраста. В целом, создается впечатление, что максимально «газируют» углекислотой вулканические образования среднеплейстоценового и более молодого возраста. Однако, нижняя возрастная граница проявления углекислотной активности не ясна.

Таким образом, возраст месторождений углекислых вод и время их сохранения в геологической среде является актуальной задачей современной гидрогеологии минеральных вод.

## 5. НОВЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ИЗВЕСТНЫЕ ФАКТЫ

Отдельное место занимают знаменитые месторождения углекислых вод района КМВ (Кисловодское, Пятигорское, Ессентукское и др.). Они сформировались в осадочных толщах юрско-мелового возраста и традиционно ассоциируются с лакколитами плиоценовой фазы вулканизма. Вместе с тем, как было показано выше, для горного сооружения Большого Кавказа плиоценовые вулканиты не способны в настоящее время обеспечить существенные потоки $CO_2$. Поэтому генезис этих месторождений представляется дискуссионным.

Можно предположить, что добываемые в настоящее время в районе КМВ углекислые воды могут иметь «реликтовое» происхождение. Т.е. они могли сохраниться в пластовых условиях с момента затухания активной фазы вулканизма при минимальной подпитке углекислотой в настоящее время (полностью ее исключить нельзя).

В пользу этой гипотезы говорит анализ химического состава вод – наличие прямой функциональной зависимости между концентрациями ионов хлора и $HCO_3^-$ (рис. 2).

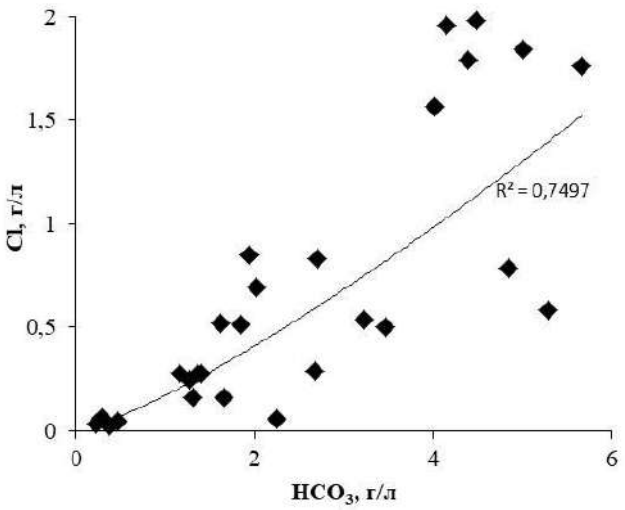



Рис. 2. Соотношение концентраций хлор- и гидрокарбонат-иона в минеральных водах района КМВ.

Впрочем, стоит отметить, что положительная корреляция концентраций ионов $HCO_3^-$ и $Cl^-$ в целом характерна для углекислых вод всех районов Большого и Малого Кавказа. Это указывает на общие механизмы формирования минеральных вод в процессах их взаимодействия с инфильтрационными водами.

Ее анализ позволяет сделать вывод, что все многообразие (по минерализации и составу) углекислых вод района КМВ в глобальном плане может быть результатом разбавления древних углекислых вод «содового» типа. Вариации других компонентов солевого состава ($SO_4$, Ca, Na, Mg) являются результатом взаимодействия вод с различными водовмещающими породами и вторичных процессов биогенной сульфат-редукции.

В заключение хотелось обратить внимание на возможную роль газогидратов углекислоты в формировании углекислых источников. Исследование газогидратов углекислоты чаще всего проводится в связи с проблемой изучения парниковых газов [8]. Однако гидрогеологи ранее совершенно не обращали внимания на возможную их роль в формировании месторождений углекислых вод. На рисунке 3 видно, что газогидрат $CO_2$ устойчив при температуре от 0 до

10 °С и в диапазоне давлений от ~1 до 5 мПа. Из этого следует, что газогидрат может образовываться и сохраняться длительное время в диапазоне глубин от 100 до 500 м. Надо отметить, что температуры воды < 10 °С довольно часто встречаются в летнее время в источниках Большого Кавказа на высотах более 1.7 км. Кроме того, следует учитывать, что в более холодные периоды четвертичных оледенений их температура могла быть заметно ниже.

Таким образом, существуют теоретические предпосылки для длительного сохранения углекислоты в твердом состоянии (в газогидрате). Их разрушение с возобновлением формирования углекислых источников может происходить вследствие повышения температур или снижения давления. И те и другие факторы могут обеспечиваться эрозионными процессами разрушения горных сооружений или вариациями климатических обстановок.

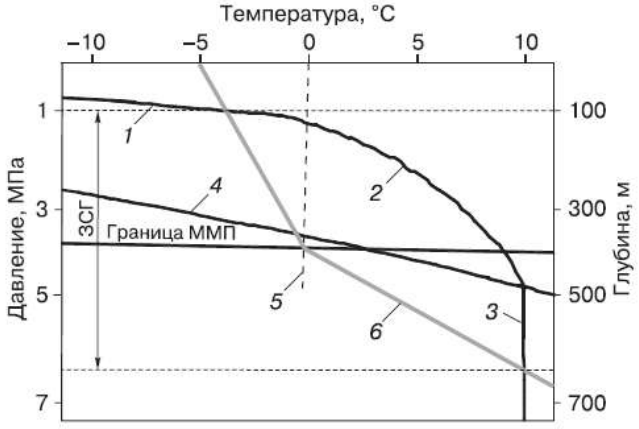



Рис. 3. Термодинамические условия существования гидрата $CO_2$ по [8]. Условные обозначения: *1* – линия фазового равновесия между газом $CO_2$, гидратом $CO_2$ и льдом; *2* – линия фазового равновесия между газом $CO_2$, гидратом $CO_2$ и водой; *3* – линия фазового равновесия между жидким $CO_2$, гидратом $CO_2$ и водой; *4* – линия фазового равновесия между жидким $CO_2$ и газом $CO_2$; *5* – линия фазового равновесия вода–лед; *6* – температурная кривая; сокращения: ЗСГ – зона стабильности газогидрата; ММП – многолетне-мерзлые породы.

Таким образом, наличие предполагаемых газогидратных залежей в горных районах позволяет решить проблему сохранения углекислых источников в областях более древней (неогеновой и палеогеновой) вулканической активности. Это также объясняет наличие в составе газов больших объемов «метаморфогенной» углекислоты – газогидраты могут являться источником стерильной по другим газам углекислоты. Напротив, поскольку при образовании газогидрата $CO_2$ гелий, метан и другие газы, образующие газогидраты в более жестких Р-Т-условиях, будут вытесняться в остаточную газовую фазу, то процессом образования газогидратов можно объяснить в том числе высокую обогащенность этими газами углекислых вод Главного хребта Большого Кавказа.

Еще следует учитывать, что процесс формирования/разрушения газогидратных залежей относится к криогенным процессам, сопровождающимся термическими эффектами и фазовыми переходами воды. Это означает, что они могут оказывать существенное влияние на температурные характеристики и солевой состав вод.

Также, как видно на рис. 3, следует учитывать, что при наличии мощного источника $CO_2$ она теоретически может при определенных Р-Т-условиях переходить в жидкое состояние (рис. 3). Геохимическая роль такой углекислоты в реакциях в системе «вода-порода» при низких температурах изучена еще недостаточно.

Таким образом, анализ известных фактов показывает, что в геологии месторождений углекислых вод, не смотря на длительную историю их изучения, еще имеются перспективные направления для проведения фундаментальных исследований. Они могут быть связаны с исследованием геохимической роли газогидратов и жидкой $CO_2$ в формировании и сохранении месторождений. Также актуальным направлением является разработка новой и совершенствование существующей изотопно-геохимической систематики, позволяющей делать выводы о генезисе и эволюции состава углекислых вод.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 8-17-00245).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вартанян Г.С. Роль процессов регионального метаморфизма в формировании некоторых типов минеральных вод и их провинций // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1968. – Т. 38.-3. – С. 99-105.

2. Галимов Э.М., Захарченко О.Д., Мальцев К.А., Малкин А.И., Павленко Т.А. Изотопный состав углерода алмазов из кимберлитовых трубок Архангельской области // Геохимия, 1994. № 1. – С. 67-74.

3. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Тр. ГИН РАН вып. 599. Отв. Ред. Б.Г. Поляк – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.

4. Лаврушин В.Ю., Исрафилов Ю.Г., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Каменский И.Л. Условия формирования термоминеральных вод Талышской складчатой зоны Малого Кавказа (Азербайджан) по изо-

топно-химическим данным ($^3He/^4He$, $\delta^{13}C_{CO2}$, $\delta^{13}C_{CH4}$, $\delta^{15}N_{N2}$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta D_{H2O}$ и $\delta^{18}O_{H2O}$) // Литология и полезные ископаемые, 2018. № 1. – С. 58-82.

5. Макаренко Ф.А. Геотермические условия района Кавказских минеральных вод. Тр. ЛГГП АН СССР, т. 1. 1948. – С.171-211.

6. Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выявления зон неотектогенеза (на примере Кавказа) // Геохимия. 1978, № 3. – С. 307-317.

7. Поляк Б.Г. Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры. – М.: Наука, 1988. – 192 с.

8. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидрата $CO_2$ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009. Т. XIII. № 3. – С. 70-79.

9. Marty B., Tolstikhin I.N. CO2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // Chemical Geology, 1998. Vol. 145, № 3-4. – P. 233-248.

10. Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Norten Caucasus // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 11. – P. 1925-1944.

## CARBONIC WATERS OF THE CAUCASUS - GENESIS AND FORMATION CONDITIONS: MYTHS, FACTS, SOLUTIONS

**Lavrushin V. Yu., Aydarkozhina A., Kikvadze O.E.**
*Federal State Budgetary Institute of Science Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*
*E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

ABSTRACT: On the example of the Caucasian region, dominant views on the genesis and conditions of the formation of carbonic waters are examined. It is shown that some facts and geochemical data are interpreted incorrectly or have an ambiguous genetic interpretation. This concerns the temperature parameters of water, the values of $\delta^{13}C$ in $CO_2$ and $CO_2$ / $^3He$. The latter can be highly distorted by the processes of dissolution / degassing of $CO_2$ and the precipitation / dissolution of CaCO3. It is shown that CO2 gas hydrates can play a certain role in the processes of $CO_2$ conservation in near-surface layers of the earth, as well as in the formation of geochemical characteristics of mineral waters. The role of gas hydrates in the formation of $CO_2$-waters not been considered previously.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-60-67

# МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОДОВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ЮГО-ВОСТОКЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

**Лепокурова О.Е.**[1, 2]
[1]*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия, E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

АННОТАЦИЯ: Впервые для региона разработана модель формирования содовых вод, кратко заключающаяся в следующем: в результате равновесно-неравновесного характера системы вода – алюмосиликатная порода происходит перераспределение химических элементов и большая часть Ca, Mg, Fe уходит из вод вместе с карбонатами и глинами, а Na продолжает концентрироваться. Показано, что многообразие состава содовых вод связано с разным временем взаимодействия в системе и с особенностями среды (наличием или отсутствием дополнительного источника $CO_2$ и органики), это нашло дополнительное подтверждение данными изучения изотопов $^{18}O$ и $^{13}C$.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Содовые подземные воды являются достаточно уникальными образованиями. В природе они широко распространены, но отличаются разнообразием химического (при общем преобладании $HCO_3^-$ и $Na^+$), газового, органического и изотопного состава. При этом генезису и условиям формирования содовых вод посвящено много исследований (Е.В. Посохов, Н.И. Базилевич, Ю.П. Никольская, В.А. Ковда, И.Н. Антипов-Каратаев, *из последних* R. Blake, G. Matthess, K. Kimura, C.A.J. Appelo, D. Postma, F. May, В.А. Казанцев, J. Jankowski, B. McLean, А.И. Гавришин, С.Л. Шварцев, В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов и мн. др.), но до сих пор нет единой точки зрения. В некотором смысле содовые воды служат зеркалом противоречий в современной гидрогеохимии [7]. Существуют две основные конкурирующие гипотезы: 1) ионно-обменных процессов или катионного обмена, согласно которой сода образуется путем вытеснения из коллоидного комплекса поглощенного Na растворенным в воде Ca по реакции К.К. Гедройца, и 2) геологическая, согласно которой сода образуется за счет выветривания массивно-кристаллических пород. Обе гипотезы сталкиваются с определенными трудностями. В частности, рассматриваемые нами содовые воды юго-востока Западной Сибири распространены в основном в осадочных песчано-глинистых неморских отложениях, а значит, формирование их состава не укладывается в объяснениях обеих основных концепций. Между тем проблема содовых вод может быть решена в рамках общей теории взаимодействия воды с горными породами, которая в настоящее время активно разрабатывается учеными всего мира (Р.М. Гаррелс, Г. Хельгесон, И. Тарди, Т. Пачес, Д. Дривер, Д.К. Нордстром и мн. др.), и могла бы снять все противоречия. С общегеохимических позиций она достаточно детально разработана С.Л. Шварцевым [3, 6]. Таким образом, интерес представляет выявление условий и механизмов формирования содовых вод применительно к юго-востоку Западной Сибири в рамках общей теории взаимодействия воды с алюмосиликатными породами.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами изучены содовые воды двух крупных разнопорядковых гидрогеологических структур: 1) юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна (ЗСАБ), включающего Чулымо-Енисейский и Среднеобской бассейны 2 порядка и 2) северной части Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой области (АССО), включающей Кузнецкий адартезианский бассейн, Салаир и Колывань-Томскую складчатую зону.

*Методы и подходы* решения поставленных задач определяются ранее сформулированным С.Л. Шварцевым новым положением о равновесно-неравновесном состоянии и наличие геологической эволюции системы вода-порода. Вода всегда не равновесна относительно эндогенных минералов, которая поэтому их и растворяет, что и обеспечивает непрерывную эволюцию состава вод, но равновесна к определенному набору вторичных минералов. Состав подземных вод определяется разностью между растворяемыми горными породами и образующимися вторичными минералами, при участии органического вещества и газов.

Основной объем химико-аналитических работ был выполнен в ПНИЛ гидрогеохимической ТПУ. Расчет степени насыщенности подземных вод минералами осуществлялся методами равновесной термодинамики с использованием программного комплекса HydroGeo.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований показали, что содовые воды на юго-востоке Западной Сибири пользуются региональным распространением, залегают в различных осадочных мезокайнозойских отложениях на разных глубинах в зоне замедленного (иногда активного) водообмена и занимают промежуточное положение между верхними пресными $HCO_3$-Ca и нижними солеными Cl-Na водами (рис. 1).

Они достаточно разнообразны по своим геохимическим характеристикам, что позволило автору разделить их на пять основных типов, отличающихся не только химическим, газовым и изотопным составом (табл. 1), но и условиями залегания и распространения.

К *I типу* мы отнесли содовые воды, которые отличаются невысокой соленостью. Развит он во всех рассматриваемых структурах и занимает верхнюю часть зоны замедленного водообмена, иногда нижнюю часть зоны активного. Соленость колеблется от 0,2 до 1,4 г/л, pH от 6,7 до 8,9 (преимущественно от 7,5 до 8,0). Газовый состав азотно-кислородный. Изотопный состав углерода облегченный, биогенный: $\delta^{13}C(HCO_3^-, CO_2)$ от -26,3 до -16,3‰ (табл. 1).

*II тип солоноватых содовых вод* залегает ниже I типа вод. Отличается повышенной соленостью от 0,7 до 5,9 г/л, значениями pH от 7,3 до 10,4, более утяжеленным, чем для вод I типа, значениями $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ от -19,8 до -4,1‰. В газовом составе повсеместно превалирует метан.

*III тип высокощелочных, но исключительно низкой солености, содовых вод* развит на значительных глубинах (0,6–1,3 км) в песчаных отложениях (рис. 1) Чулымо-Енисейского бассейна. Для него характерна минерализация вод от 0,2 до 0,6 г/л, значения pH от 9 до 10 и более, низкие концентрации органических веществ ($C_{орг}$ < 2 мг/л). Газовый состав азотно-кислородный или метаново-азотный. Значение $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ очень легкое и равное -30,3‰ [5].

*IV тип соленых содовых вод,* наоборот, отличается исключительно высокой соленостью (от 4 до 25 г/л), но относительно невысокими значениями pH (в основном 7,5–8,5), при высоком парциальном давлении $CO_2$. Выявлен в угольных отложениях на глубинах 0,4-1,2 км (рис. 1). Для него также характерны высокие концентрации органических веществ ($C_{орг}$ до 52,8 мг/л), высокая насыщенность метаном. Выделяется утяжеленным изотопным составом кислорода (от -14,9 до -11,8‰) и аномально тяжелым положительным изотопным составом углерода $HCO_3^-$ и $CO_2$ от +0,2 до +30,9 ‰ и от -3,2 до +22,3 ‰ соответственно [4].

*V тип содовых вод* выделен нами условно, поскольку речь идет об известных *углекислых* водах. Несмотря на низкие значения pH (6,3–6,7), по составу они $HCO_3$-Na. Сравнительный анализ их состава с содовыми водами II типа, показал их генетическую близость (табл. 1) по содержанию $Na^+$ и $Cl^-$ (консервативных элементов), не зависящих от изменения геохимической среды. Но отличаются высоким $P_{CO2}$, наличием свободного углекислого газа, повышенными содержаниями Ca, Mg, $SiO_2$ и широким набором микрокомпонентов. Это позволило нам рассматривать их как содовые воды, измененные за счет поступления $CO_2$. Величина $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ утяжеленная от -4,3 до -4,1 ‰ [1].

Первые два типа содовых вод имеют региональное распространение и развиты повсеместно. Три последних отличаются уникальным составом и имеют ограниченное распространение в регионе.

Несмотря на разнообразный состав содовых вод, они имеют общие черты сходства.

1. Во всех водах преобладают $HCO_3^- + Na^+$ или $HCO_3^- + CO_3^{2-} + Na^+$, доля которых в общем ионном составе составляет от 70 до 100%. Содержания $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Fe^{2,3+}$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ невысокие, лишь в отдельных случаях появляется сульфат (II тип), хлор (IV тип), кальций и магний (V, I типы).

2. pH содовых вод не всегда зависит от минерализации и имеет сложную закономерность (рис. 2).

3. По изотопному составу все содовые воды являются инфильтрационными (рис. 3). Выделяется IV группа содовых вод с утяжеленным на 2–7‰ кислородом.

4. Интервал значений $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ содовых вод очень широк: от -30,3 до +30,9‰. В общем случае с увеличением концентрации $HCO_3^-$ увеличивается показатель $\delta^{13}C$ (рис. 4).

Некоторые исключения объясняются разбавлением разных типов вод. Гидрокарбонат-ион наследует изотопный состав углекислого газа с коэффициентом фракционирования от 0,2 до 11,4‰ в сторону утяжеления $\delta^{13}C(HCO_3^-)$.

Чтобы разобраться с природой такого разнообразия содовых вод был изучен характер их равновесия с минералами вмещающих пород, как одного из важнейших факторов формирования состава вод.

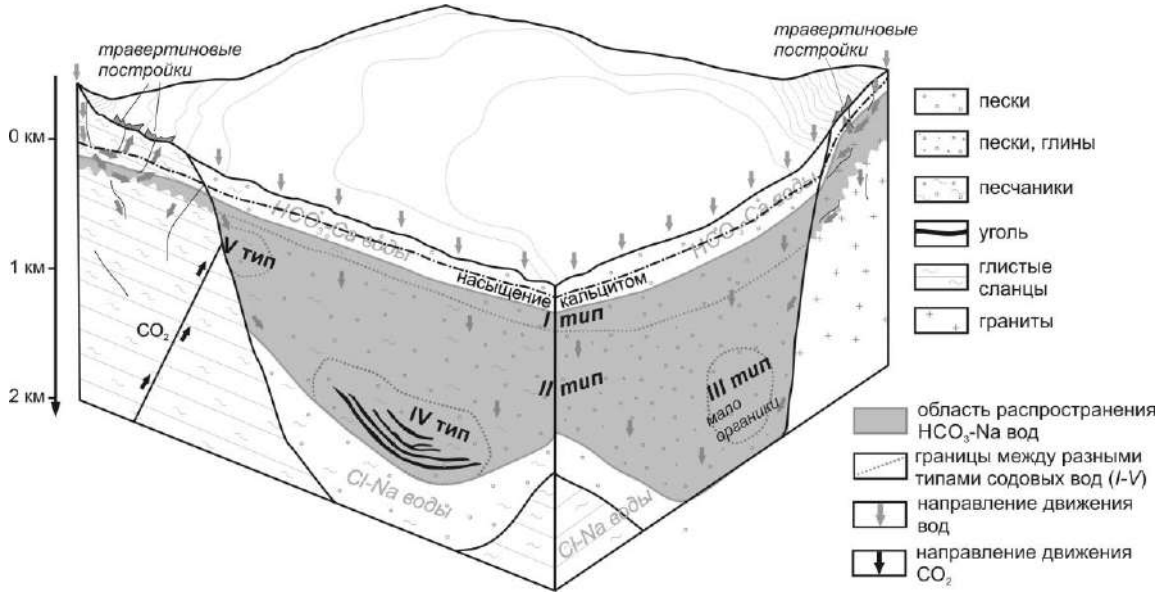



Рис. 1. Блок-схема распространения содовых вод в регионе (условная).

Таблица 1. Геохимическая характеристика содовых подземных вод региона, мг/л

| Типы вод | Типовые содовые воды | | Уникальные содовые воды | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **I** | **II** | **III** | **IV** | **V** |
| Кол-во проб | 219 | 182 | 16 | 38 | 5 |
| Состав газа | $N_2$-$O_2$ | $CH_4$-$N_2$, $CH_4$ | $N_2$, $N_2$-$CH_4$ | $CH_4$ | $CO_2$ |
| pH | 6,7–8,9<br>7,6 | 7,3–10,4<br>8,5 | 9,1–10,3<br>9,6 | 7,2–10,0<br>8,4 | 6,3–6,7<br>6,5 |
| ∑ ионов | 224–1370<br>650 | 700–5933<br>2093 | 261–600<br>340 | 3999–25139<br>10153 | 2103–5198<br>4266 |
| $HCO_3^-$ | 146–817<br>443 | 391–3637<br>1247 | 104–323<br>176 | 915–15494<br>7129 | 1464–3690<br>3057 |
| $CO_3^{2-}$ ($CO_2$) | (118)–48<br>(19,7)–7,4 | (44)–742,8<br>(4,0)–63,9 | 12–82<br>41,3 | 18,5–1285<br>339,3 | (90,0–453,0)<br>(256,0) |
| $Cl^-$ | 0,1–152,4<br>18,3 | 0,5–1714<br>181,1 | 1,5–38<br>10,6 | 30–5494<br>887,0 | 72,8–147,0<br>124,1 |
| $SO_4^{2-}$ | 0,1–305,0<br>16,2 | 0,1–1235<br>28,5 | 0,1–20,4<br>7,8 | 0,2–75,7<br>20,3 | 0,1–1,3<br>0,6 |
| $Ca^{2+}$ | 1,0–186<br>67,3 | 0,2–122<br>13,6 | 0,1–7,0<br>3,2 | 0,2–60,5<br>19,6 | 96–290<br>234,6 |
| $Na^+$ | 0,5–500<br>82 | 158–2400<br>624 | 35–164<br>95 | 426–7230<br>3364 | 400–1025<br>801 |
| $Mg^{2+}$ | 0,1–70,0<br>15,9 | 0,1–56,0<br>6,3 | 0,1–6,0<br>2,1 | 1,2–79,3<br>21,5 | 29,0–91,5<br>66,2 |
| $K^+$ | 0,1–12,6<br>2,0 | 0,1–9,6<br>2,7 | 0,1–0,3<br>0,2 | 1,0–41<br>17,1 | 6,5–16,2<br>11,9 |
| $Fe_{общ}$ | 0,01–42,8<br>2,9 | 0,05–23,2<br>4,5 | 0,03–0,2<br>0,05 | 0,1–29,5<br>9,2 | 4,2–30,9<br>13,6 |
| $SiO_2$ | 5,7–43,4<br>13,6 | 7,6–74,6<br>15,3 | 16,1–45,0<br>25,9 | 5,8–65,6<br>22,2 | 51,4–118<br>79,2 |
| $C_{орг}$ (ПО*) | 1,7–37,7<br>12,5 | 0,3*–6,4*<br>2,6* | 1,3–1,9<br>1,6 | 12,8–52,8<br>26,2 | 3,2–4,1<br>3,5 |
| δD, ‰ | -150,3–(-101,8)<br>-124,6 | -138,0–(-115,3)<br>-127,1 | -130,8 | -144,6–(-113,5)<br>-135,8 | -132,0–(-127,0)<br>-130 |
| $\delta^{18}O$, ‰ | -19,9–(-15,0)<br>-16,9 | -18,5–(-14,9)<br>-16,8 | -16,8 | -14,9–(-11,8)<br>-12,7 | -17,9–(-16,5)<br>-17,3 |
| $\delta^{13}C(HCO_3^-)$, ‰ | -26,3–(-16,3)<br>-19,5 | -21,3–(-4,1)<br>-10,0 | -30,3 | +0,2–(+30,9)<br>+20,9 | -4,3–(-4,1)<br>-4,2 |

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

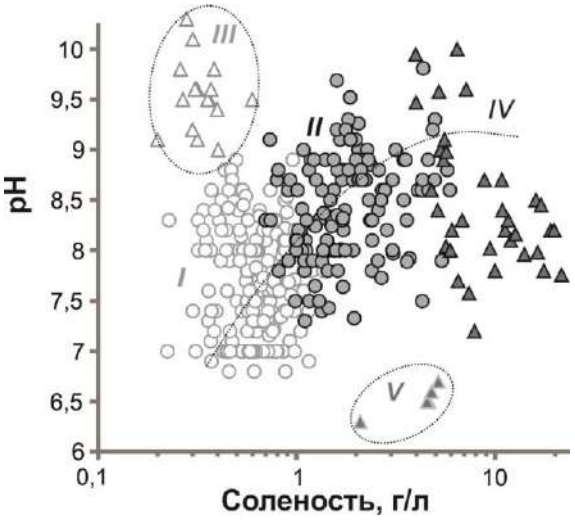



Рис. 2. Зависимости значений pH от солености (*a*) разных типов (*I*–*V*) содовых вод.

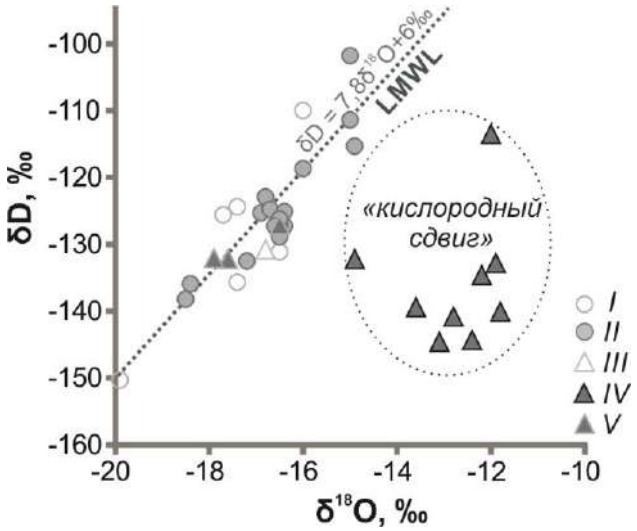



Рис. 3. Соотношение $\delta^{18}O$ с δD разных типов (*I*–*V*) содовых вод региона.

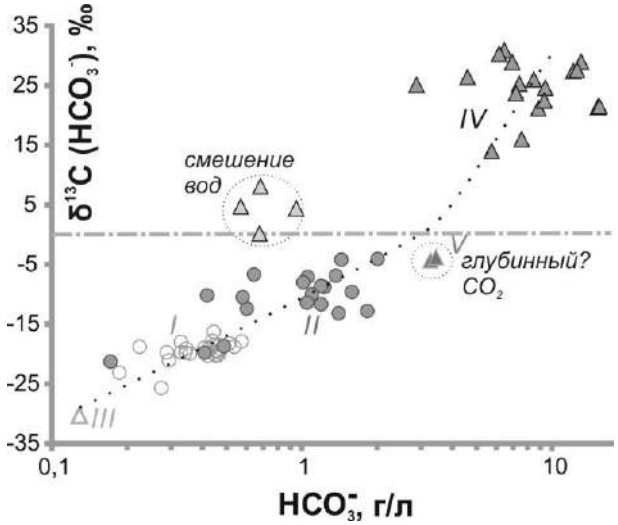



Рис. 4. Связь $\delta^{13}C$ ($HCO_3^-$) содовых вод разного типа (*I*–*V*) с содержанием $HCO_3^-$.

Исследования показали, что все содовые воды региона независимо от их типа равновесны с карбонатами (кальцит, сидерит) и глинами (каолинит, различные монтмориллониты, иллит). Однако имеются и отличия между разными типами содовых вод и для каждого характерен свой набор вторичных минералов (табл. 2). С ростом солености и pH вод количество равновесных минералов растет.

Таблица 2. Вторичные минералы, равновесные с содовыми водами

| Тип вод | Контролирующие показатели | Вторичные минералы, равновесные с водой |
|---|---|---|
| *I тип* | Si, Ca, $HCO_3$, Al, pH | Каолинит, кальцит, сепиолит, частично сидерит, доломит, иллит, монтмориллониты (Mt), кварц, редко магнезит |
| *II тип* | Si, Ca, $HCO_3$, Al, pH | Mt, иллит, кварц, кальцит, сидерит, сепиолит, частично хлориты, доломит, магнезит, редко альбит |
| *III тип* | **pH, отсутствие органики**, Si, Ca, $HCO_3$, Al | Mt, иллит, хлориты, кальцит, кварц, **альбит**, **частично микроклин, мусковит,** доломит |
| *IV тип* | **органика, $CH_4$,** Si, Ca, $HCO_3$, Al, pH | Mt, иллит, кварц, кальцит, сидерит, доломит, сепиолит, **альбит, частично микроклин**, **мусковит,** частично магнезит |
| *V тип* | **$CO_2$**, pH, Si, Ca, $HCO_3$, Al | Mt, сепиолит, кальцит, сидерит, доломит, **микроклин, аморфный кварц**, частично магнезит |

*I тип пресных содовых вод* (начальный этап содообразования) равновесен к уже перечисленным вторичным минералам, характерным для всех содовых вод. *II тип солоноватых содовых вод*, благодаря повышенным значениям минерализации и pH, становится практически полностью пересыщен относительно карбонатов, кроме магнезита, и дополнительно равновесен с дафнитом и лептохлоритом. *III тип ультрапресных сильнощелочных содовых вод*, несмотря на низкую соленость, оказался равновесным с максимальным числом вторичных минералов. Кроме уже описанных минералов – это дополнительно Mg-хлорит, альбит, микроклин, мусковит и др., т.е. совершенно нехарактерные для зоны гипергенеза. Причина этого кроется в высокой щелочности вод. *IV тип соленых содовых вод* ожидаемо пересыщен относительно большой группы вторичных минералов, поскольку имеет самые высокие значения минерализации. Воды дополни-

тельно пересыщены относительно доломита. Резюмируя, можно сказать, что *в направлении от первого типа содовых вод к четвертому количество равновесных с водой минералов непрерывно растет*.

Выделяется на фоне остальных вод *V тип углекислых содовых води*. Из-за высокой концентрации кремнекислоты воды пересыщены относительно всех монтмориллонитов, достигнуто равновесие с аморфным кремнеземом и микроклином. Несмотря на низкие значения pH, воды все же насыщены относительно кальцита, сидерита, доломита благодаря высоким концентрациям Ca, Mg и Fe в этих водах.

Вместе с тем все содовые воды независимо от солености и щелочности неравновесны с первичными Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами (в то время как с Na-K в некоторых случаях достигается). Такое равновесно-неравновесное состояние системы и обеспечивает для каждого типа содовых вод свой набор равновесных вторичных минералов.

В итоге были выделены химические элементы и показатели среды, которые в каждый конкретный момент контролируют вторичное минералообразование, а значит и состав вод. Общие контролирующие показатели для содовых вод будут – pH, Si, Ca, $HCO_3$, Al. Специфические параметры – пониженные концентрации органических веществ (*III тип*), высокие концентрации органических веществ и наличие угольного метана (*IV тип*), наличие дополнительного источника углекислого газа (*V тип*) (табл. 2). Все эти закономерности нам важны для понимания механизмов формирования содовых вод разного состава.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Попадая в горные породы, инфильтрационные воды непрерывно растворяют неравновесные с ними минералы по механизму гидролиза с высвобождением, хотя и с разной скоростью, химических элементов (Ca, Mg, Na, Fe, K, Al, Si и др) и тут же образует целый комплекс вторичных (аутигенных) минералов. При этом в реакциях гидролиза непосредственно принимают участие и молекулы самой воды, которые разлагаясь на ионы $H^+$ и $OH^-$, создают своеобразную геохимическую среду. $H^+$ связывается глинами, а $OH^-$ концентрируется в водах с подщелачиванием среды. Имеющийся в системе $CO_2$ нейтрализует часть образующегося при гидролизе аниона $OH^-$ с образованием $HCO_3^-$ по реакции:

$$CO_2 + OH^- = HCO_3^-. \quad (1)$$

Поэтому подземные воды на начальном этапе являются гидрокарбонатными, а в катионном составе преобладает $Ca^{2+}$, иногда $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, благодаря наибольшему кларку этих элементов. $Na^+$ постепенно накапливается в водах, но не занимает лидирующих позиций, значительный рост его начинается глубже.

На первых стадиях воды равновесны с каолинитом, затем (глубже) достигается равновесие с различными монтмориллонитами при солености > 0,5 г/л и pH > 7,3, $SiO_2$ > 8 мг/л (Al достаточно 0,01 мг/л, $Ca^{2+}$ первые мг/л), чуть позже с иллитом

Если вода не покидает горные породы и взаимодействие продолжается, то далее будет достигнуто равновесие с карбонатами (при pH > 7,5–8, концентрации $HCO_3^-$ > 0,3 г/л): кальцитом, сидеритом (при Eh < 0 мВ), доломитом (при pH>8, M>1 г/л). Тем самым возникает дополнительный барьер для накопления Ca, Mg, Fe и их связываемая вторичными минералами доля возрастает, а доля концентрируемых в растворе уменьшается. Все это создает благоприятные условия для концентрирования, прежде всего Na в растворе, у которого на этом этапе эволюции системы вода-порода равновесных минералов практически нет. В среднем при минерализации более 700–800 мг/л (рис. 5) и pH более 7,6–7,7 состав вод меняется с $HCO_3$-Ca на $HCO_3$-Na, содержания кальция при этом перестают расти.

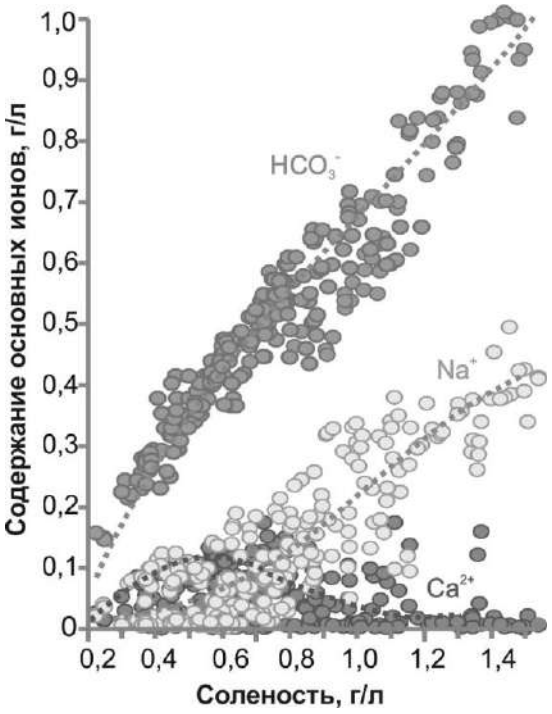



Рис. 5. Зависимость содержаний основных ионов *I* типа содовых вод от его солености.

Для достижения этого этапа требуется определенное время взаимодействия воды с породами, поэтому в регионе он наступает на глубине в среднем 100–300 м в зоне замедленного водообмена.

Это и есть начальный этап содообразования (***I тип пресных содовых вод***). В редких случаях они могут формироваться уже в зоне активного водообмена в обычных грунтовых водах. Местами, где водообмен особенно замедлен, в силу низкой проницаемости отложений, наступает равновесие воды с кальцитом. Но это явление носит локальный характер и поэтому появление содовых вод в зоне активного водообмена тоже локально и чаще оно возникает в горных породах, в которых содержание Na высокое. А вот ниже, в зоне замедленного водообмена, где воды более длительное время взаимодействуют с вмещающими породами, равновесие с кальцитом наступает по всему горизонту, независимо от состава вмещающих пород. В этом случае геохимический барьер для Ca является повсеместным, и содовые воды получают региональное распространение.

На больших глубинах, продолжая оставаться неравновесными относительно исходных алюмосиликатных пород, содовые воды продолжают накапливать в растворе химические элементы и становятся еще более минерализованными и щелочными (рис. 2). Формируется ***II тип солоноватых*** (М 1–6 г/л) ***содовых вод***. Он уже равновесен дополнительно и с некоторыми другими минералами.

Таким образом, *содовые воды – это продукт эволюции системы инфильтрационные воды – алюмосиликатные породы – газ – органическое вещество в условиях затрудненного водообмена, т.е. длительного растворения первичных минералов с образованием аутигенных карбонатов и глинистых минералов, ведущее к накоплению в растворе $HCO_3^-$ и $Na^+$*. В регионе они образуют мощную зону 1–2 км, где сверху развит первый, а снизу – второй тип содовых вод (рис. 1). Отличие в химическом и изотопном составе между ними, при едином механизме формирования, *объясняется разным временем взаимодействия воды с горными породами.*

Однако есть и другие типы содовых вод, отличающиеся специфической геохимической средой (табл. 1). Одним из важнейших параметров среды выступает баланс щелочей и кислот в системе. *Если масштабы образования щелочности превышают масштабы образования $CO_2$ и органических кислот, среда становится все более щелочной (pH растет), а при обратном отношении – кислой*. Рассмотрим разные случаи.

***III тип ультрапресных высокощелочных содовых вод.*** В геологическом разрезе распространения данных вод песчаники резко преобладают над глинами и аргиллитами, что обеспечивает более длительное время взаимодействия воды с ними и соответственно переход на следующий более поздний этап эволюции системы вода – эндогенные алюмосиликаты. При этом в этих отложениях очень мало органических веществ, а в водах $C_{орг}$<2 мг/л. Отсутствие кислорода не приводит к образованию $CO_2$, а других его источников нет. Образующая в больших масштабах щелочность не нейтрализуется, что и приводит к высоким значениям pH среды от 9 и выше. В результате устанавливается равновесие с вторичными карбонатными и алюмосиликатными минералами даже при низких концентрациях элементов в растворе (табл. 1, 2). Кроме того, данные воды, благодаря высоким значениям pH, равновесны с Mg-хлоритом, альбитом, мусковитом и микроклином. Однако минерализация вод остается очень низкой. Почему это происходит?

Хотя растворение минералов водой полностью не прекращается никогда, но в процессе эволюции системы вода – алюмосиликаты наступает такой момент, когда большая часть переходящих в раствор элементов связывается вновь образуемыми минералами: Ca – кальцитом, монтмориллонитом, цеолитами и другими алюмосиликатами, Mg – глаукофаном, тальком, хлоритом, цеолитами, Na – альбитом, цеолитами, K – иллитом, мусковитом, микроклином и др., Fe – сидеритом и Fe – алюмосиликатами и т.д. Тем самым в системе устанавливается не только химическое, но и динамическое равновесие, обеспечивающее равенство поступающих в раствор и выпадающих из него элементов. Соответственно рост минерализации воды также прекращается, и воды остаются низкоминерализованными, но высокощелочными, как и в случае многих термальных вод. Следует оговориться, что такие случаи в осадочных бассейнах встречаются редко.

***Высокоминерализованный IV тип содовых вод.*** Иная картина характерна для Кузбасса, где много угольных пластов, которые выступают источником $CO_2$. В этом случае большая часть образующейся при гидролизе алюмосиликатов щелочности нейтрализуется угольной кислотой. Парциальное давление $CO_2$ таких вод резко

увеличивается, растет содержание гидрокарбонат-иона, а рост pH останавливается (рис. 2). Примерную реакцию такого процесса можно записать следующим образом:

$2C_{орг}$ (уголь) + $2H_2O = CO_2 + CH_4$ (2),

далее $CO_2$ переходит по реакции (1) в $HCO_3^-$, что приводит к резкому увеличению минерализации вод.

Разработанная схема формирования соленых содовых вод, как и других типов, получила дополнительное подтверждение данными изучения изотопов. Эти воды обогащаются тяжелыми изотопами $^{18}O$ и $^{13}C$ ($CO_2$, $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$) по механизму формирования содовых вод. Длительное взаимодействие содовых вод с алюмосиликатными горными породами приводит не только к повышенной минерализации и повышенному содержанию соды, но и к положительному «кислородному сдвигу», т.е. утяжелению $\delta^{18}O$ на 2–7‰ (рис. 3). Длительное взаимодействие содовых вод с углем приводит также к дополнительному увеличению соды, при этом значение $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ резко утяжеляются до аномально положительных значений от +0,2 до +30,9 ‰ (табл. 1). В общем случае при содержании $HCO_3^-$ более 2-3 г/л (а минерализации вод более 4–5 г/л), величина $\delta^{13}C$ ($HCO_3^-$) становится положительной (рис. 4). При этом чем полнее идет процесс разложения молекул органического вещества, тем большее количество $^{13}C$ оказывается в $CO_2 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$, и тем больше, соответственно соды в воде.

***V углекислый тип содовых вод.*** Если имеется дополнительный внешний источник $CO_2$, масштабы поступления которого значительно превышают масштабы образования щелочности, то процесс идет по другой схеме: на протяжении всего периода взаимодействия воды с алюмосиликатами вода остается слабокислой (pH 6,3–6,7).

Однако соленость данных вод не растет в таких масштабах (табл. 1), характерных для IV типа вод, поскольку длительность взаимодействия меньше. Как мы уже сказали выше, это типичные неглубокие (~300 м) содовые воды регионального распространения (II тип), состав которых существенно изменен за счет поступления в них $CO_2$ (рис. 1). Это привело к увеличению растворимости карбонатных минералов, а значит, обеспечило рост содержаний Ca и Mg (до 30% от суммы всех катионов) в растворе, а, значит, увеличило соленость.

Значения δD и $\delta^{18}O$ указывают на то, что углекислые воды по своему генезису, как и все содовые, являются инфильтрационными (рис. 3). Однако в отличие от типичных содовых вод региона, утяжеленные значения $\delta^{13}C$ ($HCO_3^-$) дают все основания полагать, что в их формировании участвует $CO_2$ глубинного генезиса, возможно образующийся при разложении карбонатов. Однако биогенная углекислота, характерная для других содовых вод, также присутствует, поскольку $\delta^{13}C(CO_2)$ не постоянен и колеблется в пределах от -12,3 до -6,2 ‰, при этом газонасыщенность вод также меняется.

Следовательно, химический, газовый и изотопный состав углекислых вод, а также их приуроченность к зоне глубинного разлома, позволяют нам полагать, что водная фаза минеральных растворов, как и всех вод региона, формируется полностью за счет атмосферных осадков по механизму содового взаимодействия с алюмосиликатами, а источник подавляющей части $CO_2$ – глубинный.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, несмотря на разнообразие типов содовых вод, механизм их формирования одинаков. В течение всего геологического времени после образования осадочных пород в исследуемом районе происходило и происходит растворение инфильтрационными водами терригенной части обломочных пород и одновременно образование большой группы вторичных минералов, выводящих значительную часть элементов из раствора. Это перераспределение химических элементов и определяет состав вод. Начало формирования содовых вод происходит после достижения равновесия вод с кальцитом.

Однако даже на содовом этапе эволюции, разнообразия типов поражает. Важными показателями этого выступают время взаимодействия вод с породами (I и II типы вод) и среда, а именно – наличие дополнительного источника $CO_2$ и органики. В случае наличия угольного $CO_2$ (при разложении угля) формируется высокоминерализованный IV тип содовых вод; если нет дополнительного источника $CO_2$, а время взаимодействия большое – III тип ультрапресных сильнощелочных вод; при дополнительном поступлении глубинного источника $CO_2$ – V тип углекислых содовых вод (табл. 3).

Полученные выводы подтверждены изотопными данными водорастворенного углерода. Несмотря на широкий интервал значений $\delta^{13}C$, основной источник углекислоты содовых вод в

регионе биогенный, кроме углекислого V типа вод. При этом величина $\delta^{13}C(HCO_3^-, CO_2)$ растет с увеличением времени взаимодействия системы, а при наличии угольного $CO_2$ происходит масштабное фракционирование изотопов углерода, в результате которого $^{13}C$ концентрируется в $CO_2 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$, а изотоп $^{12}C$ концентрируется в метане.

Таблица 3. Условия формирования разных типов содовых вод

<table>
<tr><td rowspan="2">Время взаимодействия</td><td rowspan="2">Стандартные условия</td><td colspan="3">Дополнительные условия</td></tr>
<tr><td>Отсутствие $CO_2$</td><td>Наличие глубин. $CO_2$</td><td>Наличие угольн. $CO_2$</td></tr>
<tr><td rowspan="5">↓<br>↓<br>↓<br>↓<br>↓<br>↓<br>↓<br>↓</td><td colspan="4">пресные $HCO_3$-Ca воды</td></tr>
<tr><td colspan="4">насыщение подземных вод кальцитом↓</td></tr>
<tr><td colspan="4">I тип</td></tr>
<tr><td>II тип</td><td>III тип</td><td>V тип</td><td>↓<br>↓<br>↓</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td>IV тип</td></tr>
</table>

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 17-17-01158. Автор выражает благодарность своему научному консультанту С.Л. Шварцеву.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г., Шварцев С.Л. Химический состав и генезис углекислых минеральных вод Терсинского месторождения (Кузбасс) // ДАН. – 2011. – Т.436. – №6. – С. 1-5.

2. Поляков В.А., Дубинчук В.Т., Голубкова Е.В., Льготин В.А., Макушин Ю.В., Макарова К.М. Изотопные исследования подземных вод на полигоне «Томский» // Разведка и охрана недр. – 2008. – №11. – С. 47-52.

3. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Наука. 1978. – 288 с.

4. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Пономарчук В.А., Домрочева Е.В., Сизиков Д.А. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса // ДАН. – 2016. – Т.469. – №6. – С.7 24-728.

5. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е. Уникальные щелочные воды в Чулымском бассейне (Западная Сибирь) // ДАН. – 2014. – Т.459. – №3. – С. 357-362.

6. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.2. Система «вода-порода» в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: СО РАН, 2007. – 389 с.

7. Шварцев С.Л. Содовые воды как зеркало противоречий в современной гидрогеохимии // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. – Томск: НТЛ, 2004. – С. 70-75.

## MECHANISMS OF SODA UNDERGROUND WATERS FORMATION IN THE SOUTHEASTERN WEST SIBERIA

**Lepokurova O.E.**[1, 2]
[1]*Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,*
*E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru*
[2]*National Research Tomsk Polytechnic University*

ABSTRACT: The model of soda waters formation has been developed for the region for the first time. The model is described as the following: redistribution of chemical elements occurs as result of equilibrium-nonequilibrium state of the water-aluminosilicate rock system. Therefore, significant amount of Ca, Mg, Fe precipitates from the water together with carbonates and clays, and Na continues to accumulate. It is shown that the variety of the soda waters composition is associated with different time of interaction in the system and with peculiarities of the geochemical enironment (the presence or absence of an additional source of $CO_2$ and organic matter). It was confirmed by data on the $^{18}O$ and $^{13}C$ isotopes.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-68-71

# ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В УГЛЕКИСЛЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ВИТИМСКОГО ПЛОСКОГОРЬЯ И ВОСТОЧНОГО САЯНА

**Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: plyusnin@ginst.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрено качественный состав и содержание органического вещества в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна. Основной формой миграции органического вещества в обеих провинциях являются простые эфиры. Установлены различия в этих провинциях по содержаниям спиртов, органических кислот, сложных эфиров.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Установлено, что углекислый газ в углекислых минеральных водах имеет полигенную природу, в ряде источников преобладает его глубинная составляющая [7]. В последние годы появились работы, раскрывающие высокую растворяющую способность углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии [1, 2, 4, 6]. Сверхкритическое состояние $CO_2$ достигается при давлении 7,38 МПа (75 кгс/см$^2$) и температуре 30,9$^o$C, в этих условиях он образует не смешивающуюся с водой фазу и начинает интенсивно растворять и накапливать в своем составе разнообразные компоненты, включая широкий спектр органических веществ.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения информации о качественном и количественном составе растворенной органики в углекислых водах нами разработана новая методика их определения основанная на концентрировании методом твердофазной экстракции с газовым хромато-масс-спектрометрическим окончанием. Методика позволяет количественно определять содержания эфиров, спиртов, кислот, предельных и непредельных углеводородов и др. орг. веществ. Концентрирование органических веществ производится в полевых условиях, что очень важно, так как при хранении воды органические вещества удаляются из раствора. Это доказано нами при отработке методики, когда мы пробовали использовать бутилированную минеральную воду различных месторождений. В концентрирующей установке используются патроны с сорбентом Strata C18-E (Phenomenex). Через патрон с сорбентом пропускается 100 мл предварительно профильтрованной анализируемой воды. Для поддержания стабильной скорости потока используется ручной вакуумный насос и ресивер. Разряжение порядка 0,9-0,95 атм позволяет поддерживать скорость потока воды 1 мл/мин. Элюирование проводится 1 мл ацетонитрила, концентрат органических соединений собирается в виалы, объемом 1,2 мл, где проба хранится до проведения анализа. Методика позволяет концентрировать органические вещества в 100 раз. Состав органических веществ в концентрате определяется методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Мы проводили анализ в Институте катализа СО РАН с использованием имеющегося в этом институте банка данных органических веществ и стандартных образцов.

## 3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На Витимском плоскогорье нами исследованы холодные минеральные воды разгружающиеся в Хульском, Погроминском, Хуретинском и Романовском источниках. На этой территории выделяется семь крупных вулканических центров. Каждый из вулканических центров представляет собой щитовой вулкан, действовавший в определенные интервалы времени. Лавы растекались от вулканических центров и образовали единый вулканический покров, возраст которого 14,3-0.6 млн лет. Он занимает площадь около 5 000 км$^2$, общий объем вулканических пород превышает 1 500 км$^3$ [5]. Важной, в гидрогеологическом отношении, особенностью исследуемой территории является широкое распространение разрывных нарушений. В связи с сейсмической активностью региона, многие разрывные нарушения многократно подновлялись в четвертичное время и открыты для проникновения газов и воды. На территории проявлена многолетняя мерзлота.

В фундаменте Тункинской впадины от северного ее борта до южного широко распространены углекислые воды, связанные с сетью активных разломов и разломных узлов [3]. В северном борту впадины располагается Аршанское месторождение углекислых минеральных

вод, разведанное скважинами до глубины 722,5. Минеральные воды приурочены к Тункинскому сбросу и связаны с зоной дробления кристаллических известняков протерозойского возраста. Скважинами вскрыты термальные воды с максимальной температурой 45°С и содержанием свободного углекислого газа до 9,5 г/л. Предшественниками среди органических веществ обнаружены гуминовые кислоты до 2,7 мг/л, битумы до 7,9 мг/л. Свободно выделяющийся газ состоит из углекислоты – до 99%, азота – до 1,5%, метана – 0,01-0,04%, аргона – 0,002-0,05%, водорода – 0,001-0,01%, гелия – 0,001-0,016%. В настоящее время эксплуатируется две скважины №39 глубиной 650 м и №41 глубиной 657 м. Давление углекислого газа на устье скважины №39 достигает 39-42 кг с/см$^2$, на скважине №41 – 70-75 кгс/см$^2$.

## 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенных работ впервые количественно определены содержания 55 органических соединений в семи пробах углекислых минеральных вод Витимского плоскогорья и Тункинской межгорной впадины. Установленные нами вещества сгруппированы в 7 классов, кроме них в отдельных водопроявлениях обнаружены гликоли, фенолы и терпены (табл. 1).

Таблица 1. Органические соединения, обнаруженные в углекислых водах Витимского плоскогорья и Тункинской впадины, %

| Параметр | скв 41 | скв 39 | скв Г-1 | Е-2 | Е-3 | Е-4 | Е-5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Алканы | 11,17 | 8,7 | 9,87 | 0,37 | 0,64 | 11,41 | 4,49 |
| Алкены | 3,41 | 4,37 | 4,48 | 0 | 0 | 0 | 1,87 |
| Спирты | 14,96 | 17,04 | 17,52 | 8,31 | 10,36 | 11,22 | 11,07 |
| Альдегиды | 0,35 | 0,43 | 0,6 | 0,59 | 0 | 0,72 | 0 |
| Эфиры | 66,95 | 64,05 | 65,42 | 87,16 | 85,96 | 55,94 | 73,56 |
| Органич. кислоты | 0 | 0 | 0 | 0,34 | 0,2 | 2,55 | 0 |
| Сложные эфиры | 0 | 0,75 | 0,86 | 2,25 | 1,14 | 7,42 | 7,61 |
| Гликоли | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,6 | 0 |
| Фенолы | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,36 | 0 |
| Терпены | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,56 |
| Не опред. вещ-ва | 3,18 | 4,66 | 1,22 | 0,99 | 1,69 | 5,79 | 0,83 |

Примечание: скв. 41 и 39 пробурены на Аршанском месторождении; скв. Г-1 – в п. Жемчуг; Е-2 –Хульский источник; Е-3 –Погроминский; Е-4 –Хуретинский; Е-5 –Романовский.

В представленной таблице определенные вещества располагаются сверху вниз по возрастанию степени окисленности. Относительно повышенными содержаниями в воде характеризуются алканы с алкенами. Эти две группы веществ обычно имеют не высокие содержания в природных водах, так как характеризуются низкой способностью к растворению в воде. Установлены высокие содержания спиртов, которые представлены веществами с различной молекулярной массой. Содержание альдегидов в водах невысокое, в проанализированных водах наблюдается их значительная дисперсия, что может быть связано с их низкими содержаниями во вмещающих породах или активным преобразованием в более окисленные соединения. Наиболее высокими содержаниями характеризуются группа эфиров. Это новый очень интересный факт, который ждет своего объяснения. Во многих углекислых минеральных водах нами не обнаружены карбоновые кислоты, которые в пресных водах и в азотных термальных водах являются доминирующими. В большинстве обследованных источниках углекислых вод нет фенолов и, вообще, ароматических углеводородов.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами исследован изотопный состав углерода в некоторых углекислых минеральных водах этих районов. Углекислый газ исследованных минеральных источников имеет относительно облегченный изотопный состав углерода. В Восточном Саяне наиболее облегчен углерод источника Хойто-Гол ($\delta C^{13}$ =-9,71 ‰), в источниках Аршан Тункинский и Жойган $\delta C^{13}$ =-5,9 – -3,8 ‰, источники бассейна р. Тис-

сы имеют $\delta C^{13}$ =-2,5 – -2,8 ‰. Весовое количество $CO_2$ исчисляется величинами порядка 3-5 и 9 г/л. В источнике Хойто-Гол примерно 43% биогенного $CO_2$, в Аршанском и Жойгановском источнике от 23% до 15 % и в Тиссинских менее всего – < 10%. На Витимском плоскогорье минеральные воды имеют еще более облегченный изотопный состав углерода – в Погроминском источнике $\delta C^{13}$ =-6.7, в Романовском $\delta C^{13}$ = -11.0. Таким образом, на Витимском плоскогорье глубинного углекислого газа меньше, чем в рассматриваемых водах Тункинской впадины. С учетом приведенных данных давления и температуры можно считать, что на формирование состава органических веществ Тункинской впадины может оказывать влияние сверхкритическое состояние углекислого газа, а на минеральные воды Витимского плоскогорья этого воздействия нет.

Алканы и алкены обычно плохо растворяются в воде, что вполне объясняется их химическими свойствами. На рис. 1 представлено распределение их содержания в обследованных водах.

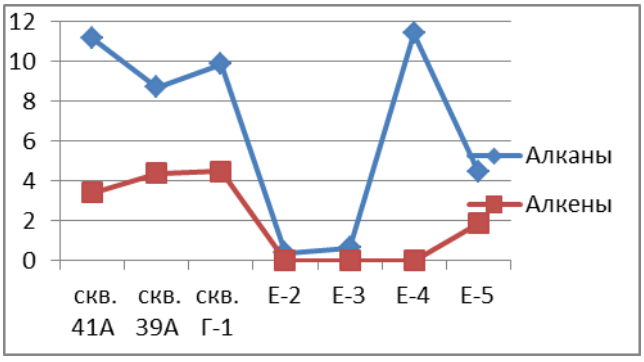



Рис. 1. Распределение относительных содержаний алканов и алкенов в углекислых водах, %.

Из графика видно, что наблюдаются более высокие содержания в углекислых водах Тункинской впадины. Их накапливание в воде может быть связано с тем, что их растворимость возросла под воздействием углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии. Это его свойство установлено экспериментальными исследованиями при высоких давлениях и температурах [2,6]. На Витимском плоскогорье разгружаются источники холодных углекислых вод. На понижение температуры вод оказывает влияние развитие толщи многолетнемерзлых пород. Вероятно, мерзлота выполняет и роль экрана, препятствующего проникновению воды. Поэтому газ смешивается с водой вблизи поверхности, когда он уже из флюида перешел в газообразное состояние и потерял растворенную органику в нижележащих горизонтах. На рис. 2 представлено распределение содержания спиртов в углекислых водах. Эти органические соединения хорошо растворимы в воде, поэтому их относительные содержания выше, чем алканов и алкенов. На графике хорошо видны существенные различия в концентрациях в углекислых водах Витимского плоскогорья и Тункинской впадины.

Рис. 2. Содержание спиртов в исследованных водах, %.

Их содержание в воде формируется, вероятно, двумя путями – растворением этих веществ находящихся в породах и окислением части алканов и алкенов по известным реакциям дегидрирования и гидратации. Реакции гидратации алкенов благоприятствует кислая среда. Окислительное воздействие флюида углекислого газа проявляется в повышении доли спиртов в углекислых водах вскрытых скважинами в Тункинской впадине. Часть спиртов преобразуется в альдегиды в результате реакции дегидрирования.

Органические кислоты, вероятно, образуются при окислении органических веществ кислородом воздуха, поэтому мы наблюдаем их повышенные содержания в источниках углекислых вод Витимского плоскогорья (рис. 3).

Рис. 3. Содержание органических веществ в исследованных углекислых водах, %.

Простые и сложные эфиры имеют разную химическую формулу и образуются при протекании различных химических реакций. Простые эфиры образуются при межмолекулярной дегидратации спиртов, а сложные спирты при протекании реакции этирификации, в которой участвуют спирты и органические кислоты. Высокие содержания простых эфиров обнаружены во всех обследованных минеральных водах. Это основная форма миграции органического вещества в углекислых минеральных водах. На рис. 4 приведено распределение сложных эфиров в исследованных минеральных водах.

Рисунок 4. Содержание сложных эфиров в исследованных минеральных водах, %.

Наблюдается относительно повышенное содержание этих веществ в Хуретинском и Романовском источниках. Разгрузка этих источников минеральных вод происходит в заболоченной местности, где наблюдается взаимодействие глубинных восходящих вод с поверхностными водами. С последними, вероятно, поступают органические кислоты. Они вступают в реакцию со спиртами и, вследствие этого, мы фиксируем здесь относительно повышенное содержание сложных эфиров.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО проект № 0340-2016-0006.*6.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены существенные различия в содержании и качественном составе растворенных органических веществ в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Тункинской впадины, что связано с особенностями геолого-гидрогеологического строения этих территорий и воздействием сверхкритического состояния углекислого газа в водных объектах последней.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В. Сверхкритическое состояние воды. Сверхкритические флюиды. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007, № 2. – С. 5-19.

2. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2010, № 2. – С. 44-55.

3. Павлов С.Х., Пиннекер Е.В., Писарский Б.И. Углекислые воды Тункинской впадины (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 9. – С. 28-35.

4. Соболева Е.Б. Термогидродинамика сверхкритических флюидов при наличии температурных неоднородностей. Сверхкритические флюиды. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2013, №4. – С. 62-77.

5. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Бранд И.С., Иванов А.В. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя. – Новосибирск: Наука, 2000. – 288 с.

6. Федяева О.Н., Востриков А.А., Антипенко В.Р., Шишкин А.В., Колобов В.И., Сокол М.Я. Роль сверхкритической воды и пирита в превращениях пропилена. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2016, №3. – С. 17-33

7. Харитонова Н.А., Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Челноков Г.А. Уникальные углекислые минеральные воды месторождения Мухен (Хабаровский край): состав и генезис. Доклады академии наук, 2017, т. 475, №6. – С. 685-690.

## ORGANIC MATTER IN CARBONACEOUS MINERAL WATERS OF VITIM PLATEAU AND EAST SAYAN

**Plyusnin, A. M., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M. K.**
*Federal state budgetary institution of science Siberian branch Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, E-mail: plyusnin@ginst.ru*

ABSTRACT: The qualitative composition and content of organic matter in the mineral waters of the Vitim plateau and Eastern Sayan are considered. Esters are the main form of organic matter migration in both provinces. Differences in the content of alcohols, organic acids and esters in these provinces have been established.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-72-78

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ УДОКАНА)

**Рыженко Б.Н., Лиманцева О.А.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, E-mail: wri-lab@geokhi.ru*

АННОТАЦИЯ: Метод термодинамического (равновесного) моделирования системы «вода-порода-газ» предлагается использовать для определения состава дренажного водного раствора, образующегося на рудных месторождениях, в частности на медном месторождении Удокан. Показано изменение составов дренажных вод в зависимости от характера водообмена.

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Геохимическая оценка экологического состояния территории, планируемой под разработку рудного месторождения, заключается в оценке формирования и состава дренажных вод не только при разработке, до и после окончания добычных работ на срок в десятки лет. Для этих целей Лаборатория моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН предлагает использовать методы термодинамического (равновесного) [3] и кинетико-термодинамического компьютерного моделирования [8].

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термин «кислотный дренаж» описывает кислые водные растворы, образующиеся при окислении сульфидных минералов рудных и угольных месторождений. Такие *металлоносные* растворы содержат компоненты и микроэлементы рудных и околожильных минералов *горной* породы.

Традиционно процесс окисления пирита (основного сульфида руд и пород) описывается суммарным уравнением [20]

$$FeS_2(\text{пирит}) + 3.75O_2(aq) + 3.5H_2O = Fe(OH)_3(\text{тв}) + 2SO_4^{2-} + 4H^+, \quad (1)$$

согласно которому продуктами окисления являются осадок гидроокиси железа и серная кислота. О сложном механизме реакции (1) свидетельствуют исследования кинетики и участия в нем нескольких видов бактерий. При 25°C формальная константа скорости реакции окисления пирита зависит от концентрации растворенного кислорода и pH раствора $\mathbf{r = 10^{-8.6} x m O_{2(aq)} x m^{-1}_H}$.

Горная порода нейтрализует водный раствор и в настоящее время для измерения потенциала нейтрализации используются лабораторные методы, которые трудоемки и требуют времени. Эти процедуры заключаются в обработке пробы породы соляной кислотой и титровании избытка кислоты щелочью. Описание наиболее интересных и доступных для воспроизводства методов можно найти в [7]. Ниже приведены некоторые из них:

1. EPA (SOBEC) METHOD. Проба породы массой 2 г обрабатывается избытком соляной кислоты с обратным титрованием щелочью до pH 7. Нейтрализующий потенциал **NP** рассчитывают по соотношению масс веществ, участвующих в реакции: потребление x молей HCl соответствует нейтрализации 0,5x молей условного $CaCO_3$. Содержание условного $CaCO_3$ пересчитывается в концентрацию (ppt). Кислотный потенциал определяется по формуле **AP**(ppt) = $S_{\text{сульфидная}}$ (масс%)×31,25. Множитель 31,25 вытекает из баланса масс реакции нейтрализации кислоты, образующейся при окислении пирита. Если результирующий потенциал равный разницы **AP**-**NP**>0, то кислота генерируется, если **AP**-**NP**<0, то кислота не генерируется. Влияние других минералов (сульфидов, сидерита и др.) и бактериологических процессов учитывается уточняющими процедурами, описанными в ниже представленных методиках.

2. BC RESEARCH INC. INITIAL TEST PROCEDURE. Порция породы раздробленной (до минус 60 меш) и воздушно-сухой породы массой 10 г смешивается с 100 мл дистиллированной воды и взбалтывается приблизительно 15 минут до достижения нейтральной pH. Далее материал титруется 1 N серной кислотой до pH 3,5 до тех пор, пока для сохранения pH в течение 4 часов будет необходимо добавить менее 0,1 мл кислоты, так как выше pH 3,5 бактерии Thiobacillus ferrooxidans неактивны.

3. BC RESEARCH INC. CONFORMATION TEST PROCEDURE. Рекомендовано увеличение продолжительности обработки пробы до 3-4 недель, применение серной кислоты нормальности 2-12 N, нагрев до 35°C, использование питательной среды.

4. COASTECH RESEARCH MODIFIED BIOLOGICAL OXIDATION TEST PROCEDURE. Методика аналогичная Research Inc. Conformation Test Procedure улучшена добавкой питательной среды в количестве, зависящем от содержания серы (от <4 до >15 %) и веса пробы.

5. LAPAKKO PROCEDURE FOR DETERMINATION ON NEUTRALIZING POTENTIAL OF METAL MINE WASTE является модификацией BC RESEARCH INC. INITIAL TEST PROCEDURE, заключающейся в дроблении пробы до 325 меш и титровании кислотой до pH 6,0 вместо 3,5.

6. STATIC NET ACID GENERATION (**NAG**) PROCEDURE. Навеска 2,5 г пробы породы, раздробленной до 200 меш, реагирует с 250 мл 15% $H_2O_2$ в 500 мл конической колбе, покрытой часовым стеклом, в хорошо проветриваемом помещении. Проба аккуратно нагревается (без кипения) в течение 2 часов, охлаждается и измеряется pH (NAG pH). Затем долить колбу дистиллированной водой до 250 мл и титровать до pH 4,5 раствором NaOH.

7. THE MODIFIED ACID BASE ACCOUNTING PROCEDURE FOR NEUTRALIZATION POTENCIAL (LAWRENCE). Несколько капель соляной 25% кислоты приливают к превращенной в пудру пробе массой 1-2 г. Далее проба переносится в 250 мл коническую колбу, в которую добавляют 90 мл дистиллированной воды. После добавления 1-2 мл 1N соляной кислоты оценивается интенсивность шипения (нет, слабое, среднее, сильное). В зависимости от результатов предварительного теста добавляется кислота. Через 24 часа проводится обратное титрование 0.5-1.0 N NaOH до pH 8.3. Нейтрализующий потенциал рассчитывается как содержание условного $CaCO_3$ в пробе.

8. PEROXIDE SIDERITE CORRECTION FOR SOBEK METHOD. Если в пробе содержится $FeCO_3$ (сидерит), то нейтрализующий потенциал завышается при использовании метода EPA (SOBEK) (например, при исследовании вскрышных пород угольных месторождений). Чтобы избежать ошибки перед процедурой обратного титрования кислоты щелочью предлагается добавить к исследуемой пробе небольшое количество 30% $H_2O_2$ для окисления $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$. Добавление перекиси после титрования приведет к осаждению гидроокиси железа (щелочная среда).

9. PASTE pH METHOD. Смешивается 20 г воздушно сухой пробы и 20 мл дистиллированной воды и 5 секунд. Ввести электрод в контейнер на 10 минут и записать показания, после их стабилизации.

10. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ РН ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ СУСПЕНЗИИ ПРОБЫ ПОРОДЫ, помещенной в проточный реактор на срок в 20 недель.

Термин кислотный сток и выщелачивание металлов описывает генерацию кислотных сульфат- и металл-содержащих вод в результате окисления сульфидных минералов (главным образом пирита $FeS_2$). Данный процесс может происходить естественным путем в сульфидсодержащих толщах пород, но горнодобывающая деятельность ускоряет их ход, поскольку повышает вероятность обнажения и попадания сульфидных минералов под прямое воздействие воздуха и воды, активно ускоряющих естественные процессы.

В породе может быть несколько сульфидов, тогда уравнение их окисления в общем виде можно записать как

сульфид металла + воздух + вода → мобилизованный металл + соли + кислотность

$$2\ MeS\ (тв) + 3\ O_2\ (г) + 2\ H_2O\ (ж) = 2\ Me^{2+}(aq) + 2\ SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+\ (aq) \qquad (2)$$

Поскольку пирит не является распространенным жильным минералом (минералом вмещающих руды пород) на Удоканском месторождении, кислотообразующий потенциал отвальных пород Удокана низок. Однако, присутствие в месторождении сульфидов меди все же свидетельствует о наличии потенциала выщелачивания металлов как в ходе горных работ, так и после их прекращения. Последнее очень важно ввиду планируемой продолжительности (50 лет) и масштабов горных работ.

## 2. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ОЦЕНКИ КИСЛОТНОГО ДРЕНАЖА

Термодинамическое компьютерное моделирование минерализации дренажных вод опирается на выводы фундаментальной гидрогеохимии [4]. Формирование химического состава природных вод в земной коре определяется гидрогеологическими ситуациями, в которых проявляются сложившиеся физико-химические характеристики изучаемого объекта: (а) количественные отношения между массами взаимодействующих пород и вод (R/W), (б) химический (особенно по летучим элементам Cl,F,S,C) и минеральный состав пород, с которыми кон-

тактирует и взаимодействует вода, (в) термодинамическая открытость (закрытость) гидрогеохимической системы по $CO_2$ и $O_2$, другим газам, (г) температура-давление существования рассматриваемой системы «вода-порода-газы». Петрохимический тип породы влияет на состав водной фазы [2] через скорость растворения минералов породы, особенно минералов-носителей летучих. В реальных гидрогеохимических системах R/W отношения являются функцией пористости пород, скорости движения подземных вод и, в целом, интенсивности и времени водообмена.

Моделирование кислотного дренажа сводится к компьютерному расчету равновесного состояния смеси порций породы (R) известного химического состава и воды (W). Отметим, что отношение (R/W) масс прореагировавших породы и воды описывает связь между минерализацией водного раствора и характером водообмена. Сравнением состава модельного раствора и минерализации реальных вод (от горных ручьев до глубинных вод) удалось [13] составить ориентировочную шкалу связи между R/W, минерализацией воды и водообменом: R/W=0.001-0.01(горные ручьи), R/W=0.01-0.1 (ручьи, реки), R/W=0.1-1 (реки, поверхностные воды), R/W=1-10 (подземные воды), R/W>10 (пассивный водообмен), R/W=100 (застойный водообен). На рис. 1 показана зависимость между R/W и модулем стока. Надеемся в дальнейшем уточнить слабо охарактеризованные участки кривой.

Используя программный комплекс HCh, разработанный Ю.В. Шваровым (кафедра геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова) [18], стало возможным оценить равновесное состояние системы «вода-порода-газы-органическое вещество» (pH, Eh, концентрации и формы существования компонентов в водном растворе, минеральные ассоциации) при заданных температуре, давлении, балансе масс инертных и летучести (парциальном давлении) вполне подвижных компонентов. Такие оценки, не принимающие во внимание кинетику химических реакций, справедливы для систем, в которых параметры существования и баланс масс неизменны на момент рассмотрения.

Необходимость учета скорости природных гидрогеохимических процессов в системах «порода-вода-газ» обусловлена, прежде всего, различием в скорости растворения различных минералов, образующих породу.

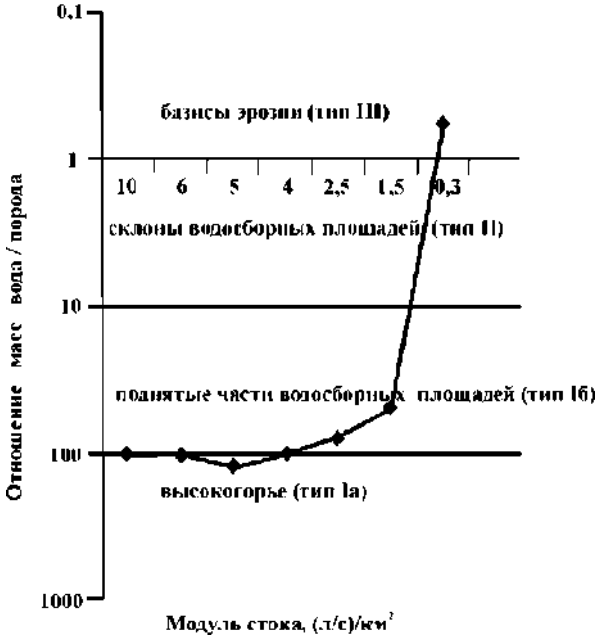



Рис. 1. Зависимость отношения масс R/W взаимодействующих породы (R) и воды (W) от модуля стока [4]. Типы объектов указаны по И.К. Зайцеву.

Ориентировочная оценка влияния этого различия выполнялась нами [4] введением множителя (кси), учитывающего во сколько раз поток вещества растворяющегося минерала меньше, чем поток Cl от хлор-несущих минералов этой же породы.

На примере исследования золоторудного месторождения Аметистовое (Камчатка) показано [12], что в силикатных вмещающих породах, минералы которых имеют относительно низкую скоростью растворения, наиболее благоприятными для развития кислотного дренажа являются участки мелкодробленой рудной породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Пассивный водообмен (высокие R/W) благоприятствует накоплению продуктов окисления сульфидной серы в межзерновом пространстве породы. Активный водообмен (атмосферные осадки, таяние снега) способствует вымыванию продуктов окисления из породы и активному проявлению кислотных стоков. Важно отметить, что при пассивном водообмене в водной фазе накапливаются нормируемые микроэлементы растворяющихся минералов породы, их концентрация тем значительнее, чем выше отношения R/W. Следовательно, реальную опасность кислотного загрязнения природных вод месторождения представляют участки мелкодробленой рудной породы, находящиеся в режиме смены пассивного и активного водообмена. Пассивный водообмен благоприятен накоплению продуктов окисления сульфидной серы. Активный водооб-

мен – вымыванию продуктов окисления из породы и генерации кислотных стоков.

Принципиальное отличие природных термодинамически открытых систем от термодинамически закрытых было показано Д.С. Коржинским. В работах [14, 15] это отличие продемонстрировано для систем «вода-порода-газ». Для термодинамически закрытых систем «вода-алюмосиликаты» характерно образование щелочного водного раствора с восстановительным Eh потенциалом [1, 2, 5, 6, 9, 10, 11, 14, 21].

Переход термодинамически открытой (к атмосферному кислороду) в термодинамически закрытую систему демонстрируют лабораторные опыты Т.П. Беловой [12] с породами золоторудного месторождения Аметистовое (Камчатка). В системе, содержащей алюмосиликатные минералы + пирит, и открытой к атмосфере, в начале опыта происходит повышение pH водной фазы и образование $H_2S$. Редокси-потенциал водного раствор, определенный по соотношению $H_2S/SO_4^{2-}$, равен минус 0.305-0.310V. Произошло изменение свойств водной фазы системы «порода-вода», свидетельствующее о термодинамическом закрытии изучаемой системы по кислороду и, возможно, возникновении иного механизма растворения пирита на этом этапе (растворение пирита с образованием сероводорода и окисление сероводорода растворенным кислородом?).

## 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОГО ДРЕНАЖА

Для использования метода компьютерного моделирования кислотного дренажа необходим силикатный анализ пород на макро и микрокомпоненты. Для оценки концентраций микрокомпнентов можно применить обработку породы смесью сильных кислот (кислотная вытяжка) и деионизированной водой (водная вытяжка). Сравнение концентраций Na, K, Ca, Mg с концентрациями других элементов, образующих алюмосиликатные минералы не подтверждают предположение, что концентрации алюмосиликатных элементов в кислотной вытяжке близки к полному их содержанию в породе. Поэтому макросостав основных литологических типов пород Удоканского месторождения, необходимый для компьютерного термодинамического моделирования взаимодействия воды с породами, был заимствован из работы [17]. К сожалению, в приведенных анализах сумма окислов на 1-4% меньше 100%, что свидетельствует о недоопределении каких-то (рудных?) компонентов породы. Как содержания микроэлементов в горных породах Удокана мы использовали результаты рентгенофазового анализа 10 проб пород, опубликованные компанией [TOMC] (n.$10^{-4}$%]: Ag 0.07, As 35, Ba 820, Cd 0.13, Cr 23, Co 11, Hg 0.083, Mn 0.16, Mo 10, Ni 30, Pb 14, Se 0.05, Sr 130, Zn 32 и средние содержания в земной коре по [19]. Эти микроэлементы вводились в состав породы в форме сульфидных и/или оксидных минералов согласно их преобладающим минеральным формам: сульфиды: Cu, Fe, As, Mo, Cd, Hg, Pb и оксиды: Mn, Cr, Sr, Ba. Содержания Cu, Fe и породообразующих элементов взяты из табл. 1.

Для моделирования были выбраны три литологических типа пород Удокана: окварцованные песчаники, карбонатизированные песчаники и аргиллиты.

Моделирование образования дренажного водного раствора было выполнено с породами состава, указанного в табл. 1, и водой состава $H_2O$, а также состава дождевой воды Сибирского Округа (мг/л): $SO_4^{2-}$ 13.4, $Cl^-$ 2.6, $HCO_3^-$ 7.1, $CO_3^{2-}$ , $Na^+$ 1.7, $K^+$ 1.0, $Ca^{2+}$ 2.6, $Mg^{2+}$ 2.5, pH 6.1 [16].

Ввиду незначительности массы вещества, растворенного в дождевой воде, влияние одной порции воды существенно только при низких R/W (горные ручьи). Однако, при фильтрации водного раствора с поверхности вглубь блока горной породы, происходит возрастание его минерализации. Как следует из уравнения (2) главный фактор, определяющий возникновение и состав дренажных вод – содержание сульфидов в минеральном составе горной породы. Для выявления влияния главного фактора, при моделировании варьировалось содержание пирита (%): 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.2, 1.5, 2,0. Для выявления влияния атмосферного кислорода летучесть кислорода изменялась с шагом 10 порядков: от $lgfO_2$=-70 до $lgfO_2$=-10, имитируя степень раздробленности породы, и следовательно, доступности кислорода.

Таблица 1. Химический состав основных литологических типов пород оруденения месторождения Удокан

| Породы | Содержание, масс.% | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $CO_2$ | Cu | S |
| Кварцитовидные песчаники | 68.86 | 0.53 | 11.60 | 1.76 | 3.12 | 0.88 | 2.12 | 2.93 | 2.88 | 0.78 | 2.09 | 0.54 |
| Известковистые песчаники | 58.48 | 0.45 | 8.84 | 0.99 | 2.76 | 0.93 | 10.41 | 2.29 | 2.26 | 6.30 | 2.31 | 0.96 |
| Аргиллиты, алевролиты, алевропесчаники | 59.56 | 0.68 | 16.60 | 4.35 | 2.83 | 2.00 | 1.18 | 1.88 | 1.88 | 5.57 | 0.24 | 1.23 |

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет взаимодействия воды с породой проводился для каждого литологического типа пород при следующих параметрах: температура 5°С и R/W=0.0001-100. Изменение отношения R/W происходило согласно формуле $R/W=100\times1.2^{(i-75)}$, где i-шаг моделирования.

Рассмотрение результатов моделирования, позволяет сделать следующие выводы:

1. Состав дренажного водного раствора слабо зависит от литологического типа породы (рис. 2, 3, 4), но существенно от содержания пирита в породе.

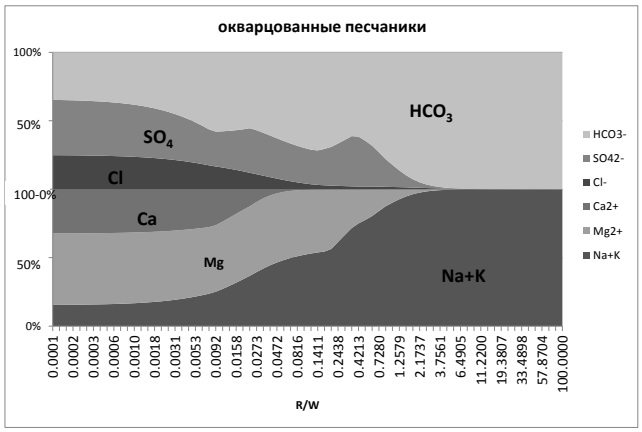



Рис. 2. Гидрохимический тип дренажных вод окварцованных песчаников с содержанием пирита 0,5 %.

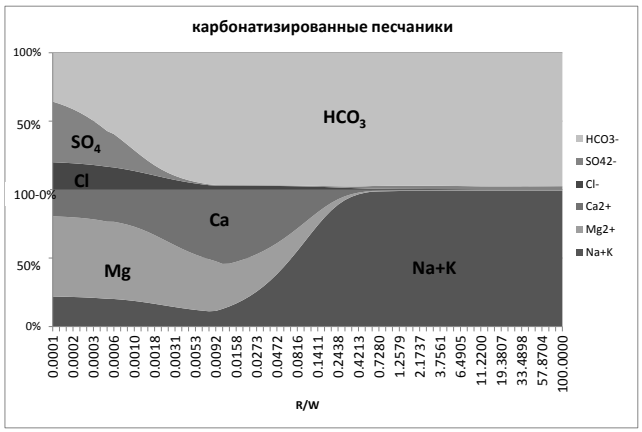



Рис. 3. Гидрохимический тип дренажных вод карбонатизированных песчаников с содержанием пирита 0,5 %.

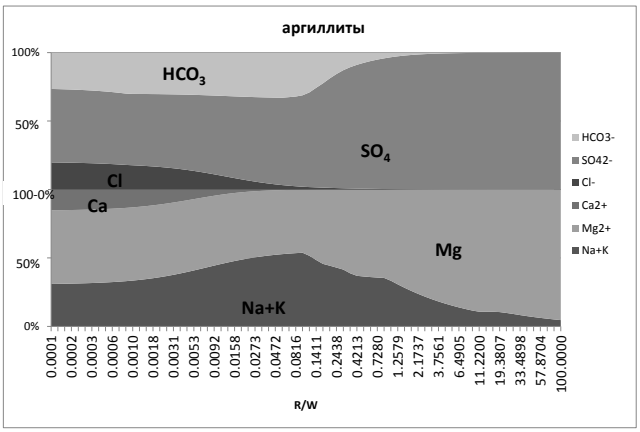



Рис. 4. Гидрохимический тип дренажных вод аргиллитов с содержанием пирита 0,5 %.

2. Высокое содержание сульфидной серы в составе породы (рис. 5) способствует образованию более кислого дренажного раствора с более высокой концентрации $SO_4$, ионной силы (минерализацией). Последнее характерно для пород, обогащенных рудными сульфидами.

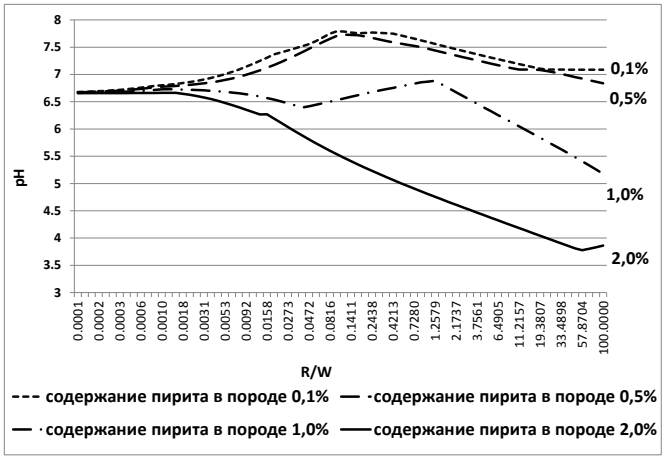



Рис. 5. Зависимость pH дренажного раствора от процентного содержания пирита в породе (на примере аргиллитов) на фоне R/W при lg f $CO_2$=-10.

3. Зависимость pH от величины R/W повторяется для всех литологических типов породы: pH увеличивается, оставаясь слабо щелочной, проходит через максимум и снижается до уме-

ренно кислой; чем больше содержание пирита в породе, тем резче проявляется максимум.

4. Величина pH и содержание сульфатной серы в составе дренажного раствора зависит от степени открытости породы к атмосфере, выражаемой в парциальной летучести $O_2$, принятой при моделировании; эффект проявляется существенно при lgf $O_2$>-20.

Таблица 2. Ионная сила (I), pH, Eh и содержание $SO_4^{2-}$ в дренажном растворе при разных lg$P_{O_2}$

| R/W | 0.17 | | | |
|---|---|---|---|---|
| lg$P_{O_2}$ | I | pH | Eh (V) | $SO_4^{2-}$, мг/л |
| -70 | 0.008 | 7.089 | -0.111 | 201.2 |
| -60 | 0.008 | 7.084 | 0.027 | 201.8 |
| -50 | 0.008 | 7.083 | 0.165 | 201.8 |
| -40 | 0.008 | 7.083 | 0.303 | 201.8 |
| -30 | 0.008 | 7.083 | 0.441 | 201.8 |
| -20 | 0.008 | 6.52 | 0.61 | 202.2 |
| -10 | 0.008 | 4.168 | 0.878 | 201.1 |
| R/W | 1.05 | | | |
| -70 | 0.035 | 6.792 | -0.095 | 909.4 |
| -60 | 0.035 | 6.787 | 0.043 | 916.25 |
| -50 | 0.035 | 6.786 | 0.182 | 916.1 |
| -40 | 0.035 | 6.787 | 0.319 | 915.9 |
| -30 | 0.035 | 6.787 | 0.457 | 915.9 |
| -20 | 0.035 | 6.203 | 0.628 | 916.3 |
| -10 | 0.035 | 3.838 | 0.896 | 905.52 |
| R/W | 6.49 | | | |
| -70 | 0.186 | 6.489 | -0.078 | 4701.86 |
| -60 | 0.187 | 6.485 | 0.06 | 4745.02 |
| -50 | 0.188 | 6.484 | 0.198 | 4743.38 |
| -40 | 0.188 | 6.484 | 0.336 | 4742.25 |
| -30 | 0.188 | 6.484 | 0.474 | 4742.31 |
| -20 | 0.186 | 5.927 | 0.643 | 4776.99 |
| -10 | 0.181 | 3.567 | 0.911 | 4666.88 |

5. Увеличение R/W, т.е. снижение водообмена (вследствие уменьшения раздробленности пород) с одной стороны, способствуют снижению кислотности дренажного раствора, но с другой стороны, по мере увеличения pH процесс нейтрализации кислоты минеральным веществом затухает. В результате наблюдается максимум pH и рост минерализации дренажного раствора.

6. При концентрации сульфидной серы менее 0.5% влияние ее концентрации почти полностью нивелируется (рис. 5) другими факторами, одним из которых может быть изменение состава равновесной минеральной ассоциации (повелит, мусковит, клинохлор, церуссит, стильбит, тенорит, витерит).

*Авторы признательны О.Л. Гаськовой (Институт минералогии им.В.С.Соболева СО РАН) и сотрудникам фирмы ШАНЭКО за привлечение нашего внимания к поставленной проблеме, помощь в поисках литературы и активное обсуждение результатов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барсуков Викт. Л., Рыженко Б.Н. Температурная эволюция поровых растворов, равновесных с породами разной основности // Геология рудных месторождений. – Т. 43. №3. 2001. – С. 208-226.

2. Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Влияние кислотно-основных свойств горных пород на состав равновесного водного раствора // Геохимия. № 5. 1984. – С. 705-713.

3. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. – М.: Изд-во МГУ. 1992. – 256 с.

4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука; 2-е издание. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз. 2012. – 672 с.

5. Лаверов Н.П., Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л. Редокси-потенциал гидротермальных систем в породах гранитоидного состава // Докл. РАН. Т. 349. № 2. 1996. – С. 243-248.

6. Лаверов Н.П., Рыженко Б.Н., Барсуков Викт. Л. Некоторые особенности буферных редокси-реакций в системах порода-вода // Докл. РАН, Т. 349. № 3. 1996. – С. 381-384.

7. Лиманцева О.А., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Прогноз влияния кислотного дренажа на изменение гидрогеохимической обстановки в районах сульфидсодержащих месторождений // Геохимия. №10. 2015. – С. 945-960.

8. Мироненко М.В., Золотов М.Ю. Равновесно-кинетическая модель взаимодействий вода-порода // Геохимия, №1, 2012. – С. 3-9.

9. Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем вода/порода. 1. Система гранитоиды/вода // Геохимия. № 5. 1996. – С. 436-454.

10. Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем вода/порода. 2. Система основные породы/вода // Геохимия. № 12. 1997. – С. 1227-1254.

11. Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем вода-порода. 3. Система пироксенит/вода и дунит/вода // Геохимия. № 6. 2000. – С. 618-643.

12. Рыженко Б.Н., Белова Т.П., Рябенко А.Е., Черкасова Е.В. Оценка кислотного дренажа на рудных месторождениях // Геоэкология. №5. 2015. – С. 415-42.

13. Рыженко Б.Н., Крайнов С. Р. О влиянии соотношения реагирующих масс породы и воды на формирование химического состава природных водных растворов в системах открытых по $CO_2$ // Геохимия. № 9. 2000. – С. 803-815.

14. Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Барсуков Викт. Л., Шваров Ю.В. Флюиды земной коры. Химические свой-

ства (состав, pH, Eh) и определяющие их факторы // Петрология. – Т. 8. № 6. 2000. – С. 618-630.

15. Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В. Гидрогеохимические процессы в закрытых и открытых системах «вода-порода» // Петрология. – Т. 19. №1. 2011. – С. 75-82.

16. Семенец Е.С., Свистов П.Ф., Талаш А.С. Химический состав атмосферных осадков российского Заполярья // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – Т.328. №3. 2017. – С. 27-36.

17. Чечеткин В.С., Володин Р.Н.. Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И., Быков Ю.В., Маркевич Г.Е. Месторождения Забайкалья. – М.: Геоинформмарк.1975. – Т.1. Кн.1. – С. 10-19.

18. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования динамических геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. №8. 2008. – С. 890-897.

19. Ярошевский А.А. Распространенность химических элементов в земной коре // Геохимия. №1. 2006. – С. 54-62

20. Appelo C.A.J., Postma D. Geochemistry, Groundwater and Polution. BALKEMA. 2005

21. Ryzhenko B.N., Barsukov Vict.L. Comparative Characteristics of Fluids in Equilibrium with Various Rocks at temperatures of 2-800°C and Pressures of 1-5000 bar // Geochem. Intern. 2000. (Suppl 2). – P. S143-S164.

## THERMODYNAMIC SIMULATION OF WATER-ROCK-GAS SYSTEM FOR PREDICTION OF CHEMICAL COMPOSITION DRAINAGE SOLUTION OF UDOKAM COPPER ORE DEPOSIT

**Ryzhenko B.N., Limantseva O.A.**
*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow,*

ABSTRACT: Thermodynamic (equilibrium) technique of water-rock-gas system simulation is used for modeling the chemical composition of drainage solution formed on ore deposits. For Udokan copper deposit it is shown the dependence of the drainage water composition on the water exchange.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-79-83

# МОБИЛИЗАЦИЯ, РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАССЕЯНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ХОДЖИ-ОБИ-ГАРМ, ТАДЖИКИСТАН)

**Харитонова Н.А.[1, 2], Челноков Г.А.[2], Брагин И.В.[2], Демонова А.Ю.[1], Корзун А.В.[1], Фунникова В.В.[1],**
*[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: tchenat@mail.ru, E-mail: danna1985@yandex.ru , E-mail: a_korzun@mail.ru, E-mail: funikova@mail.ru*
*[2]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: geowater@mail.ru, E-mail: bragin_ivan@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе приводятся данные по распределению и фракционированию рассеяных (Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U) и граппы редкоземельных элементов (вместе с иттрием) в термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система). Проведены оценки интенсивности водной миграции этих элементов, оценен уровень концентрирования и расчитаны формы их миграции.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Азотные термальные воды привлекают пристальное внимание исследователей со всего мира в течение уже более века, не ослабевает оно и сейчас. Одной из наиболее актуальных проблем для исследования остаются изучение микрокомпонентного состава данных вод. На территории Памиро-Алайской горной системы сосредоточено огромное количество термальных источников (более 125), на базе многих (Ходжи-Оби-Гарм, Гармчашма, Шамбары и др.) созданы санатории.

Ходжа-Оби-Гарм – является одним из наиболее крупных и широкоизвестных бальнеоклиматических курортов Таджикистана. По химическому составу термальные воды данного месторождения относятся к маломинерализованным (до 450 мг/л) хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным натриево-кремнистым водам [5]. Исследование этих вод начато в середине XX века [2, 3], однако микрокомпонентных состав вод до сих пор изучен плохо. Основной целью данной работы является детальное исследование распределения в термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм рассеяных и редкоземельных элементов, а также выявления источников их поступления, механизмов и факторов мобилизации и фракционирования.

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В геологическом строении исследуемого района принимают участие, главным образом, интрузивные породы, представленные гранитами, гранодиоритами, гранит-порфирами среднего и нижнего карбона. Интрузии перекрыты чехлом четвертичных аллювиально-пролювиальных отложений. Водовмещающие породы представлены щелочнополевошпатовыми гранитами, плагиогранитами и гранодиоритами.

Гидрогеологические условия месторождения чрезвычайно сложные, по условиям залегания и циркуляции термальные воды являются трещинно-жильными водами тесно связанными с зоной дробления гранитов.

Основными породообразующими минералами являются кварц, калиевый полевой шпат и плагиоклазы. Среди акцессорных минералов часто встречаются циркон, апатит, карбонаты редкоземельных элементов.

В скважинах, осуществляющих отбор минеральных вод месторождения, были обнаружены друзы новообразованных минеральных фаз. Детальное исследование позволило диагностировать кварц и две генерации карбоната.

Лабораторные анализы выполнялись с использованием широко круга аналитических методов: были проведены как рутинные (петрографическое и минералогическое описание) так и более высокоточные (РФА, ИСП-АЭС, ИСП-МС, сканирующая и микрозондовая спектрометрия) исследования. Содержания рассеяных и редкоземельных элементов анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектроскопии (ICP-MS, Agilent 7500c) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Точность определения РЗЭ составляла не менее 5% RSD.

Для количественной оценки интенсивности водной миграции химических элементов был использован коэффициент водной миграции ($K_{вм}$), который определялся по формуле [5]:

$$K_{вм} \quad \frac{*100}{M*n_x}$$

где, $m_x$ – содержание элемента в воде, M – минерализация воды, $n_x$ – содержание элемента в водовмещающей породе.

Уровень накопления (концентрирования) элементов в воде был оценен с использованием коэффициент распределения ($К_р$).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К группе редких элементов которая влючает рассеяные, редкоземельные и благородные элементы, как правило, относятся относительно малораспространенные элементы, с кларками преимущественно <0.01% по массе.

В группе редких элементов изучены Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U, редкоземельные элементы (14 элементов от La до Lu) и Y. Концентрации этих элементов приведены в таблице.

По среднему содержанию в термальных водах редкие элементы образуют последовательность: Rb>>>Ga>>$РЗЭ_{общ.}$> U>Sc>Cd>Th. В водовмещающих породах последовательность иная: $РЗЭ_{общ.}$>Rb>Th>Y>Sc>Ga>U>>Cd (рис. 1). Новообразованная фаза обогащена Sc, $РЗЭ_{общ.}$, Rb и U. Все остальные элементы находятся в значительно меньших концентрациях.

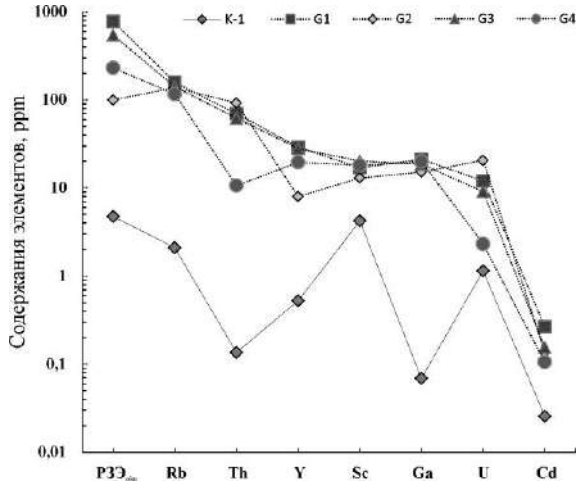



Рис. 1. Содержание исследуемых компонентов в породах месторождения Ходжи-Оби-Гарм.

Повышенное содержание Rb характерно практически для всех гидротерм в мире. Генезис его дискуссионен: большинство исследователей считают, что Rb поступает в воду в результате вышелачивания водовмещающих пород обогащенных этим элементом [4, 8]. Однако, точка зрения высказанная Г.И. Арсановой [1] также представляется весьма логичной. В скальных породах месторождения Rb в основном входит в состав слюд (рубидивый лепидолит, флогопит) и калиевых полевых шпатов являющихся основным породообразующим минералом (до 95 %). Во вторичной фазе Rb концентрируется незначительно и его содержания не превышают 2,1 г/т. Рассчитанный $К_{вм}$ для элемента составляет $3,5 \div 4,8*10^3$, т.е. в данных условиях Rb является сильным мигрантом и способен активно выщелачиваться из водовмещающей толщи. В то же время степень накопления Rb в водах низкая, так как $К_р$ имеет показатель 0,001.

Содержание Ga в водах находится в диапазоне значений $6,2 \div 7,2$ мкг/л. В водовмещающих толщах концентрация элемента в целом соотвествует его кларковому значению и сосставляет 15-21 г/т. Основными минералами-концентраторами Ga являются основные породо-образующие минералы (слюды и полевые шпаты). Во вторичной фазе количество Ga низкое (0,07 г/т). $К_{вм}$ галлия (0,12) показывает что в данных условиях является очень слабым мигрантом и очень плохо накапливается в азотных термальных водах месторождения ($К_р$ около $4*10^{-3}$).

Общее количество РЗЭ в водах невелико и составляет всего 0,36-0,41 ppb, что в целом характерно для термальных вод с щелочностью в районе $8,98 \div 9,18$ [8]. Наблюдается весьма значительное обогащение легкими РЗЭ (до 84%), в целом последовательность в ряду легкие РЗЭ (Lu – Sm), средние (Eu – Dy), тяжелые (Ho – Lu) и Y выглядит как ЛРЗЭ>>>Y>СРЗЭ>ТРЗЭ.

Скальные породы содержат высокие концентрации РЗЭ $100 \div 780$ г/т, в то время как новообразованная фаза обеднена ими (до 4 г/т). Для пород характерно превалирование ЛРЗЭ ($88 \div 93$%) над СРЗЭ ($5 \div 10$%) и ТРЗЭ ($1 \div 2$%). Интрузивные породы обогащены иттрием (до 29 г/т), а карбонатная фаза концентрирует малое количество Y.

Микрозондовый анализ позволил выявить большое разнообразие вторичных минеральных фаз, концентрирующих РЗЭ и иттрий: фторкарбонаты (La – до 11%, Ce – до 25%, Pr – до 3% и Nd – до 9%), (Yt, Ce, Nd) – монациты ( Yt – до 29,7 мас.%, Ce до 1,6 мас.% и Nd до 1,02 мас.%), силикатные фазы (Ce до 1,9 мас.% и Nd до 0,72 мас.%), цирконы (Yt – до 4,8 мас.%).

Нормализованные по отношению к хондриту тренды распределения РЗЭ и Y достаточно пологие и проявляют незначительное понижение по направлению от ЛРЗЭ в сторону ТРЗЭ (рис. 2). На спектрах низкоминерализованных азотных вод отчетливо проявляется отрицательная аномалия Eu. Подобная аномалия характерна для вторичной карбонатной фазы и образцов скальных пород (G2, G4). В образцах G1 и G3 фиксируется отчетливая положитель-

ная аномалия по европию. Природа этой аномалии не ясна – возможно, она проявляется при обеднении образцов соседними от Eu элементами: Sm и Gd (табл. 1), а не при наличии в породе Eu-концентрирующего минерала, как мы считали ранее [7].

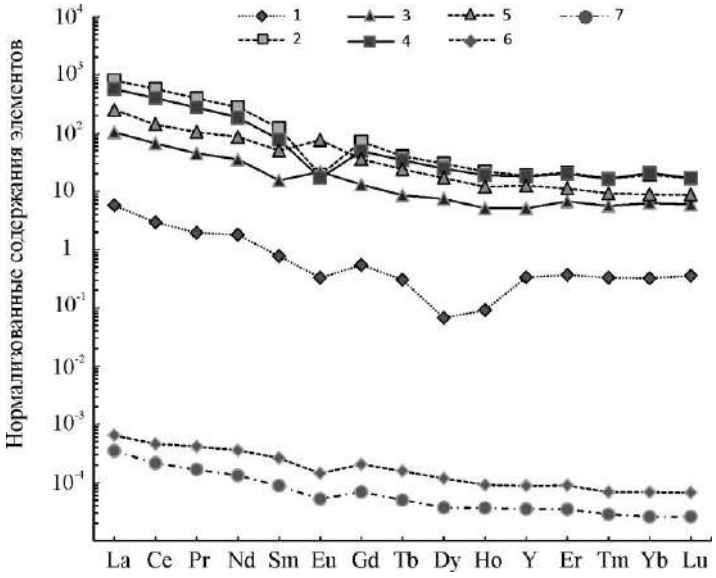



Рис. 2. Нормализованные по отношению к хондриту тренды распределения РЗЭ и иттрия в водовмещающих породах, вторичной фазе и термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм. *1 – K1, 2- G1; 3- G2; 4 - G3; 5- G4; 7 и 8 – азотные термальные воды из скв. 7 и 16, соотвественно. Номера проб соотвествуют пробам в таблице.*

Таблица. Содержание редких элементов в водовмещающих породах, вторичной фазе и термальных водах курорта Ходжи-Оби-Гарм

| Компонент | Вторичная фаза | Водовмещающая толща | | | | Термальные воды | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K-1 | G1 | G2 | G3 | G4 | скв.7 | скв.16 |
| | г/т | | | | | мкг/л | |
| Sc | 4,216 | 16,93 | 12,97 | 20,20 | 18,03 | 0,0891 | 0,0732 |
| Ga | 0,069 | 21,13 | 15,14 | 18,57 | 19,86 | 7,2142 | 6,1792 |
| Rb | 2,099 | 158,80 | 137,00 | 141,00 | 116,30 | 122,60 | 113,79 |
| Cd | 0,026 | 0,27 | 0,14 | 0,15 | 0,11 | 0,0470 | 0,0324 |
| Th | 0,136 | 69,60 | 92,49 | 61,83 | 10,60 | 0,0150 | 0,0176 |
| U | 1,150 | 12,02 | 20,57 | 9,09 | 2,31 | 0,1270 | 0,0641 |
| La | 1,405 | 196,10 | 25,37 | 139,20 | 60,87 | 0,0854 | 0,0900 |
| Ce | 1,864 | 363,50 | 42,53 | 253,00 | 90,05 | 0,1375 | 0,1565 |
| Pr | 0,187 | 37,77 | 4,30 | 26,25 | 10,08 | 0,0161 | 0,0207 |
| Nd | 0,854 | 130,80 | 16,78 | 87,71 | 40,79 | 0,0631 | 0,0793 |
| Sm | 0,119 | 18,96 | 2,37 | 11,96 | 7,73 | 0,0136 | 0,0150 |
| Eu | 0,019 | 1,11 | 1,25 | 0,98 | 4,41 | 0,0030 | 0,0035 |
| Gd | 0,111 | 14,64 | 2,65 | 10,03 | 7,28 | 0,0141 | 0,0165 |
| Tb | 0,011 | 1,49 | 0,31 | 1,27 | 0,88 | 0,0019 | 0,0023 |
| Dy | 0,017 | 7,62 | 1,88 | 6,27 | 4,32 | 0,0094 | 0,0118 |
| Ho | 0,005 | 1,24 | 0,29 | 1,08 | 0,68 | 0,0021 | 0,0023 |
| Y | 0,526 | 29,19 | 7,98 | 28,12 | 19,53 | 0,0552 | 0,0641 |
| Er | 0,061 | 3,47 | 1,11 | 3,31 | 1,86 | 0,0058 | 0,0059 |
| Tm | 0,009 | 0,43 | 0,15 | 0,42 | 0,24 | 0,0007 | 0,0008 |
| Yb | 0,053 | 3,18 | 1,04 | 3,42 | 1,46 | 0,0043 | 0,0049 |
| Lu | 0,009 | 0,42 | 0,15 | 0,42 | 0,22 | 0,0006 | 0,0008 |

K-1 – новообразованный карбонат, G1 – щелочнополевошпатовые гранит; G2 - плагиогранит; олевошпатовые гранит; G4 - гранодиорит.

При нормировке на водовмещающие толщи (рис. 3) форма спекторов меняется – они становятся более пологими, в то же время знак аномалии по европию сохраняется. С нашей точки зрения, профили распределения РЗЭ и Y по отношению к образцам G2 и G4 свидетельствуют о преимущественном поступлении элементов из водовмещающих толщ, сложенными этими породами.

Расчет $K_{вм}$ для этой группы элементов показывает, что практически все элементы за исключением четырех (Ce, La, Nd, Y) являются очень слабыми мигрантами с $K_{вм} < 0.1$. Средняя интенсивность водной миграции характерна для La, Nd и Y. $K_{вм}$ церия лежит в диапазоне значений $1.4 \div 8.7$ и свидетельствует о сильной водной миграции элемента. Коэффициент распределения для всех элементов очень низкий $1\text{-}7*10^{-6}$, максимальный $K_p$ фиксируется у Ho и Y.

Содержания U в водах месторождения низкие и варьируют в области $0{,}06 \div 0{,}13$ мкг/л. Основным минералом содержащим диагностируемое количество элемента является циркон (до 6,7 мас.%). Установлено, что при высокой щелочности исследуемых термальных вод уран мигрирует, главным образом, в виде гидроксиуранилов и карбонат-уранилов. Новообразованная вторичная фаза содержит U в незначительных количествах (до 1,2 г/т). Коэффициент водной миграции урана (≈ 0,7) показывает, что элемент является средним водным мигрантом в данной геохимической обстановке. Коэффицент распределения U низкий (около $1*10^{-5}$), однако он выше чем у РЗЭ, Th и Sc.

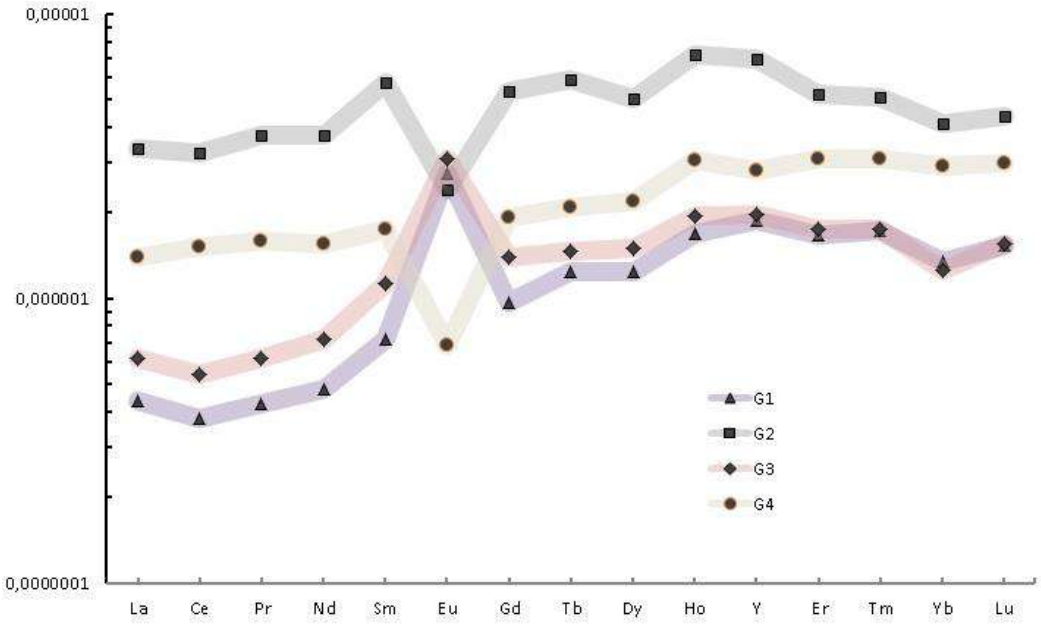



Рис. 3. Нормализованные по отношению к водовмещающим породам тренды распределения РЗЭ и иттрия в термальных водах месторождения. *Индексы пород соответствуют индексам в таблице 1.*

Концентрации Th в водах варьируют слабо и в среднем составляют 0,016 ppb. Столь низкие значения Th в воде, несмотря на высокие концентрации элемента (до 92 г/т) в водовмещающих породах, обусловлены физико-химическими свойствами элемента. Как известно, Th является одним из наименее подвижных в процессе выщелачивания элементом [6], для примера растворимость в воде $U^{6+}$ в воде на три порядка выше чем $Th^{4+}$. Основным минералом концентратором тория является тория (до 47 мас.% Th), значительные количества элемента также диагностированы в в цирконах (до 7 мас.%) и монацитах (до 1,6 мас.%). $K_{вм}$ для тория почти в два раза ниже чем для урана. Содержание Th в водах достаточно хорошо коррелируется с ТРЗЭ, возможно водная миграция элементов происходит совместно.

Среднее содержание скандия в скальных породах месторождения более чем в три раза превышает кларк элемента в земной коре и составляет 17 г/т. Основной минеральной формой концентрирующей элемент является циркон (Sc до 0,6 мас.%). Концентрации Sc в карбонатах значительно ниже и не превышают 4,5 г/т. В водах уровень элемента очень низкий и составляет $0{,}07 \div 0{,}09$ мкг/л, что характерно для столь щелочных вод. $K_{вм}$ скандия низкий $(0{,}3 \div 0{,}5)$, соотвественно интенсивность водной миграции

элемента очень слабая. Коэффициент распределения низкий, менее $1*10^{-5}$.

Уровень концентрации кадмия в скальных породах месторождения примерно равен кларку элемента в земной коре. Содержания Cd в карбонатной фазе на порядок ниже (около 0,03 мкг/л), а в термальных водах еще на три порядка ниже ($C_{ср}$ ≈0,03 мкг/л). Кадмий имеет очень слабую интенсивность водной миграции, $K_{вм}$ находится в интервале значений 0,001÷0,003.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что редкие элементы в скальных породах месторождения образуют в соотвествии с их содержанием следующую последовательность: $РЗЭ_{общ.}$>Rb>Th> Y>Sc>Ga>U>>Cd, в то время как образовавшаяся в скважинах вторичная фаза Sc, $РЗЭ_{общ.}$, Rb и U. Термальные воды месторождения в значительной мере обогащены Rb, который имеет наибольший среди редких элементов коэффициент водной миграции. Далее следуют Ga и $РЗЭ_{общ.}$, остальные элементы присутсвуют в следовых количествах. Несмотря на значительное обогащение водовмещающих толщ РЗЭ и Y, концентрации этих элементов в воде низкие и регулируются pH раствора. Для всех изученных образцов характерно значительное превалирование легких РЗЭ над средними и тяжелыми РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00445.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсанова Г.И. Происхождение термальных вод вулканических областей // Вулканология и сейсмология. 2014. – №6. – С. 44-58.

2. Баратов Р.Б. Геология и петрография района термальных источников Ходжа-Оби-Гарм. Отчет Ходжа-Оби-Гармской геологической партии по работам 1946 г. Душанбе, 1946.

3. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М., Геоминвод, 1968. – 120 с.

4. Демонова А.Ю., Харитонова Н.А., Корзун А.В., Сардоров А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн. Моск.ун-та. Сер.4. Геология. 2017. – № 5. – С. 77- 84.

5. Перельман, А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А.И. Перельман. – М.:Недра, 1972.

6. Савенко, В.С. О соотношении биогенной и терригенной взвеси в океане / В.С. Савенко // Доклады Акад. наук. – 1999. – № 7. – С. 985-997.

7. Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии (происхождение и эволюция). Автореферат дис. ...доктора геолого-минераогических наук / Нац. Исслед. Том. Политехн. Ун-т. – Томск, 2013.

8. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонова Н.А., Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Нуждаев И.А. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеанская геология. – 2016, Т.35. – № 6. – С. 102-119.

## MOBILIZATION, PREVALENCE AND FRACTIONATION OF TRACE AND RARE-EARTH ELEMENTS IN THERMAL WATERS (KHODZHI-OBI-GARM SPA, TAJIKISTAN)

**Kharitonova N.A.[1, 2], Chelnokov G.A.[1], Bragin I.V.[1], Demonova A.J.[2], Korzun, A.V.[2], Funnikova V.V.[2]**

*[1] Far East Geological Institute of the far East branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, E-mail: tchenat@mail.ru*

*[2] Lomonosov Moscow state University, Moscow, Russia, E-mail: tchenat@mail.ru*

ABSTRACT. The data on the distribution and fractionation of trace (Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U) and rare-earth elements (together with yttrium) in the thermal waters of the Khoji-Obi-Garm spa (Pamir-Alai mountain system) are presented. The estimation of their ability to be leached from host rocks and accumulated in water phase and secondary minerals was carried out as well. Also, the distribution coefficient for these elements was calculated.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-84-86

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ МАГНЕТИТ-ХЛОРИТ-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД (КАРАБАШСКИЙ МАССИВ, Ю. УРАЛ)

**Чудненко К.В.[1], Мурзин В.В.[2], Пальянова Г.А.[3]**
[1]*Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail:chud@igc.irk.ru*
[2]*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, E-mail: murzin@igg.uran.ru*
[3]*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: palyan@igm.nsc.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты термодинамического моделирования условий формирования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород и хлоритолитов. Для расчетов использована модель резервуарной динамики, реализованная в программном комплексе «Selektor-C». Образование этой ассоциации пород происходит из флюида, сгенерированного при взаимодействии глубинной воды с ультраосновными и основными породами в нижней коре (700°С, 10 кбар). Магнетит-хлорит-карбонатная порода образуется при разгрузке флюида при более низких P-T условиях в верхней коре (500°С, 3 кбар). Хлоритолит образуется при дальнейшем взаимодействии флюида с серпентинитом при снижении P и T до 300°С и 1 кбар.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнетит-хлорит-карбонатные породы Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал) несут золото-редкометально-редкоземельную минерализацию [3, 4]. Эти породы локализованы в хлоритолитах зон рассланцевания в антигоритовых серпентинитах. Протяженность зон рассланцованных серпентинитов достигает несколько сотен метров, а мощность – 1-2 метра. Линзообразные тела существенно карбонатного состава имеют самые различные размеры – от первых сантиметров до первых метров. Существует несколько точек зрения на генезис магнетит-хлорит-карбонатных пород. Одни исследователи относят их к карбонатитам [5]. Основанием для данного заключения служат факты наличия индукционных поверхностей совместного роста всех основных минералов в породе, повышенного содержания редкоземельных элементов и присутствия в массиве тел щелочных кварцрибекитовых пород. Предлагается также модель, в которой сначала внедренные в зону серпентинового меланжа известняки (или мрамора) под действием "водной составляющей гипербазитов", а позднее на доломитовые породы накладывается "вторичная" рудная минерализация, в том числе золото [2].

Цель данной работы – разработать физико-химическую модель образования золото-редкометально-редкоземельной минерализации магнетит-хлорит-карбонатных пород, используя результаты термобарогеохимических исследований, изотопных данных об источниках флюидах и рудного вещества, и базируясь на существующие и новые гипотезы генезиса магнетит-хлорит-карбонатных и других генетически связанных с ними пород.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для расчетов использована модель резервуарной динамики (reactive transport), реализованная в программном комплексе «Selektor-C» [6]. Моделирование проводилось для системы Na–K–Mg–Ca–Al–Si–Ti–Fe–Cl–C–H–O при стартовых T и P, характеризующих условия нижней коры - 700°С, 10 кбар. Дальнейшая эволюция раствора при последовательном его перетекании через систему резервуаров до полной разгрузки происходит при снижении T до 300°С и P до 1 кбар.

В модель заложена 4-х резервуарная схема расчетов (рис. 1). В 1 резервуаре при 700°С, 10 кбар 1 кг исходного раствора реагирует со 100 г. породы в пропорции 80% гарцбургита + 20% габбро, обогащаясь компонентами этих пород. В последующих резервуарах имитируется зона разгрузки в результате перемещения флюида в верхние горизонты (T = 450 °С и P = 3 кбар) при различных сценариях: во 2 резервуаре предполагается взаимодействие раствора с серпентинитом (100 г), в 3-м – с известняком (5 г) и серпентинитом (0.5 г). В последнем резервуаре раствор реагирует с серпентинитом (100 г) при понижении T и P до 300 °С, 1 кбар.

Количество порций раствора в расчетах от 1 до 50. Модельный состав исходного глубинного флюида: хлоридно-натровый слабо углекислотный раствор с небольшим количеством водорода. Рудные компоненты во флюиде задаются согласно данным Н.А. Григорьева по содержанию Cu, Ag, Au, Hg в ультрабазитах (г/т): 7, 0.14, 0.006, 0.002 [1].

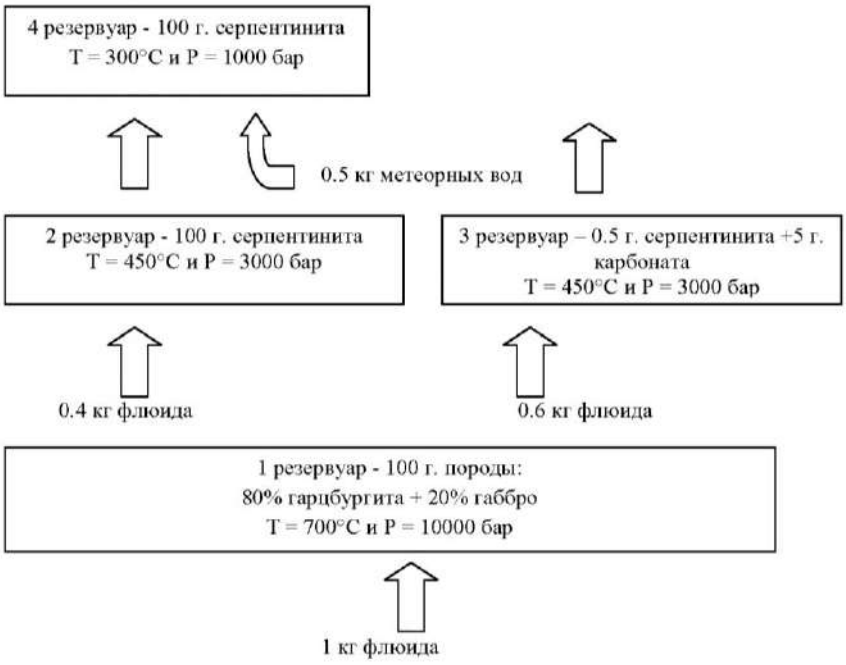



Рис. 1. Схема 4-х резервуарной модели.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Слабокислотный флюид по мере взаимодействия с породами 2 и 3 резервуаров увеличивает минерализацию до 100 г/л, становясь слабощелочным (pH = 7.5), а затем, после разбавления метеорной водой, стабилизируется на уровне 50 г/л и pH = 7.4.

Формы переноса золота в модельном гидротермальном растворе показаны на рис. 2.

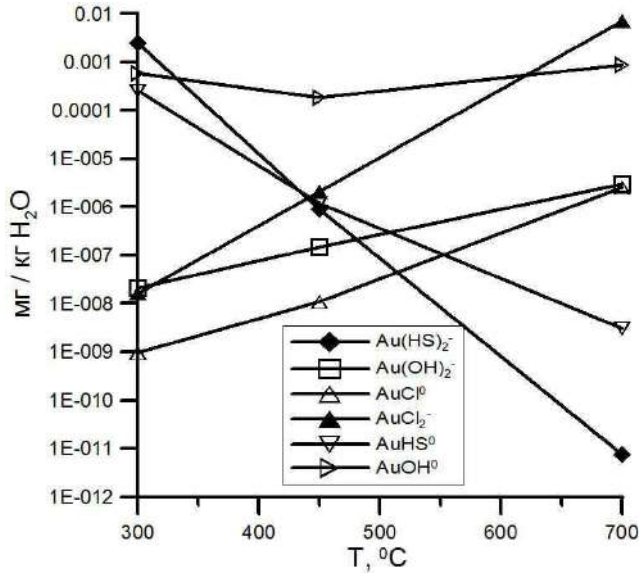



Рис. 2. Моляльность Au во флюиде.

Хлоридно-натровый глубинный флюид определяет преобладание хлоридных комплексов Au в 1-3 резервуарах. Существенное значение имеют также гидрооксидный комплекс $AuOH^0$. Только снижение температуры до 300 °C и разбавление флюида за счет поступления метеорных вод (4 резервуар) являются причиной возрастания роли сульфидных комплексов золота в гидротермальном растворе.

Минеральные составы резервуаров модели видоизменяются в процессе воздействия флюида. Первый резервуар отвечает породам нижней коры и имеет стабильный набор минералов, основными из которых являются оливин, гранат, магнетит, хлорит. Второй резервуар, имитирующий толщу серпентинитов, через которую просачивается глубинный флюид, в качестве сопутствующих минералов включает магнетит (менее 10%) и карбонат (менее 3%), а также на разных стадиях процесса пироксен, тальк и тремолит. Через 3-й резервуар флюид идет в проточном режиме, взаимодействуя с малым количеством породы, что можно интерпретировать как разгрузку флюида в открытой трещине с взаимодействием с ее стенками. Здесь происходит формирование магнетит-хлорит-карбонатовой породы (рис. 3). В 4-м резервуаре минералообразование идет в закрытой системе, где по изначально заданному серпентиниту образуется хлоритолит, состоящий из хлорита (до 90%) и небольших количеств талька и карбонатов. В качестве акцессорных минералов во всех резервуарах отмечены ильменит и гидроксиапатит. Кроме того, в 4-м резервуаре образуется халькопирит.

Золото в виде твердого раствора Au-Ag-Cu образуется на всех этапах взаимодействия порода-вода при формировании магнетит-хлорит-карбонатовой породы (3 резервуар). Состав твердого раствора Au-Ag-Cu включает до 70 мас. % Au, 30 мас. % Ag и 2 мас. % Cu.

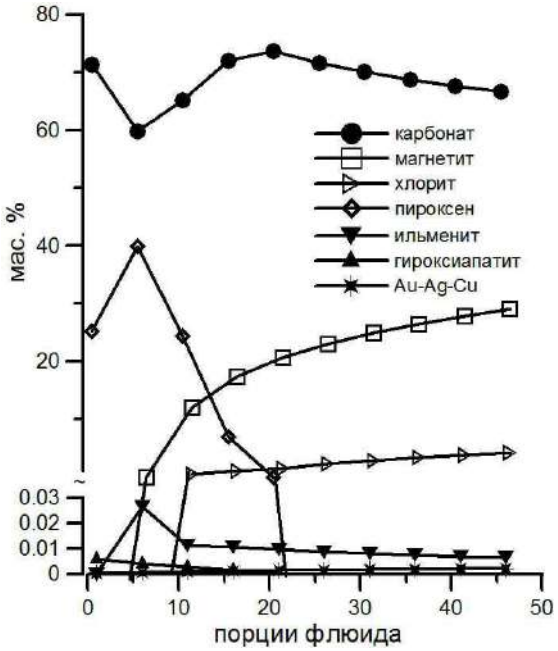



Рисунок 3. Минеральный состав 3-го резервуара.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные моделирования позволяют связывать малообъемные тела магнетит-хлорит-карбонатных пород в Карабашском массиве с гидротермально-метасоматическими процессами по механизму выполнения свободного пространства с метасоматизирующим воздействием флюида на серпентиниты с образованием хлоритолитов.

В качестве источника петрогенных и рудных компонентов и рудоносных флюидов при формировании магнетит-хлорит-карбонатных пород могут рассматриваться океанические серпентиниты, габброиды и известняки, а также глубинные флюиды.

*Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033) и при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-05-00407а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.

2. Иванов К.С., Вализер П.М., Ерохин Ю.В., Погромская О.Э. О генезисе карбонатитов складчатых поясов (на примере Урала) // ДАН – Т. 435. – 2010. – С. 218-222.

3. Мурзин В.В. Происхождение флюида при формировании золотоносных родингитов по изотопным данным (на примере Карабашского массива альпинотипных гиперабазитов, Южный Урал) // ДАН. – Т. 406. – 2006. – С. 683-686.

4. Мурзин В.В., Варламов Д.А., Пальянова Г.А. Условия образования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал) // Геология и геофизика – Т. 58. – 2017. – С. 1006-1020.

5. Попов В.А. О карбонатитах в скарновых объектах Урала // Литосфера. – 2017. № 1. – С. 126-134.

6. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Изд-во ГЕО, 2010. – 287 с.

## PHYSICOCHEMICAL MODELING OF THE FORMATION OF GOLD-BEARING MAGNETITE-CHLORITE-CARBONATE ROCKS (KARABASH MASSIF, SOUTH URALS)

**Chudnenko K.V.[1], Murzin V.V.[2], Palyanova G.A.[3]**

[1]*Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: chud@igc.irk.ru*

[2]*Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Ekaterinburg, Russia, E-mail: murzin@igg.uran.ru*

[3]*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: palyan@igm.nsc.ru*

ABSTRACT: The results of thermodynamic modeling of the conditions for the formation of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks and chloritolites are discussed. For calculations, a model of reactive transport implemented in the “Selektor-C” software package was used. The formation of this rock association comes from a fluid generated by the interaction of deep water with ultrabasic and basic rocks in the lower crust (700°C, 10 kbar). Magnetite-chlorite-carbonate rock is formed when the fluid is discharged at lower P-T conditions in the upper crust (500°C, 3 kbar). Chloritolite is formed by further interaction of the fluid with serpentinite with decreasing P and T up to 300°C and 1 kbar.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-87-92

# ВОДА: РАЗРУШИТЕЛЬ ИЛИ СОЗИДАТЕЛЬ ОКРУЖАЮЩЕГО МИРА?

**Шварцев С.Л.**
*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,г. Томск, Россия, tomsk@ipgg.sbras.ru*
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*
*634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, e-mail: gige_ignd@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье обосновывается принципиально новый взгляд на роль воды в эволюции окружающего мира. Показано, что вода непрерывно растворяет одни минеральные и органические соединения, но тут же создает новые, более сложные, включая и такие, которых ранее на нашей планете не было. Эта созидательная функция воды действует непрерывно в течение всей геологической истории нашей планеты.

В науке принято считать, что вода в основном разрушает окружающий мир: она сглаживает горы, меняет рельеф, подмывает берега, растворяет горные породы и все минералы, окисляет органические соединения, превращая их в более простые $CO_2$ и $H_2O$ и т.д. В то же время окружающий нас мир непрерывно не просто изменяется, а постоянно усложняется. Так принимает ли вода участие в изменении и усложнении окружающего мира? Может ли он меняться без участия воды? Если вода в его эволюции все-таки участвует, то каков механизм её влияния на преобразование окружающего мира? Эти и многие другие вопросы волнуют человечество в течение нескольких тысячелетий, но ответов до сих пор нет. Почему?

Если отвечать на этот вопрос кратко, то ответ состоит в том, что наука до сих пор не раскрыла созидательные функции воды, которые ведут к усложнению мира. Еще древние мыслители Эллады пытались найти ответы на поставленные вопросы, выдвигая разные точки зрения, в том числе считали и воду ведущим компонентом преобразования окружающего мира. Так Фалес из Милеты считал, что вода есть начало всех вещей нашей планеты, их материальной сущности, которые возникают из воды и в воду же превращаются. Параллельно развивалась и другая точка зрения Гераклита из Эфеса, который основой всего мироздания считал огонь. Эти два подхода к проблеме эволюции сохранились до сих пор [2].

Реальной оценке роли воды в эволюции окружающего мира мешает развиваемое в течение долгого времени наукой положение о том, что эволюция в неживой материи отсутствует. Эволюция – это свойство только живой материи. Впервые эта идея была обоснована известным французским биологом Ж.-Б. Ламарком, позже закреплена австрийским физиком Э. Шрёдингером и принята практически всей наукой [3]. Согласно этой идеи, живые существа постоянно сохраняют неравновесность и никогда, кроме смерти, не приходят в равновесие. Неравновесность они обеспечивают за счет внешней среды, из которой черпают необходимую упорядоченность или негэнтропию. В отличие от живой неживая материя по этой гипотезе очень быстро приходит в равновесие с внешней средой, потому что неспособна накапливать энтропию из последней.

Такой подход к эволюции, привел по нашему мнению к печальным результатам: в результате механизм эволюции не раскрыт не только в неживой материи, но и в живой. Яркий пример этому книга известного английского биолога, популяризатора науки Р. Докинза, в которой он пишет: «эволюция путем естественного отбора — по сей день единственный известный нам способ, которым из простого начала получается сложное» [1, с. 429]. Р. Докинз не находит и начало эволюции: «свидетельств относительно момента начала эволюции на планете у нас нет. Это могло быть событие невероятной редкости: ведь произойти оно должно было всего однажды, и, насколько мы знаем, так это и есть. Более того, возможно, оно произошло единственный раз во Вселенной» [там же].

Следовательно, эволюция – грандиозное шоу по Р. Докинзу – это случайное явление, начало и механизм которого неизвестны. Но возможно ли такое? Миллиарды органических соединений, клеток, бактерий, растений, животных, людей, красота мира, разум человека, самоорганизация материи, сама жизнь – случайные «прохожие», готовые в любой момент оставить этот мир? Разве можно в это поверить в эпоху ноосферы, в век небывалого развития науки и здравого смысла?!

Положение об отсутствии эволюции в неживой материи поставило принципиально неразрешимую проблему: если нет эволюции в неживой материи, то откуда она появилась в живой? Этот вопрос до сих пор вызывает много-

численные споры [3]. Применительно к геологии возникает такая же проблема: есть ли эволюция в геологических системах и если да, то каков её механизм? Геологи эволюцию признали еще в 50-е годы прошлого века, но по современным представлениям геологическая эволюция не имеет внутренних механизмов, а определяется только внешними факторами: снижение во времени интенсивности мантийного теплового потока, увеличение массы континентальной земной коры, сокращение площадей с мобильным тектоническом режимом, нарастание интенсивности окислительных процессов, изменение во времени состава атмосферы, возрастание роли живой материи и т. д. [9]. Но такая механическая эволюция ничего общего не имеет с биологической, которая определяется внутренними факторами и поэтому большой (философской) наукой такая эволюция не признается.

Такое противоречивое положение с пониманием глобальной эволюции окружающего мира сказалось непосредственно и на развитии гидрогеологии. Как известно, впервые понятие этой науки обосновал Ж.-Б. Ламарк, который в 1802 г. издал книгу под названием «Гидрогеология». В этой книги он, по сути, определил гидрогеологию как науку о геологической роли воды в создании Природы в целом, которую в то время обожествляли и писали с большой буквы [6]. Развивая великую идею нептунистов о воде как главном факторе эволюции окружающего мира, Ж.-Б. Ламарк, к нашему сожалению, не сумел найти и обосновать наличие у воды созидательной роли, которую он видел только в живых организмах. Такой подход Ж.-Б. Ламарка к воде в итоге нанес серьезный удар учению нептунистов и способствовал процветанию плутонистов [2]. В итоге гидрогеология не пошла дорогой, указанной Ж.-Б. Ламарком, и изменила свое содержание, ограничив его чисто проблемами использования подземных вод.

Если говорить более конкретно, то гидрогеология, как и геология в целом, не поняла механизмов взаимодействия воды с алюмосиликатными породами. Дело в том, что все алюмосиликатные минералы имеют крайне низкую растворимость и поэтому считалось, что они не могут оказать существенного влияния на состав подземных вод. Такой подход к алюмосиликатам, как считалось, подтверждается обычно низкими содержаниями в воде Si и Al, особенно если сравнивать их с Na, Ca, Mg, Cl, S, C и т.д. Поэтому гидрогеологи при выявлении механизмов формирования состава вод в основном игнорировали роль алюмосиликатов, ограничивая их влияние только зоной выветривания. Считалось, что в более глубоких горизонтах обычная вода не может растворять алюмосиликаты, что не позволяло решить проблему формирования многих типов вод в земной коре, например Cl-Ca рассолов, содовых вод, азотных терм и т.д.

Тем не менее, геологи постоянно обнаруживали измененные алюмосиликаты практически повсеместно, особенно в местах рудообразования. Такие зоны получили название гидротермальных, вода которых считалась ювенильной (магматической) и обладающей особым составом, включая различные газы, кислоты, щелочи, металлы и т.д. Такая вода якобы, только и могла формировать все рудообразующие и вторичные (гидротермальные) минералы. Соответственно такие гидротермальные системы не относили к объектам гидрогеологии. Впоследствии оказалось, что вторичные минералы развиты не только в гидротермальных системах, но и во всех осадочных бассейнах, но взгляд на их генезис глубинными (мантийными) водами принципиально не изменился до сих пор, хотя попытки изменить это положение тоже предпринимались.

Даже в коре выветривания созидательная функция воды до последнего времени никем не выявлялась. Да, специалисты видели, что в магматических породах так называемые подвижные элементы (Ca, Mg, Na) обнаруживались в подземных водах, но содержания Al, Si, Fe, K в таких водах всегда оставались низкими и не соответствовали составу пород. Такие факты объяснялись тем, что только подвижные элементы из алюмосиликатных минералов активно переходят в раствор по механизму гидролиза. Тогда как Al и Si остаются в решетке и, перестраиваясь по законам диффузии или кинетики реакций, образуют новые минералы без перехода в раствор. Иначе говоря, при таком подходе новые минералы образуются путем твердофазных превращений и вода в этом случае никакой особой роли не играет.

Но оказалось, что это не так. Разобраться в истине помогли новые подходы к изучению взаимодействия воды с алюмосиликатными, а именно: 1) применение метода расчета равновесий воды с алюмосиликатами и 2) проведение опытов в лабораторных условиях с применением новейшей аппаратуры. Рассмотрим результаты исследований по этим двум направлениям более подробно.

Проведенные нами многочисленные расчеты равновесия реальных подземных вод зоны гипергенеза с разнообразными минералами горных пород для многих регионов мира показали, что система вода-порода является равновесно-неравновесной: вода всегда неравновесна с одними минералами, которые она медленно, но непрерывно растворяет, но одновременно она равновесна с другими минералами, которые она формирует. При этом состав формирующихся вторичных минералов, а соответственно и их тип меняется в строгой парагенетической ассоциации с изменением состава воды по законам строгой термодинамики [4]. Было установлено, что система вода – алюмосиликаты является внутренне противоречивой, способной к непрерывному геологически длительному взаимодействию с образованием целой гаммы вторичных минералов и многочисленных геохимических типов воды. При этом внутренняя противоречивость этой системы со временем не исчезает, а сохраняется до тех пор, пока не исчезнет либо вода, либо порода. Было показано, что равновесно-неравновесное состояние системы вода-порода-газ сохраняется в пределах всей земной коры вплоть до 400 $^0$C и солености до 600 г/л. Из этого факта нами сделан вывод, что равновесно-неравновесное состояние – это фундаментальное свойство рассматриваемой системы, которое отражает её внутреннюю сущность, определяемую особенностями строения воды и алюмосиликатов. Суть внутренней эволюции заключается в непрерывном стремлении воды растворять эндогенные минералы и формировать новые из водного раствора. При этом важно, что в природе нет сил, которые могли 6ы остановить это взаимодействие, поскольку оно составляет её внутреннюю сущность. Механизмы внутреннего противоречия обусловлены тем, что вода растворяет один минерал, но тут же формирует второй, которые по составу и структуре всегда отличается от первого, т.е. именно вода создает принципиально новое соединение, которого ранее на земле не было [5]. В этом и заключается первый этап созидательной деятельности воды в окружающем нас мире.

Справедливость сделанного нами вывода была подтверждена и экспериментально. После долгих шатаний, споров, гипотез, подавляющая часть экспериментаторов пришла в выводу, что взаимодействие воды с алюмосиликатами протекает в два этапа: 1) растворения одного минерала и 2) образования нового, отличающегося от растворяемого. Таких работ в настоящее время появилось много. Приведем только одну цитату из статьи американских ученых Ч. Зу и П. Лю: «Пионерные работы Г.К. Хелгесона и его соратников (Garrels and Mackenzie, 1967; Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969, 1984; Aagard and Helgeson, 1982; Helgeson and Murphy, 1983) по моделированию гидролиза полевого шпата как процесса двойной реакции растворения и осаждения трансформировали изучение взаимодействия воды с горными породами в количественную науку и открыли новые поля деятельности для геохимии на ближайшие десятилетия» [10].

Таким образом, в наше время нет сомнений в том, что все вторичные не только соли, но и алюмосиликатные минералы образуются из водного раствора, состав которого определяет и состав образуемого минерального продукта. При этом вода – это не просто среда, в которой протекает реакция гидролиза с алюмосиликатами, а непосредственный участник самого процесса формирования всех вторичных минералов. Иначе говоря, вода или ее производные: $H^+$, $OH^-$, $H_2$, $O_2$, $H_3O^+$, электроны и т.д. – всегда входят в кристаллическую решетку вторичных минералов, т.е. не только растворенные химические ионы, но и продукты диссоциации и разложения воды строят решетку вторичных минералов. Это чрезвычайно важное обстоятельство, которое обеспечивает быстрое по времени образование принципиально новых по составу вторичных минералов.

Приведем конкретный пример. Константа реакции образования гиббсита равна $10^{-37,72}$ (табл. 1). Следовательно, при pH = 7,0 для насыщения водного раствора этим минералам и его образования необходима минимальная активность $Al^{3+}$ всего $10^{-16,7}$ моль/л, т.е. нанограммовые содержания этого элемента. Вода, которая попадает в базальты, получает такое количество этого элемента практически мгновенно (в течение нескольких суток при обычной температуре). Такие же низкие содержания $Fe^{3+}$ требуются и для образования его оксидных минералов. Образование гиббсита или гётита не оказывает никакого влияния на равновесие воды с базальтами, которые продолжают растворяться и накапливать кремний и др. элементы в растворе. При тех же параметрах среды, которые мы выбрали для гиббсита, для достижения равновесия с каолинитом необходимо всего $10^{-4}$ моль/л $Si^{4+}$ (табл. 1).

Таблица 1. Минимально необходимое количество химических элементов или их соединений в растворе для образования некоторых вторичных минералов при pH =7,0 и T=25$^0$C

| Минерал | Реакция образования вторичного минерала | lg константы | lg минимально необходимой активности химических элементов, моль/л | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Fe^{3+}$ | $Al^{3+}$ | $CO_3^{2-}$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Si^{4+}$ |
| Ферригидрит | $Fe^{3+}+3OH^-= Fe(OH)_3$ | -38,80 | -17,8 | - | - | - | - | - |
| Гиббсит | $Al^{3+}+3OH^- =Al(OH)_3$ | -37,72 | - | -16,7 | - | - | - | - |
| Гетит | $Fe^{3+}+3OH^- = FeOOH+H_2O$ | -38,81 | -11,8 | - | - | - | - | - |
| Сидерит | $Fe^{2+}+CO_3^{2-} =FeCO_3$ | -10,89 | -6,19* | - | -4,8 | - | - | - |
| Доломит | $Ca^{2+}+ Mg^{2+}+2CO_3^{2-} = CaMg(CO_3)_2$ | -17,09 | - | - | -4,8 | -3,68 | -3,81 | - |
| Кальцит | $Ca^{2+}+CO_3^{2-}= CaCO_3$ | -8,48 | - | - | -4,8 | -3,68 | - | - |
| Магнезит | $Mg^{2+}+CO_3^{2-} =MgCO_3$ | -7,46 | - | - | -4,8 | - | -2,66 | - |
| Каолинит | $2Al^{3+}+2H_4SiO_4+6OH^- = Al_2Si_2O_5(OH)_4+5H_2O$ | -79,39 | - | -16,7 | - | - | - | -4,0 |
| Са-монтмориллонит | $0{,}167Ca^{2+}+2{,}33Al^{3+}+3{,}67H_4SiO_4 + 7{,}32OH^- =Ca_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2+ 10H_2O$ | -89,27 | - | -11.7 | - | -3,68 | - | -2.8 |

Примечание – *$Fe^{2+}$.

Такие содержания Si достигаются в растворе также достаточно быстро и вместо гиббсита будет формироваться каолинит, позже монтмориллонит, кальцит и т.д. [4, 9]. В этом суть внутренней эволюции системы вода-порода [5].

В реальной природной среде pH далеко не всегда равен 7,0, поведение ионов также носит более сложный характер, поскольку многие из них образуют различные комплексные соединения, меняют валентность при изменении Eh и pH и т.д. Но как нами установлено, в зоне гипергенеза наиболее широко распространенные вторичные минералы формируются в маломинерализованных водах, содержащих относительно невысокие содержания всех химических элементов (табл. 2) Необходимо иметь в виде, что это средние содержания. Реальную картину равновесия в разных типах вод можно найти в моей книге [4].

Важно также подчеркнуть, что описываемые процессы являются необратимыми, поскольку возврата к исходному растворяемому водой минералу нет, как нет и возврата к исходному, более простому составу воды. Необратимость, как известно, является источником порядка на всех уровнях и неотъемлемым признаком диссипативных систем, к которым мы относим и систему вода–порода [8].

Кроме того, необратимость – свойство, тесно связанное с увеличением сложности системы и передачей информации. Всё это ещё раз подчёркивает важность необратимых процессов в ходе образования сложностей в водных средах.

Таблица 2. Средний химический состав подземных вод, равновесных с образуемыми ими минералами, мг/л [4]

| Химические компоненты | Равновесные минералы | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Гиббсит | Каолинит | Монтмориллонит | Кальцит |
| pH | 5,30 | 6,73 | 7,41 | 7,92 |
| $HCO_3^-$ | 6,15 | 47,6 | 247 | 438 |
| $Cl^-$ | 6,31 | 6,19 | 23,4 | 52,1 |
| $SO_4^{2-}$ | 2,32 | 4,23 | 23,6 | 53,3 |
| $F^-$ | 0,005 | 0,12 | 0,24 | 0,35 |
| $PO_4^{3-}$ | 0,02 | 0,09 | 0,13 | 0,31 |
| $NO_3^-$ | 0,58 | 1,88 | 2,05 | 3,56 |
| $Na^+$ | 6,42 | 2,75 | 35,6 | 195 |
| $Ca^{2+}$ | 1,43 | 4,83 | 42,7 | 25,0 |
| $Mg^{2+}$ | 0,86 | 5,75 | 16,6 | 16,8 |
| $K^+$ | 2,32 | 0,48 | 3,06 | 9,31 |
| $NH_4^+$ | 0,02 | 0,14 | 0,32 | 0,68 |
| Al | 0,19 | 0,03 | 0,12 | 0,67 |
| Fe | 0,06 | 0,12 | 0,55 | 0,65 |
| Mn | 0,05 | 0,025 | 0,047 | 0,16 |
| $SiO_2$ | 3,00 | 11,1 | 16,5 | 20,6 |
| Сумма | 29,5 | 85,2 | 412 | 807 |

Следовательно, с момента появления на нашей планете воды начался грандиозный процесс растворения одних минералов и образования новых, непохожих на растворяемые. В результате были образованы многочисленные гидрогенно-минеральные комплексы, состоя-

щие из разных парагенетически связанных геохимических типов воды и вторичных минеральных образований, представленных разнообразными продуктами выветривания, осадочной седиментации пород разной степени диа-и катагенеза, низкотемпературного метаморфизма, гальмиролиза и т.д. Важно, что все эти вторичные комплексы непрерывно усложняются по составу и структуре, что обеспечило возникновение эволюции в неживой материи [8].

Новый этап этой эволюции начался с появлением фотосинтеза, обеспечившего образование принципиально нового класса соединений – органических. Все это многократно усложнило не только систему вода порода и многие механизмы взаимодействия её компонентов, но и направило эволюцию этой системы в новое русло. В результате из простых органических соединений возникли более сложные, включая белки, углеводы, липиды и масса других. За счет растворенных органических соединений коренным образом изменился состав воды, а среда из чисто химической трансформировалась в биогеохимическую, что в итоге и привело к появлению живых организмов. Механизм образования этих новых более сложных соединений принципиально тот же: непрерывное растворение водой более простых соединений и создание более сложных [7].

Возникновение жизни обеспечило появление нового грандиозного этапа усложнения системы В.И. Вернадского вода-порода-газ-органическое вещество (мертвое и живое). Постепенное, но непрерывное усложнение водно-го раствора органическими соединениями привело к появлению принципиально нового типа воды – крови, которая обеспечила формирование наиболее сложных живых организмов, включая человека.

Таким образом, вода, растворяя одни (более простые) минеральные и органические соединения, формирует более сложные в течение всего времени существования нашей планеты.

В самом общем виде мы можем выделить три основных этапа усложнения окружающего мира в процессе глобальной эволюции. На первом этапе усложнение происходит за счет преобразования водой исходных на земле горных пород – базальтов (рис. 1, ветвь А). На втором добавляется взаимодействие с органическим веществом – продуктом фотосинтеза, начало которого происходит в геохимических средах, сформированных на первом этапе (ветвь В), но постепенно меняющихся из геохимических на биогеохимические. На третьем этапе усложнение связано в основном с преобразованием (перевариванием) вторичных минеральных и органических образований, попадающих в организм животного и человека, т.е. пищи (ветвь С). Каждый этап эволюции протекает в ином, более сложном водном растворе, который непрерывно формируется за счет растворения новых более сложных вторичных образований. Принципиально важно, что усложнение происходит одновременно водного раствора и всех вторичных образований [7].

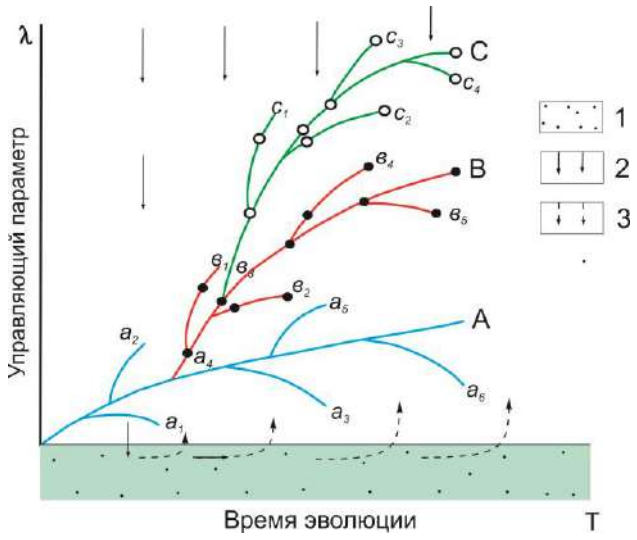



Рис. 1. Схема последовательного усложнения состава водного раствора в ходе глобальной эволюции.

Термодинамические ветви системы: А- вода-порода; В- вода-растения; С-вода-животные; дочерние истемы: $a_1$-$a_n$ – ветви А; : $в_1$-$в_n$ – ветви В; $c_1$-$c_n$ – ветви С.
*1* – Исходная горная порода;
*2* – вода, поступающая из внешнего источника;
*3* – вода после взаимодействия с горными породами и органическим веществом.

Все эти преобразования стали возможны благодаря наличию в системе вода-эндогенные породы внутренней эволюции, которая позже унаследована системой вода-органическое вещество, а еще позже вода-живые организмы. Внутренняя эволюция в системе вода–порода–газ – органическое вещество, начавшаяся ещё до появления живых организмов, является прямым доказательством отсутствия какой–либо ее связи с идеей «власти жизни». Эту функцию – функцию созидательной силы – выполняет вода [5].

## ОСНОВНОЙ ВЫВОД

Вода на нашей планете обеспечивает прогрессивно направленную эволюцию всех ведущих компонентов окружающего мира от простого к более сложному. При этом идет непрерыв-

ное усложнение и самого водного раствора, которое обеспечивает непрерывность процессов все более сильное усложнение всего окружающего мира. Кроме того вода, связываемая в процессе гидролиза вторичными косными продуктами и живыми организмами, аккумулирует солнечную энергию и тем самым переходит на более высокий энергетический уровень, что обеспечивает уменьшение энтропии, а значит, является основой становления упорядоченности, причиной усложнения системы в целом. Такая эволюция служит базой перехода от хаоса к порядку, новому структурогенезу, движущей силой, обеспечивающей изменение необратимых потоков энергии, приводящих к новой рациональности устройства окружающего мира.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №17-17-01158*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Докинз Р. Самое грандиозное шоу на Земле. Доказательства эволюции − М.: Астрель: Corpus, 2013. – 496 с.

2. Смирнов В.И. Плутонизм и нептунизм в развитии учения о рудных месторождениях. − М.: Наука, 1987. − 93 с.

3. Хайтун С.Д. Феномен человека на фоне универсальной эволюции − Комкнига, 2009. − 536 с.

4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. Изд. 2$^{e}$ испр. и доп. − М.: Недра, 1998. – 367 с.

5. Шварцев С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода-порода. // Вестник РАН, 2012 .– №3. − С. 242-251.

6. Шварцев С.Л. Двести десять лет гидрогеологии // Геоэкология, 2013. − №3. − С.272-279.

7. Шварцев С.Л. Как образуются сложности? // Вестник РАН, 2014. − Т. 84. − № 7. − С. 618-628.

8. Шварцев С.Л. Эволюция в неживой материи – природа, механизмы, усложнение, самоорганизация // Вестник РАН, 2017. − Том 87. − № 12. − С. 1091–1100.

9. Яншин А.Л. Возникновение проблемы эволюции геологических процессов // Эволюция геологических процессов в истории земли. − М.: Наука. – 1993. − С. 9-20.

10. Zhu Ch., Lu P. Alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 3. Saturation states of product minerals and reaction paths // Geochimica et Cosmochimica, 2009. − V.73. − N11. − P. 3171-3200.

## WATER: IS IT DESTROYER OR CREATOR OF THE ENVIRONMENT?

**Shvartsev S.L.**

*Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the RAS 4, Academichesky ave., Tomsk, Russia, 63402.* tomsk@ipgg.sbras.ru

*National Research Tomsk Polytechnic University,30, Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050. e-mail:* gige_ignd@mail.ru

ABSTRACT: The fundamentally new view on the role of water in the environment evolution is represented in the paper. It is shown that water continuously dissolves some mineral and organic compounds, but then creates new, more complex ones, including those that previously were absent on our planet. This creative function of water acts continuously during geological history of our planet.

# 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА: МЕХАНИЗМЫ, ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-93-95

## О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ КРИОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ -45°C

**Бордонский Г.С., Гурулев А.А.**
*ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия, E-mail: lgc255@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрен новый механизм ускорения криохимических превращений вблизи температуры -45°C. Он определяется влиянием недавно открытой второй критической точки воды при температуре -53°C и давлении около 100 МПа. Влияние флуктуаций термодинамических величин в этой точке простирается на особую линию на фазовой диаграмме воды – линию Видома. Линия Видома при давлении 0,1 МПа соответствует температуре -45°C. При этой температуре (и атмосферном давлении) переохлажденная вода испытывает сильные флуктуации плотности и энтропии. Данная особенность может приводить к ускорению химических превращений с участием переохлажденной воды.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физико-химические процессы замедляются при понижении температуры, что связано с уменьшением энергии теплового движения. В соответствии с законом Аррениуса для скорости химических реакций ($A$) она падает по экспоненте при понижении температуры:

$$_0e^{-\frac{E}{kT}},$$

где $E$ – энергия активации реакции, $T$ – температура в градусах Кельвина, $k$ – постоянная Больцмана [2]. Для типичных Е скорость химических реакций падает в 2…4 раза при уменьшении температуры на 10°C. По наблюдениям для самых холодных регионов Земли (Антарктида, Оймякон) температура приземного воздуха может понижаться до -80…-90°C [6], что соответствует изменению скорости химических реакций от лета к зиме до миллиона раз.

Вместе с тем, в последние десятилетия были открыты аномалии холодной воды (т.е. переохлажденной воды, находящейся в метастабильном состоянии). Экспериментально при давлении ~0,1 МПа была обнаружена расходимость ряда термодинамических величин: теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости и некоторых других при аппроксимации их температурных зависимостей на значение -45°C. Эта аномалия была названа λ-точкой (сингулярная точка) [11]. Теоретическим исследованиями [7, 4, 1] было показано, что данная особенность связана с существованием второй критической точки воды при температуре -53°C и давлении 30…100 МПа. Критическая точка при этих условиях соответствует с фазовым перехода между двумя видами жидкой воды. Из этой точки в фазовом пространстве выходит линия Видома, которой соответствует повышенные флуктуации плотности воды и ее энтропии. Линия Видома вблизи атмосферного давления соответствует температуре -45°C.

Цель данного исследования рассмотреть возможность ускорения криохимических превращений вблизи температуры -45°C из-за влияния второй критической точки воды.

### 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

а) Флуктуации теплоемкости и плотности воды связаны с возрастанием флуктуаций энтропии переохлажденной воды ΔS, что соответствует возрастанию флуктуаций энергии в локальных областях среды. Флуктуации энергии позволяют более эффективно преодолевать энергетический барьер химических реакций. После образования нового химического соединения при -45°C его флуктуации энергии резко уменьшаются, т.к. они относятся к продуктам реакции.

б) Однако в природной среде невозможно переохладить объемную воду ниже -37,5°C [9]. Область температур -37…-120°C называют областью «no man's land», т.к. для нее невозможно получение воды без ее кристаллизации современными методами. Температуру -42°C называют температурой гомогенной нуклеации, ниже нее объемная вода практически мгновенно замерзает. В [10] сообщалось о переохлаждении жидких капель воды микронных размеров до -44°C. Поэтому получить глубоко переохлажденную воду в атмосфере проблематично.

Такая вода может существовать в твердых пористых увлажненных средах – в почвах и грунтах, снежно-ледяных покровах, в растительности. Эффект существенного переохлаждения воды в порах был обнаружен давно. Температура переохлаждения может достигать -90°С для пор с радиусами ~1 нм [5].

в) Возникает вопрос о соответствии части поровой воды объемной воде. Он был исследован в работах [8, 3]. В частности, для силикатных материалов методами молекулярной динамики было показано, что свойства воды в них близки объемной воде за исключением мономолекулярного слоя адсорбированной поверхностью пор молекул воды.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Для подтверждения гипотезы были выполнены эксперименты по обнаружению синтеза веществ с участием воды вблизи температуры -45°С и при атмосферном давлении.

В одном из экспериментов изучали взаимодействие поверхности пор высушенного при температуре -140°С силикагеля Acros60 и КСКГ с газообразным водородом при охлаждении среды в интервале температур от 20°С до -120°С. Проводили термометрию среды при равномерном отводе тепла и находили производную температуры по времени. Одновременно измеряли пропускающую особенность образца на частоте 34 ГГц, находящейся вблизи линии вращательного спектра молекул воды. В результате было обнаружено выделение тепла в образце вблизи -45°С, а также короткий импульс излучения. Эти данные указывают на реакцию образования молекул воды из-за хемоадсорбции водорода на гидроксильных группах поверхностного слоя силикагеля.

В других экспериментах изучали взаимодействие переохлажденной воды в порах силикагеля и углекислого газа. Предполагали протекание химической реакции образования метана и других углеводородов. Для этого колбу с увлажненным силикагелем заполняли углекислым газом. Далее ее помещали в холодильную камеру и задавали различные законы изменения температуры. Эксперимент длился около суток. Также изготовили контрольный образец, с которым сравнивали содержание газов. В выполненном эксперименте получили преобладание этана примерно на порядок в обработанном низкой температуре образце; концентрация метана изменилась незначительно. В другом эксперименте с иным законом изменения температуры получены противоположные результаты. Представляется необходимым продолжить исследования, поскольку в критической области может быть не только синтез веществ, но и их деструкция.

## 4. ВЫВОДЫ

Имеются теоретические и экспериментальные основания полагать, что имеет место ускорение химических реакций вблизи -45°С на линии Видома. В случае более высоких давлений - до 100 МПа температура на линии Видома будет сдвигаться от -45°С до -53°С. Такие условия существуют в приповерхностных слоях холодных планет Солнечной системы.

Изучение активизации криохимических превращений представляет интерес для районов Сибири и Арктики, особенно для тундры и областей многолетнемерзлых пород.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-05-00085).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. – Т. 7. № 2. – С. 19-37.

2. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия – М.: Химия, 1978. – 296 с.

3. Cerveny, S., Mallamace, F., Swenson, J., Vogel M., Xu L. Confined water as model of supercooled water // Chemical Reviews. - Vol. 116. - Iss. 13. - 2016. – P. 7608-7625.

4. Holten V., Bertrand, C.E., Anisimov, M.A., Sengers, J.V. Thermodynamics of supercooled water // Journal of Chemical Physics. - Vol. 136. - Iss. 9. - 2012. – P. 094507.

5. Limmer D.T., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // Journal of Chemical Physics. – Vol. 137. – Iss. 4. – 2012. – P. 1841-1844.

6. Macelloni G., Brogioni M., Pettinato S., Zasso R., Crepaz A., Zaccaria J., Padovan B., Drinkwater M. Ground-Based L-Band Emission Measurements at Dome-C Antarctica: The DOMEX-2 Experiment // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. – Vol. 51. – Iss. 9. – P. 4718-4730.

7. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 133. – Iss. 14. – P. 144503.

8. Romero-Vargas Castrillón, S., Giovambattista, N., Aksay, I.A., Debenedetti, P.G. Structure and energetics of thin film water // Journal of Physical Chemistry C. – Vol. 115. – Iss. 11. – 2011. – P. 4624-4635.

9. Rosenfeld D., Woodley W.L. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5°C // Nature. – 2000. – Vol. 405. – Iss. 6785. – P. 440-442.

10. Sellberg J.A., Huang C., McQueen, T.A. et al. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // Nature. – 2014. – Vol. 510. – Iss. 7505. – P. 381-384.

11. Speedy R.J., Angell C.A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at 45°C // The Journal of Chemical Physics. – Vol. 65. – Iss. 3. – 1976. – P. 851-858.

## NEW MECHANISM OF CRYOCHEMICAL TRANSFORMATIONS NEAR -45°C

**Bordonsky G.S., Gurulev A.A.**
*FGBUN Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: lgc255@mail.ru*

ABSTRACT: New mechanism of acceleration of cryochemical transformations near -45°C is considered. It is determined by the influence of the recently discovered second critical water point at a temperature of -53 ° C and a pressure of about 100 MPa. The influence of the fluctuations of thermodynamic quantities at this point extends to a special line in the phase diagram of water – the Widom line. The Widom line at a pressure of 0.1 MPa corresponds to a temperature of -45°C. At this temperature (and atmospheric pressure), supercooled water has strong fluctuations in density and entropy. This feature can lead to an acceleration of chemical transformations involving supercooled water.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-96-99

# СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ЕВРЕЙСКОЙ АВТОНОМНОЙ ОБЛАСТИ

**Вах Е.А.[1, 3], Петухов В.И.[1], Вах А.С.[2, 1], Кишкарева И.О.[1], Зубцова А.С.[1]**
[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, E-mail: petukhovv@mail.ru*
[2]*Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, E-mail: Vakh@fegi.ru*
[3]*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, E-mail: Adasea@mail.ru.*

АННОТАЦИЯ: Проведено исследование в разные годы летнего периода на реках Еврейской автономной области. Изучен макро- и микрососта наиболее крупных рек данной области. Среднее значение по минерализации рек составляет около 30,8 мг/л. Общий тип вод гидрокарбонатный– магний – натрий – кальциевый. Полученные авторами данные по содержанию РЗЭ показывают, что региональный уровень их суммарных концентраций растворенных форм в изученных реках изменяется от 0,46 до 3,33 мкг/л. Профиль распределения РЗЭ в пресных водах региона однотипен и характеризуется отрицательной Ce аномалией и положительной Eu аномалией.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время качество воды является острой проблемой в современном мире. Реки с давних времен являются хозяйственным центром для человека. В некоторых водах встречаются повышенные концентрации элементов, что с одной стороны говорит об особенностях дренирующих пород, а с другой о загрязнении различными типами промышленных и хозяйственно-бытового сброса. То есть, влияние человеческой деятельности однозначно сказывается на химическом составе вод рек [5].

В последнее время редкоземельные элементы (РЗЭ) активно изучаются во всех типах природных вод. РЗЭ являются чувствительными индикаторами геоэкологического состояния природно-техногенных систем [3, 5]. Кроме того, в последние годы появились работы по изучению редкоземельных элементов как одного из новых и малоизученных химических загрязнителей окружающей среды. Редкоземельные элементы обладают токсичными свойствами и отрицательно влияют на здоровье человека. В отечественной практике установлено ПДК для питьевой воды только для Eu (0,3 мг/л) и Sm (0,024 мг/л) [2].

На сегодняшний день, в литературе практически нет данных о гидрогеохимических показателях и распределению РЗЭ в реках Еврейской автономной области. В связи с этим встала задача оценить состояние речных вод в летний период различные годы для Еврейской автономной области и внести вклад для определения регионального фона содержания РЗЭ для данной территории.

## 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Географическая сеть Еврейской автономной области представлена в основном малыми реками длиной менее 10 км каждая. Как следствие, крайне неравномерно распределение речной сети по административным районам области. На сегодняшний день есть данные об ухудшении качества воды практически во всех водотоках области. Все это привело к тому, что крупные водотоки (р. Хинган, р. Л.Хинган, р. Б. Бира, р. Кульдур) по индексу загрязненности воды из 3 класса «умеренно загрязненные» перешли в 4-5 класс «грязные» [1].

В пределах рассматриваемой территории за исследуемый период были отобраны пробы в наиболее крупных реках, находящихся неподалеку от трассы М-60. В 2011 году исследовались реки: Хинган, Кульдур, Каменушка, Сагды-Бира; 2014 год: Будукан, Никита, Трек; 2017 год: Демнукан, Будукан, Березняковая, Бира, р. Сагды-Бира, р. Трек, р. Большой Ин, р. Тунгуская.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При отборе проб были определены основные физико-химических параметров вод (pH, T, запах, цвет, вкус, наличие взвесей и др.). Пробы для анализа катионов и анионов отфильтровывались на месте отбора через мембранный фильтр размером 0,45 микрон. Подобная процедура в настоящее время является общепринятой и позволяет отделить растворенную часть от взвеси. Пробы воды для анализа катионов и кремния консервируются путем подкисления сверхчистой $HNO_3$ до pH = Отфильтрованные пробы помещались в специальные инертные контейнеры и хранились в холодильнике до лабораторных исследований. Для анализа анионов отфильтрованная проба по-

мещалась в отдельный пластиковый контейнер без подкисления. Для определения концентрации гидрокарбонатного (HCO3-) иона применялся метод расчетный [7]. Концентрация анионов замерялась на жидкостном ионном хроматографе фирмы “Shimadzu. Определение содержания микроэлементов выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700 (Agilent Techn., США). Химический и микроэлементный состав вод анализировался в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Отбор проб производился в летний период 2011, 2014 и 2017 гг.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате проведенных исследований авторами выявлены следующие характеристики вод ЕАО. Определен макро- и микросостав исследуемых вод, в сравнении с ПДК для рыбохозяйственнного назначения [4].

По полученным данным, среднее значение по минерализации рек Еврейской автономной области составляет около 30,8 мг/л. Максимальная минерализация зарегистрирована в реке Демнукан (45,6 мг/л) в 2017 году, а минимальное в реке Большой Ин (8,6 мг/л). Общий тип вод рек Еврейской автономной области гидрокарбонатный– магний – натрий – кальциевый. Значения pH в реках ЕАО отличается друг от друга. Реки, отобранные в засушливый период 2011 года, имеют слабокислые значения pH от 5,76-5,81 (Хинган, Кульдур, Каменушка, Сагды-Бира). Нейтральное значение pH (6,4-6,9), имеют реки, которые исследовались в 2017 году: Будукан, Никита, Трек, Демнукан, Березняковая, Большой Ин, Тунгуская).

Полученные данные по микроэлементам, указывают на высокие концентрации некоторых значений в реках ЕАО. В сравнении с ПДК превышения установлены для алюминия (Al), меди (Cu), железа (Fe), марганца (Mn), никеля (Ni) и цинка (Zn). Проанализировав эти данные можно выявить закономерности и особенности геоэкологического состояния вод. Такие превышения могут быть связаны как с местом расположения рек вблизи предприятия, так и с природными особенностями территории. Так однозначное влияние на реку Бира оказывает завод силовых трансформаторов, шпалопропиточный завод, карьеры и шахты, которые находятся в эксплуатационном периоде. Также повышенная концентрация железа в реках Демнукан, Каменушка, Сагды-Бира, Березняковая связаны с крупным месторождением железа на северо-западе края. Превышение никеля в реке Сагды-Бира (2017г.) возможно связано влиянием автодороги, вблизи которой протекает река, так как этот элемент при сжигании из нефтепродуктов высвобождается в больших количествах. Превышение меди в пробах рек Сагды-Бира (8,91 мкг/л), Трек (4,63 мкг/л) - влияние автодороги вблизи мест отбора проб на этих реках.

Обобщенные результаты изучения содержаний РЗЭ в водотоках ЕАО области показывают, что региональный уровень концентраций растворенных форм в пресных поверхностных водах варьирует от 0,46 до 3,33 мкг/л (см. таблицу). При сравнении этих данных с мировыми значения, согласно Treatise on Geochemistry [6] среднее содержание суммы РЗЭ в речных водах мира около 0,73 мкг/л, мы наблюдаем явное превышение этих показателей.

Наиболее высокие значения РЗЭ характерны для рек: Хинган (1,96 мкг/л), Сагды-Бира 2011 (3,33 мкг/л), Никита (1,35 мкг/л), Сагды-Бира 2017 (1,52 мкг/л). Низкие концентрации РЗЭ отмечены в реках: Будукан (0,97 мкг/л), Березняковая (0,46 мкг/л), Большой Ин (0,70 мкг/л), Тунгуская (0,68 мкг/л). Во всех изученных водотоках концентрации легких РЗЭ значительно выше, чем тяжелых, они составляют 83–89% от суммы всех РЗЭ. При этом наиболее обогащены легкими РЗЭ реки: Сагды-Бира, Никита, Трек и Демнукан, а наиболее обеднены – реки: Кульдур и Каменушка.

Профили распределения РЗЭ в реках Еврейской автономной области, нормированные по отношению к североамериканскому сланцу, относительно однотипны и характеризуются обогащением РЗЭ средней группы РЗЭ (рис. 1). Показатель соотношений $La/Yb_{SN}$ варьирует в весьма значительных пределах – от 0,65 до 1,99, что отражает весьма неравномерный характер обогащения вод тяжелыми и легкими РЗЭ. Все спектры имеют четко выраженную отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^* = 0,49-0,90$) и ярко выраженную положительную европиевую аномалию ($Eu/Eu^* = 1,51–2,92$).

Если внимательно посмотреть на рисунок нормированных значений РЗЭ, то отчетливо видно, что для всех рек (которые отбирались в 2011 2014 и 2017 гг.) характерны одинаковые профили распределения, которые очень схожи между собой. На основании этого можно сделать вывод о том, что если нет сильного техногенного воздействия, то профиль распределения РЗЭ для Еврейской автономной области однотипен.

Таблица 1. Содержание растворенной формы редкоземельных элементов в водных пробах рек ЕАО (мкг/л)

| Год отбора | 2011 | | | | 2014 | | | 2017 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Номер рек | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| La | 0,341 | 0,228 | 0,267 | 0,751 | 0,204 | 0,264 | 0,270 | 0,185 | 0,119 | 0,090 | 0,193 | 0,348 | 0,237 | 0,146 | 0,141 |
| Ce | 0,608 | 0,325 | 0,322 | 1,120 | 0,435 | 0,490 | 0,408 | 0,368 | 0,266 | 0,142 | 0,257 | 0,463 | 0,388 | 0,193 | 0,189 |
| Pr | 0,106 | 0,071 | 0,076 | 0,193 | 0,059 | 0,070 | 0,066 | 0,048 | 0,035 | 0,025 | 0,055 | 0,091 | 0,065 | 0,039 | 0,036 |
| Nd | 0,483 | 0,328 | 0,321 | 0,767 | 0,248 | 0,282 | 0,260 | 0,202 | 0,152 | 0,103 | 0,226 | 0,370 | 0,275 | 0,164 | 0,156 |
| Sm | 0,109 | 0,079 | 0,074 | 0,144 | 0,059 | 0,058 | 0,052 | 0,041 | 0,036 | 0,023 | 0,051 | 0,071 | 0,057 | 0,034 | 0,034 |
| Eu | 0,013 | 0,009 | 0,008 | 0,019 | 0,008 | 0,007 | 0,011 | 0,007 | 0,005 | 0,004 | 0,006 | 0,010 | 0,012 | 0,007 | 0,006 |
| Gd | 0,109 | 0,080 | 0,071 | 0,128 | 0,063 | 0,057 | 0,053 | 0,040 | 0,038 | 0,022 | 0,049 | 0,065 | 0,054 | 0,034 | 0,036 |
| Tb | 0,015 | 0,011 | 0,010 | 0,017 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,005 | 0,005 | 0,003 | 0,007 | 0,008 | 0,007 | 0,005 | 0,005 |
| Dy | 0,076 | 0,059 | 0,060 | 0,081 | 0,051 | 0,045 | 0,037 | 0,028 | 0,030 | 0,018 | 0,038 | 0,040 | 0,038 | 0,027 | 0,030 |
| Ho | 0,015 | 0,012 | 0,012 | 0,015 | 0,011 | 0,009 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,004 | 0,008 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,006 |
| Er | 0,040 | 0,033 | 0,033 | 0,044 | 0,033 | 0,027 | 0,022 | 0,017 | 0,019 | 0,012 | 0,024 | 0,023 | 0,023 | 0,018 | 0,017 |
| Tm | 0,006 | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Yb | 0,034 | 0,027 | 0,030 | 0,037 | 0,030 | 0,027 | 0,018 | 0,015 | 0,018 | 0,012 | 0,022 | 0,021 | 0,021 | 0,018 | 0,016 |
| Lu | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| Y | 0,328 | 0,271 | 0,296 | 0,404 | 0,304 | 0,267 | 0,249 | 0,167 | 0,186 | 0,120 | 0,230 | 0,234 | 0,238 | 0,172 | 0,181 |
| LREE | 1,66 | 1,04 | 1,07 | 2,99 | 1,01 | 1,17 | 1,07 | 0,85 | 0,61 | 0,39 | 0,79 | 1,35 | 1,03 | 0,58 | 0,56 |
| HREE | 0,30 | 0,23 | 0,23 | 0,33 | 0,21 | 0,18 | 0,15 | 0,11 | 0,12 | 0,08 | 0,16 | 0,17 | 0,16 | 0,11 | 0,11 |
| ∑REE | 1,96 | 1,27 | 1,29 | 3,33 | 1,22 | 1,35 | 1,22 | 0,97 | 0,74 | 0,46 | 0,94 | 1,52 | 1,19 | 0,70 | 0,68 |
| Y/Ho | 22,16 | 22,97 | 25,52 | 26,23 | 28,41 | 29,34 | 33,24 | 30,01 | 29,84 | 30,53 | 29,03 | 29,94 | 32,12 | 29,78 | 30,99 |
| $(La/Yb)/_{SN}$ | 0,96 | 0,81 | 0,85 | 1,99 | 0,65 | 0,96 | 1,48 | 1,21 | 0,63 | 0,72 | 0,84 | 1,64 | 1,11 | 0,77 | 0,85 |
| Eu/Eu* | 1,56 | 1,51 | 1,57 | 1,87 | 1,69 | 1,62 | 2,77 | 2,39 | 1,73 | 2,63 | 1,54 | 1,94 | 2,92 | 2,87 | 2,34 |
| Ce/Ce* | 0,69 | 0,55 | 0,49 | 0,64 | 0,86 | 0,78 | 0,67 | 0,85 | 0,90 | 0,66 | 0,54 | 0,57 | 0,68 | 0,56 | 0,58 |

Примечание: 2011 год отбора: 1 – р. Хинган, 2 – р. Кульдур, 3 – р. Каменушка, 4 – р. Сагды-Бира; 2014 год отбора: 5 – р. Будукан, 6 – р. Никита, 7 – р. Трек; 2017 год отбора: 8 – р. Демнукан, 9 – р. Будукан, 10 – р. Березняковая, 11 – р. Бира, 12 – р. Сагды-Бира, 13 – р. Трек, 14 – р. Большой Ин, 15 – р. Тунгуская. Определение содержаний РЗЭ выполнено на масс-спектрометре Agilent 7500 (аналитик Е. В. Еловский).

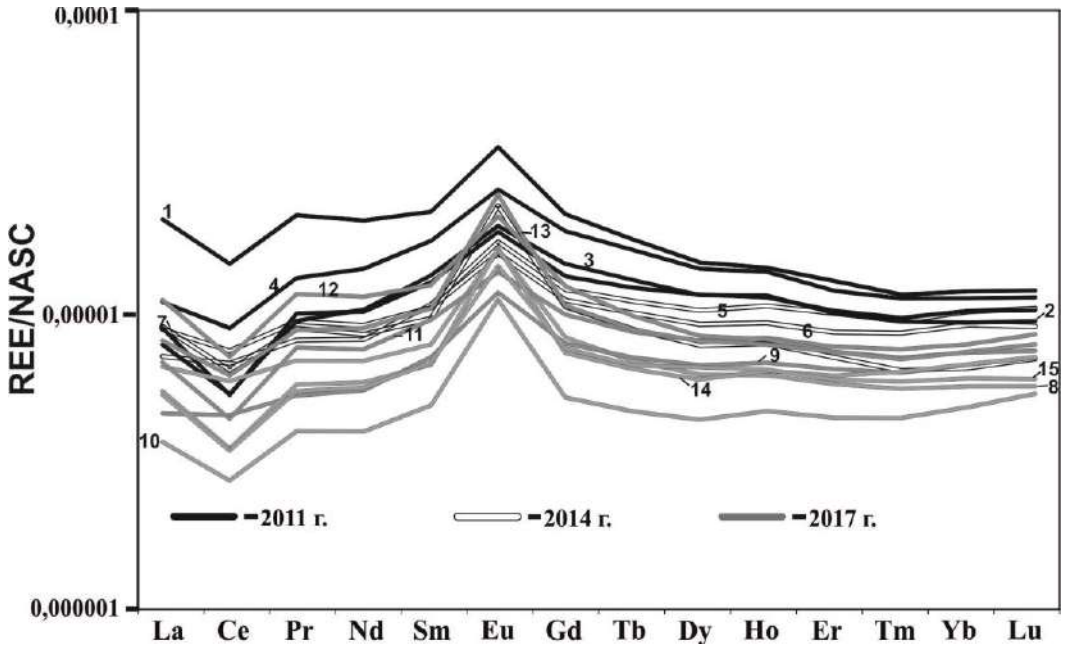



Рис. 1. Профили распределения концентраций редкоземельных элементов реках Еврейской автономной области, нормированные на NASC; 2011 год отбора: 1 – р. Хинган, 2 – р. Кульдур, 3 – р. Каменушка, 4 – р. Сагды-Бира; 2014 год отбора: 5 – р. Будукан, 6 – р. Никита, 7 – р. Трек; 2017 год отбора: 8 – р. Демнукан, 9 – р. Будукан, 10 – р. Березняковая, 11 – р. Бира, 12 – р. Сагды-Бира, 13 – р. Трек, 14 – р. Большой Ин, 15 – р. Тунгуская.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные первые данные по содержанию гидрогеохимии рек и содержанию в них РЗЭ могут быть использованы для дальнейшего мониторинга рек ЕАО и как основа для оценки экологической ситуации территории. Геохимическй фон необходим для выявления повышенных концентраций элементов в различных средах. Так как дефицит или превышение оказывают негативное влияние на биоту, а также непосредственно на человека, вызывая различные заболевания и болезни.

Работа выполнена при финансовой поддержке, грант РФФИ 16-35-60098 мол_а_док.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аношкин А.В. Водные ресурсы рек и озер Еврейской автономной области – особенности формирования, динамика, современное состояние и использование // Региональные проблемы. 2010. – Т. 13. – № 1. – С. 23-29.

2. Баренбойм Г.М., Авандеева О.П., Коркина Д.А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) // Вода: химия и экология. – 2014. – № 5. – С. 42–55.

3. Вах, Е.А. Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. – М: ДВФУ. – 2014. – 160 с.

4. 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 Министерства сельского хозяйства от 13.122016. №552

5. Чудаев О.В. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонова Н.А., Блохин М.Г., Александров И.А. Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий// Тихоокеанская геология. 2015. – Т. 34. № 6. – С. 34-44.

6. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters // Treatise on Geochemistry. – 2003. – V.5 – P. 225-272.

7. Moller P., Dulski P. Rare earth elements and Yttrium in mineral and geothermal waters // Geochemistry of the Earth's Surface: Proc. on conference. – Gerstenberger: Balkema. – 1999. – P. 527-530.

## THE CONTENT OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE RIVER WATERS OF THE JEWISH AUTONOMOUS REGION

**Vakh E.A.[1, 3], Petukhov V.I.[1], Vakh A.S.[2, 1], Kishkareva I.O.[1], Zubtsova A.S[1].**
*[1]Far Eastern Federal University, Vladivostok, E-mail: petukhovv@mail.ru*
*[2]Far Eastern Geological Institute, Vladivostok, E-mail: Vakh@fegi.ru*
*[3]V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok, E-mail: Adasea@mail.ru.*

A study was conducted in different years of the summer period on the rivers of the Jewish Autonomous Region. The macro- and micro-composition of the largest rivers of this region was studied. The average value for the mineralization of rivers is about 30.8 mg/l. The general type of water is hydrocarbonate-magnesium-sodium-calcium. The data obtained by the authors on the REE content show that the regional level of their total concentrations of dissolved forms in the studied rivers varies from 0.46 to 3.33 ppb. The distribution profile of REE in the fresh waters of the region is one-type and is characterized by a negative Ce-anomaly and a positive Eu-anomaly.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-100-104

# ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ КАК ФАКТОР ВОЗМОЖНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА (НА ПРИМЕРЕ УРОВСКОЙ (КАШИНА-БЕКА) БОЛЕЗНИ, ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

**Замана Л.В.[1], Рихванов Л.П.[2], Барановская Н.В.[2], Соктоев Б.Р.[2], Михайлова Л.А.[3]**
[1]*ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru*
[2]*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, e-mail: rikhvanov@tpu.ru, nata@tpu.ru, bulatsoktoev@tpu.ru*
[3]*ФГБОУ ВО Читинская государственная медицинская академия, г. Чита, Россия, e-mail: mihailova-la@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены существующие биогеохимические гипотезы причин болезни Кашина-Бека в Юго-Восточном Забайкалье, где впервые в середине XIX в. она была выявлена. Проанализировано распределение в природных водах химических компонентов, которыми разные авторы объясняли данную эндемию (Ca, Sr, P). Ввиду разных взглядов на вызывающие болезнь геохимические факторы сделан вывод о необходимости проведения дальнейших исследований.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В России в водах хозяйственно-питьевого назначения по СанПиН 2.1.4.10749-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды» нормируется свыше 30 неорганических химических показателей в основном природного происхождения, превышение концентраций которых вызывает различные заболевания вплоть до онкологических. Широко известными примерами таких болезней являются флюороз, обусловленный высоким содержанием F в питьевых водах, арсеникоз, распространенный в аномальных по As районах, особенно в странах Юго-Восточной Азии, и др. В зарубежных странах (Австрия, Дания, Япония, США и др.) с содержанием Li в воде связывают уровень самоубийства [11]. В странах Балканского полуострова заболевание почек, известное как «балканская нефропатия» (BEN), связывают с качеством подземных вод. В целом, болезнь почек сложной этиологии (CKDu) – это достаточно широко распространённое заболевание, в ряде стран связываемое с качеством питьевых вод [10].

Наряду с этим существуют болезни, вызванные недостатком определенных химических элементов в водах и компонентах ландшафта. В их числе кариес, эндемический зоб, болезнь Кешана и др.

Особое место в ряду эндемических, приуроченных к определенным территориям заболеваний принадлежит уровской (Кашина-Бека) болезни, первое сообщение о которой в опубликованных работах появилось в 1849 г. с указанием на распространение её в бассейне р. Уров (приток р. Аргунь) в Юго-Восточном Забайкалье (рисунок). Позже заболевание было выявлено в Северной Корее, во многих районах Китая и, предположительно, в отдельных областях Африки. Название «болезнь Кашина–Бека» закрепилось по фамилиям первыми изучавших ее врачей Н.И. Кашина и Е.В. Бека и в англоязычной литературе получило аббревиатуру KBD (Kashin-Beck disease).

Рис. Схематическая карта пространственного распространения болезни Кашина-Бека в Юго-Восточном Забайкалье. Построена по данным [4]. Уровни заболеваемости (%): 1 – 40-50; 2 – 50-60; 3 – 60-70; 4 – >80.

Болезнь проявляется в виде деформирующего хондроостеоартроза, поражающего опорно-двигательный аппарат и весь организм человека, в крайних формах внешне выражена низкорослостью, короткопалостью рук («медвежья лапа»), деформацией скелета и, в конечном счёте, приводит к потере трудоспособности.

Несмотря на длительный период изучения, природа этой эндемии до сих пор остается дискуссионной. Высказано свыше 20 гипотез ее происхождения, среди которых доминируют микробиологические и биогеохимические.

Более широкое признание получило биогеохимическое объяснение этиологии заболевания, впервые предложенное А.П. Виноградовым [2] на основе выполненных в 1930-е годы исследований в Юго-Восточном Забайкалье. Согласно биогеохимической гипотезе, болезнь вызвана недостатком или избытком определенных химических элементов в среде обитания. Сам автор связывал заболевание с дефицитом Ca и избытком P, при этом обращал внимание на повышенное содержание Sr в водах эндемичных мест. В.В. Ковальский предложил Ca-Sr гипотезу, по которой болезнь развивается при недостатке Ca и избытке Sr [9]. К концу 1980-х годов появилось объяснение эндемии P-Mn интоксикацией [1, 3]. Во всех случаях определяющая роль в развитии болезни отводилась воде.

Существуют также взгляды о полифакторной природе болезни Кашина-Бека. В Китае доминирует объяснение её дефицитом и слабой биодоступностью Se. Краткий обзор представлений по этиологии уровской эндемии с литературными ссылками содержится в статье [8].

Обращение к проблеме уровской болезни в Забайкалье после 25-летнего перерыва в её изучении приобретает актуальность в связи с начавшимся новым горнопромышленным освоением территории – пуском крупного Быстринского ГОКа, вводом в эксплуатацию ряда месторождений золота и других металлов, расположенных непосредственно в очагах эндемии. Цель данного сообщения – изложить имеющиеся сведения по гидрогеохимии этой территории и обратить внимание на необходимость продолжения исследований с использованием современных методов анализа как воды, так и горных пород, почв и растительности. Применение современных аналитических методов, в особенности масс-спектрометрии (ICP-MS), существенно расширяет круг определяемых химических элементов и открывает новые возможности для выяснения геохимической специфики территории и определения возможных факторов болезни.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В связи с предложенной новой P-Mn гипотезой уровской болезни [1, 3] в 1986-1991 гг. были проведены целенаправленные гидрогеохимические исследования поверхностных и подземных вод в бассейнах р. Уров и ряда левобережных притоков р. Аргунь (Нижняя и Средняя Борзя, Большой Зерентуй, Серебрянка и др.) [6, 7, 12]. Пункты опробования включали и места расположения бывших сел с высоким уровнем заболевания (Галузино, Годымбой, Лежанкино, Патрино, Хомяки и др.), жители которых были переселены в 1930-е гг., а также мало затронутые болезнью («здоровые» по [2]) пункты (Георгиевка, Уровские Ключи, Широкая и др.).

Химические анализы воды выполнялись по стандартным или специально разработанным ранее апробированным методикам. Основные катионы и металлы определяли методами атомной абсорбции или эмиссионной спектроскопии. На диссоциаты угольной кислоты и перманганатную окисляемость (ПО) пробы анализировались титриметрическим методом, на pH, F, Cl – потенциометрическим с ионоселективными электродами, на Si, P – колориметрическим методом [7]. На Se по техническим возможностям воды не исследовались. Углекислотные компоненты, pH, $Cl^-$, $F^-$, Si, P и ПО определяли в полевой лаборатории, как правило, на следующий день после отбора проб.

Исследованная территория относится к горно-таежной и лесостепной зонам и характеризуется наличием многолетней мерзлоты, приуроченной к отрицательным формам рельефа и пологим заболоченным склонам водоразделов. Мощность растет в северном направлении – от 20-30 до 80-100 м. Мерзлота считалась одним из критериев неблагополучия территории по уровской эндемии, что объяснялось накоплением соединений P и Mn в почвах и водах из-за затрудненного оттока почвенных коллоидов [1].

Геологическая основа представлена разновозрастными стратифицированными осадочными, вулканогенными и метаморфическими образованиями. Метаморфические породы ($PR_1$) распространены ограниченно в пределах гранито-гнейсовых куполов в осевых частях водоразделов. Значительные площади занимают венд-кембрийские осадочные отложения, в основном терригенного состава с преобладанием алевролитов и песчаников и незначительным развитием карбонатных пород в низах и верхах разреза и доминированием доломитов и известняков в его средней части. Вулканогенные породы господствуют в составе мезозойских образований, выполняющих позднемезозойские впадины, на которые приходится около трети территории района. Состав их несколько изме-

няется по стратиграфическим подразделениям, но в основном представлен контрастными андезит-базальтовыми и липаритовыми толщами.

Интрузивные породы имеют подчиненное развитие, в их составе преобладают раннепротерозойские и каменноугольные гранитоиды, формирующие крупные гранитные массивы в пределах разделяющих впадины поднятий.

Горные породы практически всех стратифицированных и интрузивных образований характеризуются повышенными концентрациями B и P. Наиболее высоким коэффициентом концентрации P (16.7 кларка) по данным производственных геохимических съемок отличаются базальты годымбойской свиты ($J_{2-3}gd$). По левобережью р. Уров в песчаниках и алевролитах ундино-даинской серии ($J_3und$) содержания P достигают 10.3 кларка. Повышен кларк его и в породах других мезозойских подразделений (до 5.9), а также в нижнепротерозойских сланцах и палеозойских карбонатных породах (в 5-8 раз), в гранитах раннего протерозоя (до 4.0 кларка).

Из металлов чаще других повышенные концентрации в горных породах имеет Pb, наиболее высокий фон его в эффузивах годымбойской свиты (до 5.7 кларка).

## 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОД РАЙОНА УРОВСКОЙ ЭНДЕМИИ

Подземные и поверхностные воды территории пресные, по составу, за редким исключением, гидрокарбонатные двух- или трехкомпонентные по катионам, в большинстве с преобладанием Ca. Заметно различаются химические характеристики вод в зависимости от приуроченности к геологическим комплексам и ландшафтным зонам. С аридизацией климатических условий не только растут значения pH и общей минерализации воды, но и меняется термодинамическое равновесие с вторичными минералами. Равновесие с каолинитом, реже гиббситом в горно-таежной зоне сменяется ассоциацией каолинит-монтмориллонит в лесостепных ландшафтах, воды часто становятся насыщенными по кальциту.

По геологическим подразделениям наиболее контрастны гидрогеохимические показатели карбонатных пород быстринской ($Є_1bs$) и вулканогенных пород гидаринской и годымбойской свит. Средняя минерализация приуроченных к ним вод соответственно 570, 208 и 248 мг/л, содержания Ca – 73.0, 27.5 и 28.2, Sr – 0.37, 0.22 и 0.21, P общего – 0.047, 0.134 и 0.118 мг/л [7]. Как видно, содержание Ca в водах карбонатных пород более чем в 2.5 раза выше, чем эффузивов. Эти данные соответствуют объяснению А.П. Виноградова причины отсутствия заболевания в селах, расположенных на участках распространения карбонатных пород, несмотря на несколько более высокое там же, по его данным, содержание в водах Sr.

Противоположные результаты по водам приведены в статье В.В. Ермакова с соавторами по выполненным в последние годы исследованиям [5]. Содержание Ca в водах эндемических районов, по их данным, даже выше, чем в неподверженных заболеванию населенных пунктах (средние концентрации 35,9 и 32,9 мг/л при максимальных 156,8 и 108,2 мг/л соответственно). При этом концентрации Sr в водах эндемических районов существенно выше – до 2.98 мг/л при максимуме в незатронутых болезнью контрольных районах 0.53 мг/л. Соотношение Ca/Sr, которое в ряде работ рассматривается как критерий неблагополучия территории в отношении уровской болезни при значении менее 100, в среднем равны 285 и 543. Более низкие эти коэффициенты по почвам – 2-98 и 11-256 соответственно. В итоге повышенное содержание Sr в почвах и растениях рассматривается авторами статьи как фактор экологического риска. Данные по содержанию P в водах в этой работе отсутствуют.

Обобщенные данные по химическому составу природных вод территории распространения эндемии (таблица) по Ca и Sr, как показано выше по отдельным водоносным комплексам, сходятся с выводами А.П. Виноградова. По P они в целом подтверждают результаты авторов P-Mn гипотезы. Разница в том, что аномалии P связаны не только с болотными ландшафтами, но и с родниковыми водами из коренных вулканогенных пород. Так, максимальное содержание P (3.46 мг/л) получено по роднику, дренирующему воды базальтов годымбойской свиты на суходольном участке без мерзлоты. Соотношение Ca/P в очагах эндемии в большинстве случаев меньше 300.

В гидрогеохимическом плане даже вне связи с эндемией заслуживают изучения аномалии P. К ним в результате обработки определений более чем по 500 водным пробам по Восточному Забайкалью отнесены содержания общего P более 0.1 мг/л. Кроме общего определялся также P органический. Оказалось, что на последний в пробах с фоновым содержанием приходится около половины, тогда как в аномалиях преобладает P минеральный. Расчет равновесий по

пробам с высоким его содержанием показал насыщение по апатитам. Отсюда возникает вопрос о минеральной форме нахождения фосфора в горных породах, которая представлена обычно апатитами. Возможно, пересыщение в водах происходит в результате образования полифосфатной формы, наличие которой единичными определениями было выявлено. Результат этот требует проверки.

Таблица. Среднее содержание макро- и микрокомпонентов в природных водах Уровского биогеохимического района (по [7]). От $CO_2$ до Sr – мг/л, Zn–Mo – мкг/л

| Показатель | Выборки | | |
|---|---|---|---|
| | общая | по эффузивно-осадочным породам | |
| | | общая | при P>0.1 мг/л |
| *n* | 286 | 133 | 31 |
| pH | 7.40 | 7.29 | 7.38 |
| $CO_2$ | 7.4 | 7.1 | 9.4 |
| $HCO_3^-$ | 208.0 | 163.0 | 154.9 |
| $CO_3^{2-}$ | 2.4 | 2.2 | 10.4 |
| $SO_4^{2-}$ | 15.7 | 7.3 | 22.5 |
| $Cl^-$ | 3.5 | 3.4 | 6.5 |
| $F^-$ | 0.41 | 0.38 | 0.41 |
| $Ca^{2+}$ | 38.0 | 31.7 | 29.6 |
| $Mg^{2+}$ | 23.0 | 15.4 | 11.6 |
| $Na^+$ | 11.9 | 16.5 | 17.4 |
| $K^+$ | 1.4 | 1.6 | 2.7 |
| Сумма | 304 | 240 | 240 |
| Si | 6.0 | 9.2 | 12.0 |
| ПО | 11.0 | 12.0 | 13.6 |
| Роб. | 0.084 | 0.124 | 0.261 |
| Рорг. | 0.046 | 0.060 | 0.107 |
| Sr | 0.31 | 0.25 | 0.21 |
| Zn | 21.3 | 16.6 | 23.3 |
| Cu | 6.8 | 8.0 | 12.9 |
| Pb | 4.2 | 5.3 | 7.4 |
| Ni | 1.9 | 1.9 | 2.1 |
| Co | 0.5 | 0.4 | 0.4 |
| Mo | 1.0 | 0.9 | 1.8 |
| Ca/Sr | 282 | 265 | 145 |
| Ca/P | 1297 | 801 | 238 |

По марганцу получены фоновые концентрации, аномалий не обнаружено. Из других гидрогеохимических показателей более высокими концентрациями в аномальных по P водах выделяется Si. Такое положение объяснено различным составом возможных вторичных минералов [7]. По тяжелым металлам аномальная выборка характеризуется превышением средних по изученному району концентраций по Cu, Mo и Pb. По Pb выделяется участок по левобережью р. Уров в поле развития базальтов годымбойской свиты, где содержание Pb в воде достигало 27 мкг/л при ПДК для питьевых вод 30 мкг/л. Повышенные концентрации установлены также в костях уровских больных.

В сентябре 2017 г. было отобрано несколько водных проб в с. Тайна, где по данным на 1980-е годы заболеванием было поражено до 38% жителей, и на относительно благополучной территории (с. Уровские ключи) [8]. Установлено низкое содержание Ca в водах, используемых для питьевого водоснабжения в очаге эндемии, что может являться индикатором неблагополучия территории по этому заболеванию и без отягчающего влияния других элементов.

По одной из отобранных в с. Тайна проб получен чисто натриевый состав воды, для данной территории исключительный. По рассчитанному содержанию $HCO_3^-$ эта вода относится к сульфатно-содовому типу, что требует проверки прямыми химическими определениями, как и полученных данных по P. Содержание его по всем пробам оказалось ниже предела обнаружения (0.07 мг/л). При этом необходимо отметить, что использованный масс-спектрометрический метод анализа по сравнению с нормативным спектрофотометрическим (ПНД Ф 14.1:2.106-97), как показывают данные параллельных определений по другим объектам, дает заниженные значения, особенно при аномальных (более 0.1 мг/л) концентрациях фосфора. Не удалось получить количественных данных и по концентрации в водах Se, она оказалась ниже предела обнаружения (0.005 мг/л).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, индикаторы биогеохимической природы уровской Кашина-Бека болезни остаются дискуссионными. Необходимость надежного их выявления является научной и настоятельно необходимой ввиду горнопромышленного освоения территории прикладной задачей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексенцева Н.Н. Эколого-геохимические особенности территории Юго-Восточного Забайкалья, эндемичной по болезни Кашина-Бека: автореф. дис. … канд. геол.-мин. наук. – Минск, 1987. – 20 с.

2. Виноградов А.П. О причинах происхождения уровской эндемии (геохимические исследования) // Труды Биогеохимической лаборатории. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – Т. 9. – С. 5-29.

3. Вощенко А.В., Чугаев В.Н., Вайстух С.И., Бутко В.С. К этиологии уровской (Кашина-Бека) болезни // Педиатрия: вопросы диагностики и лечения: тез. докл. научно-практической конференции. – Чита, 1988. – С. 20-23.

4. Демперов Н.А. Карта распространения уровской болезни // Уровская болезнь в Забайкалье. – Иркутск, 1934. – С. 15-23.

5. Ермаков В.В., Гуляева У.А., Тютиков С.Ф., Кузьмина Т.Г., Сафонов В.А. Биогеохимия кальция и стронция в ландшафтах Восточного Забайкалья // Геохимия. 2017. № 12. – С. 1115-1127.

6. Замана Л.В., Гладкая Н.М. Новые данные по геохимии природных вод района уровской эндемии в Сибири // Докл. АН. 1991. – Т. 321. № 3. – С. 593-595.

7. Замана Л.В., Гладкая Н.М. Геохимические особенности природных вод Уровского биогеохимического района // Геохимия. 1993. № 2. –с С. 269-280.

8. Замана Л.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Соктоев Б.Р., Эпова Е.С., Солодухина М.А., Михайлова Л.А., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А. Новые данные об элементном составе природных вод в районе распространения уровской (Кашина-Бека) болезни (Забайкальский край) // Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. (в печати).

9. Ковальский В.В. Новые направления и задачи биологической химии сельскохозяйственных животных в связи с изучением биогеохимических провинций // Материалы Юбилейной сессии, посвященной 40-й годовщине Великой Октябрьской социалистической революции (ВАСХНИЛ). – М.: Изд-во Минсельхоза СССР, 1958. – С. 579-619.

10. Wasana H.M.S., Aluthpatabendi D., Kularatne W.M.T.D., Wijekoon P., Weerasooriya R., Bandara J. Drinking water quality and chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu): synergic effects of fluoride, cadmium and hardness of water // Environmental Geochemistry and Health. 2016. Vol. 38. P. 157-168.

11. Knudsen N.N., Schullehner J., Hansen B., Jørgensen L.F., Kristiansen S.M., Voutchkova D.D., Gerds T.A., Andersen P.K., Bihrmann K., Grønbæk M., Kessing L.V., Ersbøll A.K. Lithium in Drinking Water and Incidence of Suicide: A Nationwide Individual-Level Cohort Study with 22 Years of Follow-Up // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2017. Vol. 14(6). Article 627.

12. Zamana L.V. Possible hydrogeochemical preconditions for Kashin-Beck disease in Transbaikalia // Chinese Geographical Science. 1995. – Vol. 5. – P. 185-192.

## NATURAL WATERS AS A FACTOR OF POSSIBLE IMPACT ON HUMAN HEALTH (ON THE EXAMPLE OF THE UROV (KASHIN-BEK) DISEASE, ZABAYKAL'SKIY KRAY)

**Zamana L.V.[1], Rikhvanov L.P. [2], Baranovskaya N.V.[2], Soktoev B.R.2**

*[1]Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, e-mail: l.v.zamana@mail.ru.*

*[2]National Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, E-mail: rikhvanov@tpu.ru.*

ABSTRACT: Existing biogeochemical hypotheses of the causes of Kashin-Bek's disease in the South-Eastern Transbaikalia, where for the first time in the middle of the 19th century, it was revealed. The distribution in the natural waters of chemical components which different authors explained this endemic (Ca, Sr, P) was analyzed. Due to different views on the geochemical factors causing the disease, a conclusion is made about the need for new studies.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-105-109

# ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ КАК ЭТАП ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА, ПРОВИНЦИЯ ЦЗЯНСИ (КИТАЙ)

**Зиппа Е.В.[1, 2], Шварцев С.Л.[1, 2], Сунь Чж.[3]**
[1]*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики, Томск, Россия, E-mail: zev-92@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[3]*Восточный китайский технологический университет, Наньчан, Китай, E-mail: sunzhanxue@aliyun.com*

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрен характер равновесия термальных вод провинции Цзянси с минералами водовмещающих пород. Показано, что азотные и углекислые термальные воды имеют разную степень насыщенности к минералам, образуя при этом равновесно-неравновесную систему термальные воды-горные породы. Установлено, что термальные воды представляют собой определенный этап геологической эволюции системы вода-порода, при этом азотные термы опережают углекислые в своем эволюционном развитии.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия термальные воды являются наиболее актуальным объектом исследования среди ученых различных стран мира [2-4]. Помимо их бальнеологических свойств, особое внимание уделяется более фундаментальному аспекту с позиций гидрогеохимии, а именно вопросу формирования состава терм.

Будучи низко минерализованными, термальные воды, в частности азотные, всегда характеризуются щелочным характером водной среды и при этом обогащены такими избыточными элементами, как фтор, кремний и др.

Выявление источников избыточных химических элементов, природы высокой щелочности и низкой солености терм возможно с позиций теории о геологической эволюции в системе вода-порода. В этой связи основной целью настоящей работы является детальное изучение характера равновесия термальных вод с минералами водовмещающих горных пород.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены результаты экспедиционных исследований, проведенных в 2015 и 2017 гг. при непосредственном участии авторов. Родники опробованы на общий химический, микрокомпонентный и изотопный состав. Непосредственно на месте отбора проб были определены быстро изменяющиеся параметры – pH, температура. Общий химический анализ проводился методом титрования и ионнообменой хроматографии. Микрокомпонентный состав определялся методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D (PerkinElmer, USA). Химический анализ термальных вод осуществлялся в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (г. Томск).

## 3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Провинция Цзянси расположена в юго-восточной части Китая и является одним из регионов, на территории которого наиболее широко распространены родники термальных вод. В пределах территории провинции выявлено около 96 родников (рис. 1).

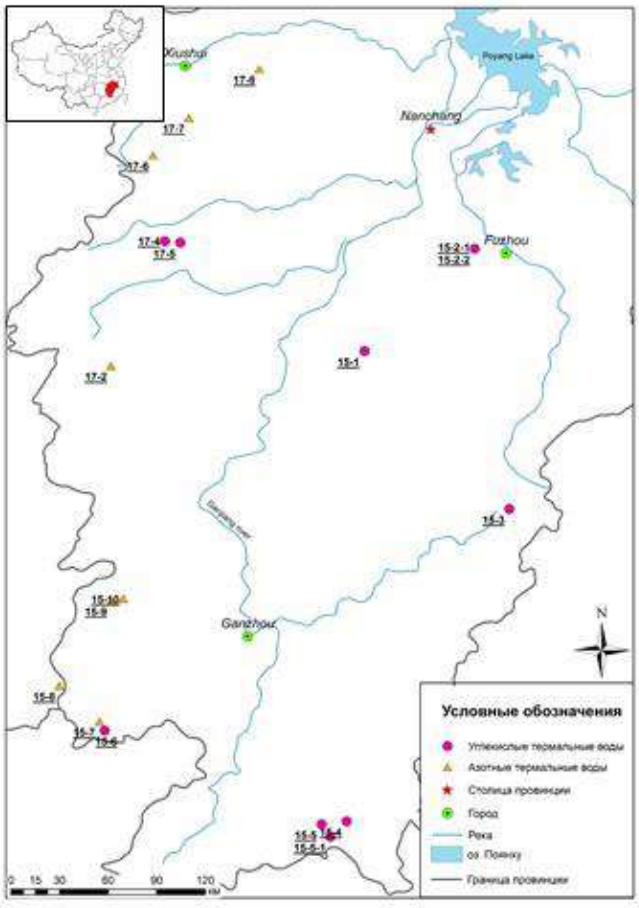



Рис. 1. Расположение термальных вод в провинции Цзянси.

Климат провинции Цзянси характеризуется как влажный субтропический с достаточно большим количеством осадков (1200-1900 мм/год) и среднегодовой температурой 18.8 ºС. Геоморфологические условия провинции Цзянси весьма разнообразны и представлены, преимущественно, горным и холмистым рельефом. Высота гор в основном меньше 1000 м над уровнем моря и очень редко достигает 2200 м. Уклон рельефа направлен с юга на север, в сторону оз. Поянху, которое расположено в пределах территории с наиболее низкими абсолютными отметками – 30-50 м над уровнем моря [7].

Изученные родники приурочены к глубинным разломам, которые развиты в разных геологических структурах. Углекислые термальные воды в основном распространены на юге провинции в пределах Южно-Китайской складчатой системы, в свою очередь азотные термы чаще приурочены к разломам, развитым в пределах Янцзынской параплатформы в северо-западной части провинции. По геологическим условиям места выхода азотных терм на поверхность сложены преимущественно гранитами юрского возраста, реже древними туфопесчаниками. Углекислые термы, наоборот, приурочены преимущественно к более молодым структурам и породам – песчаникам юрского и мелового возрастов, известнякам ордовика, реже туфогенным песчаникам и гранитам [7].

## 4. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ

Результаты анализа химического состава показали, что азотные и углекислые термальные воды существенно отличаются друг от друга. Азотные термальные воды характеризуются весьма низкой величиной общей минерализации, изменяющейся в интервале от 287 до 376 мг/л, но при этом характер водной среды слабощелочной или щелочной (pH 8.5-9.3). Углекислые термальные воды, напротив, более минерализованные, соленость варьирует от 287 до 3129 мг/л, и более кислые. Значения pH изменяются от 6.3 до 7.8. Азотные термы содержат повышенные концентрации $Na^+$, Si, $F^-$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, иногда $SO_4^{2-}$, но в то же время концентрации $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$ и др. весьма низкие. По химическому составу азотные термы провинции Цзянси в основном относятся к гидрокарбонатному натриевому типу, за редким исключением к гидрокарбонатно-сульфатному натриевому типу. В углекислых термальных водах преобладание $Na^+$ иона среди катионов ослабевает, а концентрации $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ значительно выше, чем в азотных термах. Среди анионов доминирующими являются $HCO_3^-$, в отдельных случаях $SO_4^{2-}$. По химическому составу углекислые термы в основном относятся к $HCO_3$-Na типу, но встречаются и $SO_4$-Na-Ca, а также промежуточные типы: $HCO_3$-Ca, $HCO_3$-Ca-Na, $HCO_3$-$SO_4$-Ca.

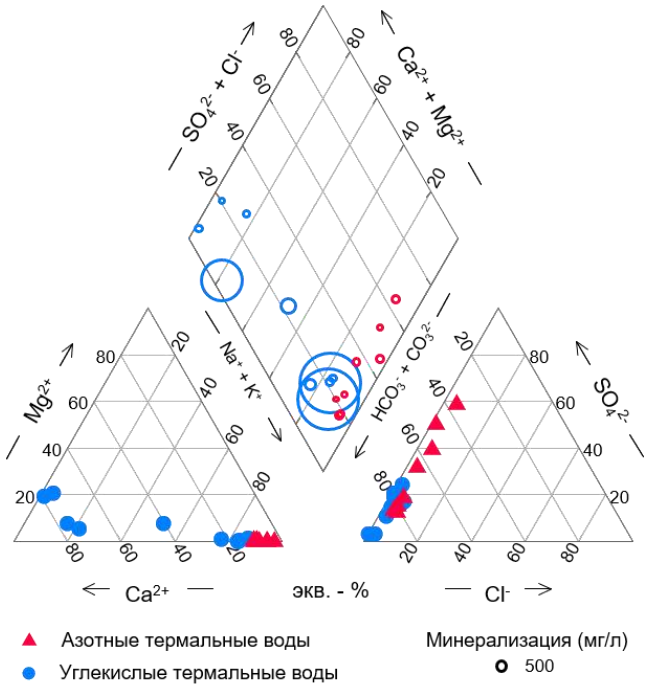



Рис. 2. Диаграмма Пайпера для термальных вод провинции Цзянси.

## 5. РАВНОВЕСИЕ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД С МИНЕРАЛАМИ ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Характер равновесия термальных вод с первичными и вторичными минералами исследован в соответствии с известными методиками, основы которых разработаны Г.М. Гаррельсом и Ч.Л. Крайстом [6]. Расчеты индексов насыщения (SI) термальных вод к минералам водовмещающих пород проводились с использованием программного продукта Geochemist's Workbench [5].

Индекс насыщения представляет собой логарифм отношения квотанта реакции к константе реакции SI=log(Q/K). В случае, когда SI = 0 вода находится в состоянии равновесия с минералом. При SI > 0 воды пересыщены по отношению к минералу, и при SI < 0 воды неравновесны с минералом.

Результаты расчетов показали, что подавляющая часть термальных вод провинции

Цзянси, несмотря на их разные соленость и значения pH, равновесна с карбонатными минералами (рис. 3).

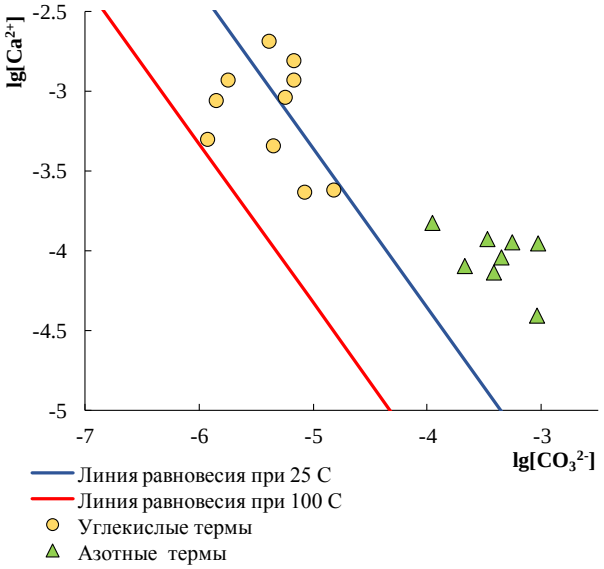



Рис. 3. Равновесие термальных вод провинции Цзянси с кальцитом.

Кроме этого, насыщение термальных вод наблюдается с флюоритом (рис. 4). Характерной особенностью является наступление равновесия с флюоритом при более низких температурах, чем с кальцитом.

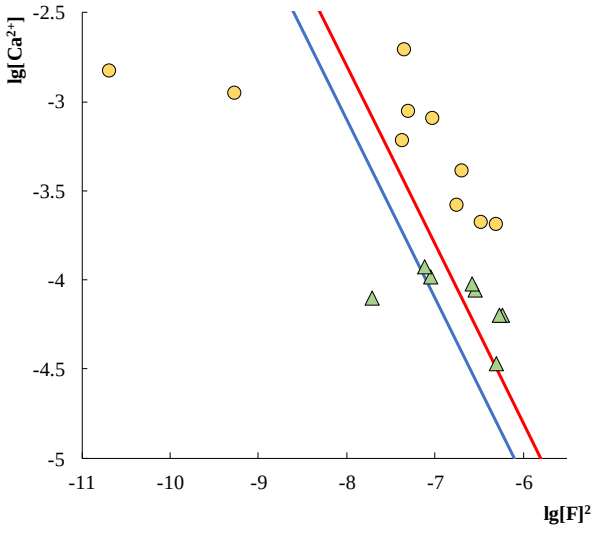



Рис. 4. Равновесие термальных вод провинции Цзянси с флюоритом (условные обозначение см. на рис. 3).

Более сложный характер равновесия терм наблюдается с алюмосиликатными минералами (рис. 5), которые доминируют во вмещающих породах региона. По отношению к алюмосиликатным минералам, в отличие от карбонатных и фторидных минералов, прослеживается совершенно разный характер равновесия азотных и углекислых термальных вод. На диаграмме полей устойчивости азотные термальные воды расположились значительно выше углекислых. Так, азотные термы равновесны с гидрооксидами (гиббситом), глинистыми минералами (каолинитом и монтмориллонитом), а также с ломонтитом, альбитом, глаукофаном, мусковитом, микроклином, биотитом. В свою очередь углекислые термы равновесны преимущественно с гиббситом, каолинитом и монтмориллонитом, реже с глаукофаном и альбитом. Кроме этого, наблюдается насыщение углекислых терм к ломонтиту и микроклину. Более высокое положение родников азотных терм относительно углекислых объясняется более щелочным характером водной среды азотных терм. Высокие значения pH азотных терм повышают скорость вторичного минералообразования, что и обеспечивает сдвиг их равновесия в поле устойчивости минералов, образующихся на более поздних этапах взаимодействия в системе вода-порода. Следовательно, азотные термы в эволюции своего состава и связанного с этим вторичного минералообразования значительно опережают углекислые, хотя их соленость примерно в 5-10 раз больше, чем у азотных (рис. 2).

Проведенный анализ состояния равновесия термальных вод с различными минералами показал, что термы одновременно неравновесны с одними минералами, которые она растворяет, например, анортит, но равновесна с другими, которые она образует. Следовательно, термальные воды-горные породы представляют собой равновесно-неравновесную систему [1].

Стоит также отметить тот факт, что по всему миру термальные воды являются близкими по условиям формирования, составу, и по степени насыщения к минералам водовмещающих пород. Например, азотные термальные воды Бурятии и Забайкальского края, аналогично термам провинции Цзянси формируются в интрузивных породах и приурочены к глубинным разломам. Как и в Китае, термы Забайкалья являются низко минерализованными, щелочными и равновесны с кальцитом, флюоритом, ломонтитом, альбитом, микроклином и другими минералами [2]. Аналогичная картина наблюдается в Турции [3], Исландии [4] и других странах. Из этого следует, что термальные воды различных регионов мира формируются в относительно близких условиях, схожи по своему составу и характеру взаимодействия с горными породами, а значит, представляют собой определенный этап геологической эволюции системы вода-порода.

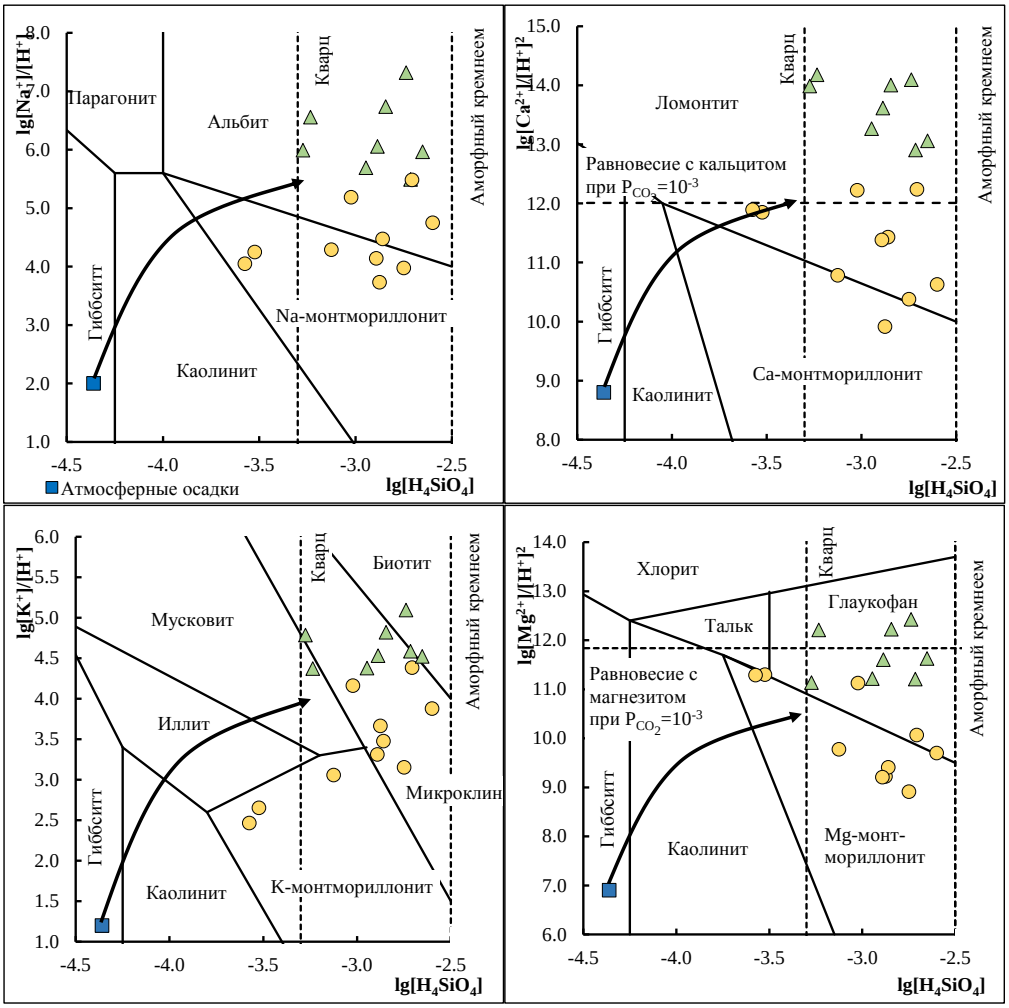



Рис. 5. Равновесие термальных вод с алюмосиликатными минералами (а) – в системе HCl–$H_2O$–$Al_2O3$–$Na_2O$–$SiO_2$ при 100 °C; (б) – в системе HCl– $H_2O$–$Al_2O_3$–CaO–$SiO_2$ при 60 °C; (в) – в системе $SiO_2$–$Al_2O_3$–$K_2O$–$CO_2$–$H_2O$ при 100 °C; (г) – в системе HCl–$H_2O$–$Al_2O_3$–MgO–$SiO_2$ при 100 °C. Условные обозначения см на рис. 3.

## 6. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Азотные и углекислые термальные воды провинции Цзянси отличаются друг от друга не только по своему химическому составу, но и по степени равновесия с минералами водовмещающих пород. Анализ характера равновесия терм с минералами горных пород показывает, что азотные термальные воды значительно опережают углекислые термы в эволюционном развитии своего состава, поскольку, в отличие от углекислых, азотные термы насыщены к большему количеству минералов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01158).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварцев С.Л. (1998) Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра. – 366 с.

2. Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования // Геохимия. 2015. № 6. – С. 1-14.

3. Alcicek H., Bulbul A., Alcicek M.C., 2016. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). J. of Volcan. and Geothern. Res. 309. – P. 118-138.

4. Ármannsson H., 2016. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas. Appl. Geochem. 66. – P. 14-64.

5. Bethke, C.M., Farrell, B., Yeakel, S., 2018. The Geochemist's Workbench, Version 12.0: GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC, Champaign, Illinois, US.

6. Garrels R. M., Christ C. L. 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row, New York. 450.

7. Geological memoirs. An Outline of the regional geology of Jiangxi Province. Ser. 1. N. 2. Regional geology of Jiangxi province. Beijing: Geological publishing house– (People's Republic of China, Ministry of Geology and Mineral Resources. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources), China, 1984. – P. 922.

# THERMAL WATERS AS A STAGE OF GEOLOGICAL EVOLUTION OF WATER-ROCK SYSTEM, JIANGXI PROVINCE (CHINA)

**Zippa E.V.[1, 2], Shvartsev S.L.[1, 2], Sun Zh.[3]**
[1]*Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics in the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia, E-mail: zev-92@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru*
[2]*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*
[3]*East China University of Technology: sunzhanxue@aliyun.com*

ABSTRACT: The equilibrium state of thermal waters in Jiangxi province has been considered. It is shown that the nitric thermal waters and the carbon dioxide ones have a different saturation degree to water-bearing rocks' minerals and form equilibrium-nonequilibrium thermal waters-rock system. It is established, thermal water represent a certain stage of water-rock system geological evolution. The nitric thermal waters outgrow the carbon dioxide ones in their evolution.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-110-114

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕОБСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА (ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ)

**Иванова И.С.[1], Шварцев С.Л.[1, 2], Покровский О.С.[3]**
[1]*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики, Томск, Россия, E-mail: IvanovaIS_1986@mail.ru*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск*
[3]*Лаборатория георесурсов и окружающей среды г. Тулузы, Франция, E-mail: oleg.pokrovsky@get.omp.eu*

АННОТАЦИЯ: Приведены результаты исследований распределения стронция в подземных водах зоны активного водообмена на территории юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна, содержания которого отличаются повышенным значением относительно вод зоны гипергенеза. Для Sr характерна линейная зависимость от минерализации, содержаний кальция и гидрокарбонат-иона. Описаны основные расчетные формы миграции стронция в подземных водах, полученные с использованием программного комплекса HydroGeo. Установлено, что в пресных и слабоминерализованных подземных водах основной миграционной формой стронция является простая ионная форма, а также гидрокарбонатные и карбонатные формы, высаживающие данный элемент из раствора. Содержание стронция в водах, главным образом, зависит от времени взаимодействия воды с горными породами.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в настоящее время основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения являются подземные воды. Однако в районах с интенсивной хозяйственной деятельностью происходит загрязнение подземных вод, ухудшающих их качество. Кроме техногенеза на качество влияют и природные факторы. Территория Томской области входит в состав юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна, характеризующегося огромными ресурсами подземных вод, использование которых затруднено из-за высоких концентраций железа [7], достигающих нескольких десятков мг/л. Кроме того, данные воды характеризуются высоким содержанием Sr, который условно токсичным элементом и обладает хорошей миграционной способностью. В связи с этим является актуальным изучение распространенности и условий накопления стронция в подземных водах зоны активного водообмена, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Томской области.

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований являются подземные воды зоны активного водообмена юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна. Административно территория исследований располагается в пределах Томской области и представляет равнинную сильно заболоченную территорию, сложенную сверху неоген-четвертичными отложениями мощностью до 100 м. Самый верх разреза этих отложений на большей части территории представлен слоями торфа мощностью до 6-8 м. Ниже неоген-четвертичных отложений залегают песчано-глинистые осадки палеогена мощностью 200-400 м, подстилаемые, в свою очередь, отложениями верхнего мела мощностью до 600 м. В пределах этой толщи развиты два водоносных комплекса: эоцен-четвертичный и эоцен-верхнемеловой, разделенные на большей части территории мощным водоупором, представленным эоценовыми глинами. Каждый водоносный комплекс делится на несколько горизонтов, основные из них – неогенчетвертичный, палеогенновый и верхнемеловой. Все горизонты, кроме первого, содержат напорные воды. Максимальная мощность верхней гидродинамической зоны достигает 800 м, ниже нее минерализация подземных вод резко возрастает. [2].

В статье использованы личные материалы авторов, полученные в результате ежегодных полевых исследований, проводимых с 2009 года. Всего было изучено 58 проб подземных вод из различных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения (рис. 1).

В каждой точке гидрогеохимического опробования in situ определились параметры среды Eh, pH, T. Макрокомпонентный состав вод исследовался в Проблемной гидрогеохимической лаборатории (ТПУ), зарегистрированной в Системе аналитических лабораторий Госстандарта России. Микрокомпонентный состав подземных вод определялся масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Elan 6000 (Perkin Elmer) в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы (Франция).

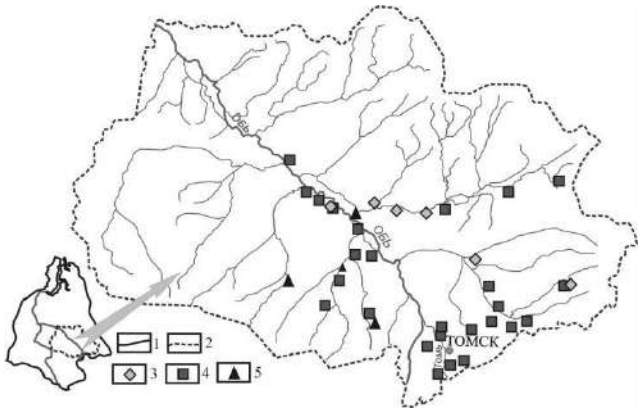



Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб подземных вод: 1 – граница Западно-Сибирского артезианского бассейна; 2 – граница Томской области; точки отбора проб подземных вод *(3)* – неоген-четвертичных, *(4)* – палеогеновых, *(5)* – верхнемеловых отложений.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав подземных вод детально описан в предыдущих работах авторов [3, 7], поэтому в данной статье приведены осредненные данные по химическому составу (табл. 1). Глубина отбора проб составляет от 4 до 740 м.

Изменение химического состава подземных вод артезианского бассейна подчинено общим гидрогеохимическим закономерностям и вертикальной зональности. Подземные воды неоген-четвертичных отложений являются пресными, гидрокарбонатными кальциевыми или кальциево-магниевыми, слабокислыми и нейтральными (pH = 6,3–7,3). Воды палеогеновых отложений наиболее широко используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Томской области и являются пресными (минерализация до 0,8 г/л), гидрокарбонатными кальциевыми, иногда магниево-кальциевыми, характеризуются более высокими значениями pH (6,8–8,1). Более глубокие воды верхнемеловых отложений изучены недостаточно, по имеющимся данным они относятся к пресным или солоноватым (с минерализацией от 0,8 до 2,4 г/л), с повышенной щелочностью (pH до 8,3).

Наблюдается смена состава вод от гидрокарбонатных кальциевых до гидрокарбонатных натриевых (содовых) и хлоридных натриевых.

Таблица 1. Химический состав подземных вод региона (в числителе – интервалы значений; в знаменателе – среднее)

| Показатель | Ед. изм. | Воды неоген-четвертичных отложений | Воды палеогеновых отложений | Воды верхнемеловых отложений |
|---|---|---|---|---|
| Глубина отбора | м | 10-30<br>21 | 40-180<br>93 | 130-740<br>307 |
| pH | – | 6,3-7,3<br>6,8 | 6,8-8,1<br>6,9 | 6,5-8,3<br>7,2 |
| ∑ | г/л | 0,13-1,0<br>0,4 | 0,2-0,8<br>0,56 | 0,8-2,4<br>1,3 |
| $HCO_3^-$ | мг/л | 98-430<br>220 | 146-554<br>410 | 359-817<br>548 |
| $SO_4^{2-}$ | | 1,0-2,1<br>1,7 | 0,1-14,0<br>2,7 | 0,1-11,2<br>3,3 |
| $Cl^-$ | | 1,8-11,9<br>6,5 | 0,5-94,0<br>10,8 | 1,7-514,7<br>88,2 |
| $Ca^{2+}$ | | 52,9-82,0<br>67,9 | 34,0-168,0<br>100,6 | 2,0-147,0<br>78,9 |
| $Mg^{2+}$ | | 7,5-10,9<br>8,9 | 3,6-31,7<br>17,4 | 0,9-40,2<br>21,3 |
| $Na^+$ | | 7,5-9,0<br>8,2 | 5,0-68,0<br>15,5 | 43,0-900,0<br>254,2 |
| $Fe_{общ}$ | | 2,0-24,6<br>8,5 | 0,2-25,4<br>5,7 | 0,1-9,5<br>3,1 |
| $Sr^{2+}$ | мкг/л | 143-593<br>305 | 65-979<br>581 | 476-1322<br>976 |
| Ca/Sr | – | 49-280<br>107 | 28-300<br>131 | 38-233<br>103 |
| Количество проб | | 11 | 42 | 5 |

Среди микроэлементов в изучаемых подземных водах повышенным содержанием относительно вод зоны гипергенеза [8] отличается условно токсичный Sr. Среднее содержание стронция в земной коре незначительно и составляет $3{,}75*10^{-2}$%. Среди осадочных пород данный элемент накапливается в основном в карбонатах ($6{,}1*10^{-2}$%), несколько ниже его содержание в глинах ($3*10^{-2}$%) и песчаниках – $2*10^{-2}$%. В природе известно более двадцати минералов, содержащих стронций, главными среди которых являются стронцианит ($SrCO_3$) и целестин ($SrSO_4$). Однако, в чистом виде стронцийсодержащих минералов на исследуемой территории не отмечается, вероятно, он присутствует в изоморфной смеси в глинах и песчаниках. Стронций обладает хорошей миграционной способностью [4] и легко выщелачивается из горных пород, что также подтверждается одними из максимальных среди микроэлементов концентрациями в изучаемых подземных водах.

Минимальное содержание стронция характерно для вод неоген-четвертичных отложений (до 600 мкг/л), ниже по разрезу в водах палеогеновых отложений концентрации стронция увеличиваются до 980 мкг/л, достигая максимальных значений в водах верхне-меловых отложений (более 1300 мкг/л). Наблюдается линейная зависимость содержаний стронция от минерализации (рис. 2*а*), содержания кальция (рис. 2*б*) и гидрокарбонат-иона (рис. 2*в*). Однако строгой прямой зависимости между этими параметрами по глубине залегания вод четко не наблюдается (рис. 3), так как в более глубокозалегающих меловых водах при pH > 8 наблюдается резкое уменьшение его концентраций.

Изучение механизмов накопления стронция в питьевых подземных водах является, несомненно, важным вопросом, так как стронций является биологически активным элементом. Попадая в организм человека, стронций замещает кальций в костной ткани, что приводит к деформации костной системы. Особенно опасно потребление подземных вод с кальций-стронциевым отношением меньше 100, что является гидрогеохимической предпосылкой Уровской эндемии (болезни Кашина-Бека) [5]. Исходя их полученных данных воды неоген-четвертичных и палеогеновых отложений, отобранных в юго-восточной части Томской области не безопасны для использования в качестве источников водоснабжения.

Стронций является слабым комплексообразователем с низкими константами устойчивости для наиболее распространенных анионов подземных вод [4].

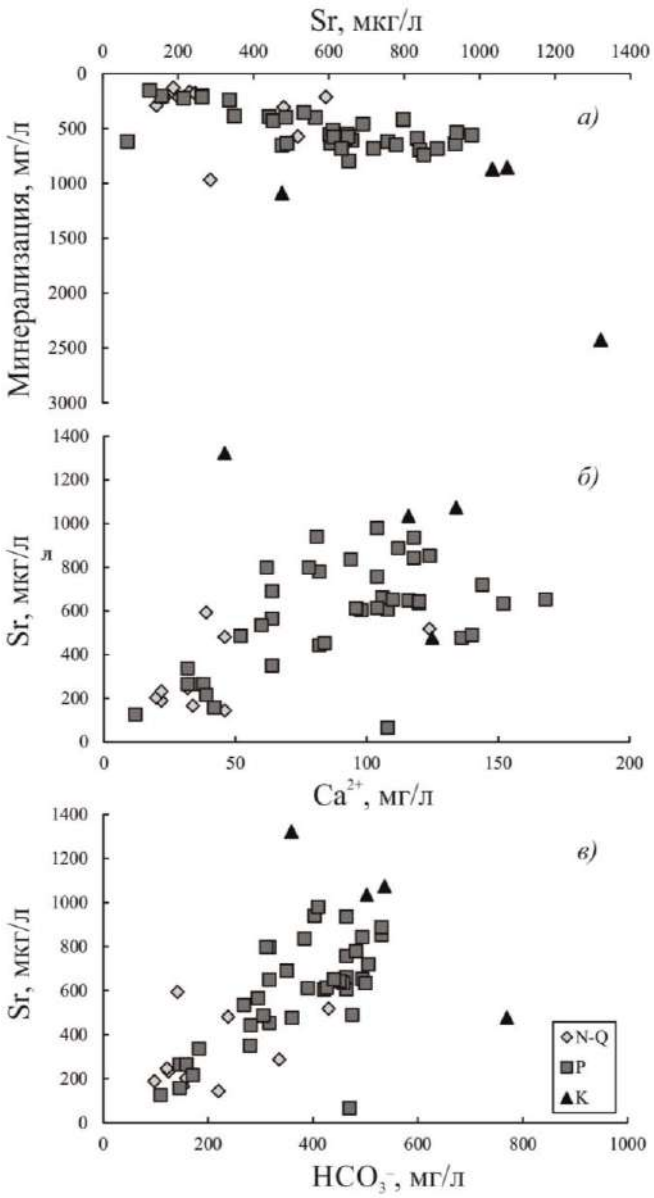



Рис. 2. Связь между содержанием стронция и минерализацией *(а)*, содержанием кальция *(б)* и гидрокарбонат-иона *(в)* в подземных водах.

Как показали расчеты, проведенные с помощью программного комплекса HydroGeo [1], базирующегося на методе констант равновесий, основной формой миграции стронция в пресных и маломинерализованных водах является простой катион $Sr^{2+}$ (более 90 %), однако, в присутствии аниона $CO_3^{2-}$ увеличивается связывание стронция в ассоциаты $(SrHCO_3)^+$, $SrCO_3^0$, $SrSO_4^0$. По мнению С.Р. Крайнова [4], последние формы могут иметь значение только в маломинерализованных (при минерализации

более 1 г/л) карбонатных водах при pH более 8,5. Но даже в таких водах значимость этих форм не высока и в условиях исследуемой территории не превышает 10 %.

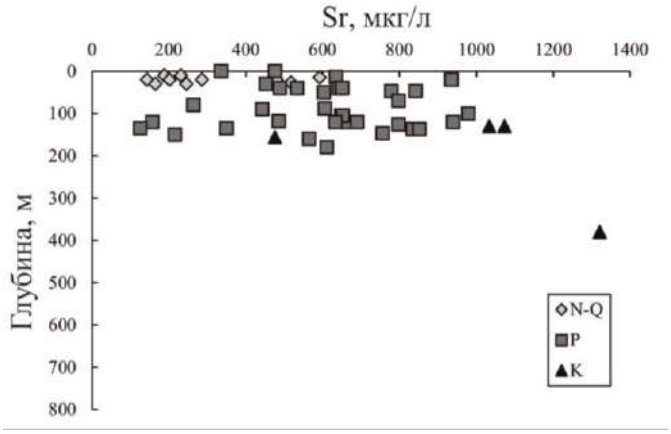



Рис. 3. Изменение концентраций стронция в подземных водах с глубиной в неоген-четвертичных *(N-Q)*, палеогеновых *(P)* и верхнемеловых отложениях *(K)*.

На основе проведенных раннее термодинамических расчетов состояния равновесия вод с различными карбонатными и алюмосиликатными минералами установлено, что все подземные воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород: полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, роговыми обманками, эпидотом и многими другими. Вместе с тем исследуемые воды равновесны с различными монтмориллонитами, иллитом, каолинитом и другими глинами, а также кальцитом, сидеритом [6, 7]. Следовательно, по мере насыщения вод относительно глинистых и карбонатных минералов стронций осаждается из раствора в виде изоморфной примеси данных минералов.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подземные воды зоны активного водообмена Среднеобского артезианского бассейна отличаются повышенным содержанием стронция относительно вод зоны гипергенеза. В распределении стронция в водах устанавливается четкая связь между минерализацией подземных вод и содержанием стронция. Содержание стронция увеличивается с глубиной, достигая максимальных значений в водах верхнемеловых отложений, где наблюдаются максимальные значения минерализации. На основе термодинамических расчетов состояния равновесия вод с различными карбонатными и алюмосиликатными минералами установлено, что все подземные воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород (полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, роговыми обманками и т.д.). Вместе с тем воды равновесны с различными глинистыми (монтмориллонитами, иллитом, каолинитом) и карбонатными (кальцитом, сидеритом) минералами, с которыми стронций частично осаждается в виде изоморфной примеси. Следовательно, повышенные содержания стронция в водоносных горизонтах определяется не только химическим составом водовмещающих пород, а в большей мере временем взаимодействия воды с горными породами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-05-00155 «Гидрогеохимия железа в различных геохимических средах: источники, механизмы концентрирования и рассеивания».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. – Т. 305. – 2002. – № 6. – С. 348-365.

2. Гидрогеология СССР. Том XVI. Западно-Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области). – М.: Недра, 1970. – 368 с.

3. Иванова И.С., Лепокурова О.Е. Особенности микроэлементного состава подземных вод территории Бакчарского железорудного узла (Томская область) // Вестник ТГУ. – 2015. – Т. 398. – С. 224-232.

4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

5. Полякова Е.В., Малов А.И. Формирование стронций-содержащих подземных вод в Беломорье // Вестник Поморского университета. Серия: Естественные и точные науки. – 2005. – № 1. – С. 39-46.

6. Шварцев С.Л. С чего началась глобальная эволюция? // Вестник Российской академии наук. – Т. 80. – 2010. – № 3. – С. 235-244.

7. Ivanova I.S., Lepokurova O.E., Pokrovsky O.S., Shvartsev S.L. Geochemistry of Iron in Fresh Groundwater of the Sredneobskoy Basin, Russia. Procedia Earth and Planetary Science, 2013, no. 7. – P. 385-388.

8. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the earth. Geochemistry International, 2008, vol. 46, no. 13. – P. 1285-1398.

# DISTRIBUTION OF STRONTIUM IN GROUNDWATER OF THE UPPER HYDRODYNAMIC ZONE OF THE SREDNEOBSKY ARTESIAN BASIN (TOMSK REGION)

**Ivanova I.S.[1], Shvartsev S.L.[1, 2], Pokrovsky O.S.[3]**
*[1]Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics SB RAS, Tomsk, E-mail: IvanovaIS_1986@mail.ru*
*[2] National research Tomsk Polytechnic University*
*[3]Géosciences Environnement Toulouse (GET–UMR 5563 UR 154 CNRS, University Paul Sabatier, IRD), France, E-mail: oleg.pokrovsky@get.omp.eu*

ABSTRACT: Results of researches of distribution of strontium in underground waters of a zone of active water exchange in the territory of a southeast part of the Sredneobsky artesian basin are given. Underground waters differ of strontium in the increased value concerning hyper genesis zone waters. The linear dependence on a mineralization, content of calcium and a hydrocarbonate ion is characteristic of Sr. The main settlement forms of migration of strontium in underground waters received with use of the program HydroGeo complex are described. It is established that in fresh and low-mineralized underground waters the main migration form of strontium is the simple ionic form and also hydrocarbonate and carbonate forms landing this element from solution. Content of strontium in waters, mainly, depends on time of water rock interaction.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-115-117

# О ФОРМИРОВАНИИ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПИТЬЕВЫХ ВОД В ВОДОНОСНОМ ГОРИЗОНТЕ

**Кулаков В.В.[1], Бердников Н.В.[2]**
[1]*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, Россия, E-mail: vvkulakov@mail.ru*
[2]*Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, nick@itig.as.khb.ru*

АННОТАЦИЯ: На Тунгусском водозаборе очистка некондиционных подземных вод в пласте от железа и марганца осуществляется в водоносном горизонте путем насыщения их кислородом, при регенерации пласта используется соляная кислота. Показано, что вблизи эксплуатационных скважин резкое изменение физико-химических условий при окислении и регенерации приводит к увеличению скорости коррозии матричных компонентов водоносного слоя (преимущественно сидерита и полевого шпата) и формирования вторичных минералов. Аморфная кремнекислота распределена в водоносных слоях равномерно и не вызывает их дополнительную кольматацию.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Безотходная технология внутрипластовой очистки некондиционных подземных вод, содержащих избыточные концентрации нормируемых компонентов, успешно используется в России более 20 лет, а за рубежом известна более 100 лет [1, 3-5, 7]. Очистка подземных вод от основных загрязнителей – железа и марганца – обеспечивается непосредственно в водоносном горизонте при обогащении подземной воды кислородом воздуха или техническим кислородом [2]. При этом, в соответствии с регламентом технологии, железо и марганец выпадают из природной воды в виде окислов и гидроокислов, которые при последующей регенерации соляной кислотой растворяются и выносятся из реакционной зоны. Таким образом, в реакционной зоне создаются физико-химические условия, резко отличающиеся по Eh и pH от природных [1, 2, 4]. Соответственно, процессы растворения и отложения минералов, формирующие динамическое равновесие в системе вода-порода водоносного пласта, также не остаются неизменными [6]. Цель нашего исследования – выявить геохимические и минералогические следствия нарушения этого равновесия.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Тунгусское месторождение подземных вод находится в центральной части Среднеамурского артезианского бассейна [1, 3, 7]. Основной водоносный горизонт приурочен к плиоцен-нижнечетвертичным_аллювиальным отложениям приамурской свиты. Водовмещающими породами являются кварц-полевошпатовые пески с гравием и галькой, отмечаются прослои глинистых песков и алевролитов. В песках присутствует сидерит в виде бурой кристаллической массы, развивающейся в пространстве между песчинок. Мощность водоносного горизонта составляет около 60 м, он подстилается олигоценовыми отложениями ушумунской свиты – водоупорными глинами, аргиллитами и бурыми углями.

Для подземных вод месторождения характерны высокие концентрации закисного железа (до 30 мг/дм$^3$) и марганца (до 2,5 мг/дм$^3$), содержание растворенной углекислоты достигает 250 мг/дм$^3$ [2, 4, 5, 7], что препятствует использованию этих вод в качестве питьевых. Величина pH составляет 5,9-6,1, Eh – до минус 150 mV.

Для изучения влияния технологических процессов на состояние водоносного пласта на участках расположения эксплуатационных скважин пробурены наблюдательные скважины с полным отбором керна как с пересечением реакционной зоны (геохимического реактора), так и вне зоны его влияния. Минералогический и химический состав материала керна исследовался с помощью оптической микроскопии (стереомикроскоп Discovery v. 12, Carl Zeiss, Germany), рентгено-фазового анализа (прибор Miniflex II, Rigaku, Japan), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ VEGA 3 LMH, TESCAN, Czech Republic) с энергодисперсионным микроанализатором XMax-80 (Oxford, GB) и ICP-MS (прибор ELAN 9000, Perkin Elmer, USA).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопическими исследованиями установлено, что кварц-полевошпатовые пески водоносных слоев в той или иной мере сцементированы сидеритом. Рентгено-фазовый анализ также зафиксировал сидерит как единственную рентгеноактивную фазу цемента. В то же время после обработки цемента соляной кислотой остается рентгеноаморфный хлопьевидный осадок, растворяющийся в HF. Электронно-

микроскопические исследования показали, что по составу этот осадок соответствует $SiO_2$, что позволяет нам идентифицировать его как аморфную кремнекислоту. Таким образом, вторым компонентом, входящим в состав вещества, цементирующего водоносные пески, является аморфный кремнезем. Хлопьевидная форма выделения кремнекислоты говорит о том, что она не является компонентом исходного песка, состоящего из крупных зерен. Ее образование происходило за счет растворения кварца песков и отложения в составе цемента совместно с сидеритом. Доля аморфной кремнекислоты в составе пород водоносных слоев всех скважин неизменное (5-15 вес.%). Это свидетельствует о том, что аморфная кремнекислота дополнительно не образуется в процессе внутрипластовой водоподготовки и не вызывает добавочную кольматацию порового пространства водоносного горизонта.

Природное содержание сидерита в песках варьирует от 0 до 14,35 вес.%, увеличиваясь с глубиной (контрольная скважина на расстоянии 500 м от эксплуатационной. При приближении к эксплуатационной скважине на глубинах заложения рабочей части фильтров его содержание возрастает до 20 вес.% на расстоянии 18 м и до 42,1 вес.% на расстоянии 6 м (рис. 1). При этом из рисунка видно, что максимумы содержания сидерита приходятся на верхние (36-37 м) и нижние (41-42 м) уровни интервала рабочей части фильтра в эксплуатационной скважине (34-39 м). Содержание сидерита в скважине, расположенной в 2 м от эксплуатационной, понижено до значений ниже природных (2-7 вес.%).

При исследовании кернов наблюдательных скважин ни в одном случае не были диагностированы окислы или гидроокислы железа и марганца. В то же время по периферии реакционной зоны наблюдается увеличение содержания сидерита, которое может приводить к уменьшению водопроницаемости водоносных слоев на водозаборе.

Предполагается, что гидроокислы железа и, возможно, марганца, образующиеся в реакционной зоне при закачке в нее обогащенной кислородом воды, растворяются при регенерации соляной кислотой и отгоняются на периферию реакционной зоны, где под воздействием природных подземных вод с высоким содержанием $CO_2$ формируется вторичный сидерит. Таким образом, техногенный сидерит, накапливающийся на периферии реакционной зоны, является коллектором выделившихся в процессе внутрипластовой подготовки железа и марганца. Уменьшая пористость водоносных песков, он в какой-то мере может влиять на изменение удельного дебита скважин.

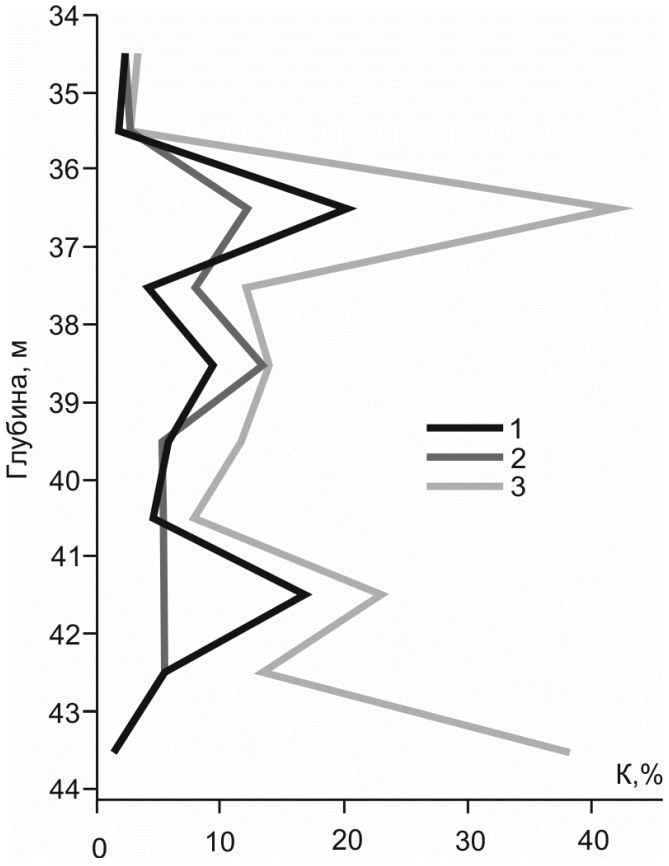



Рис. 1. Содержание сидерита (К,%) в слоях, расположенных на глубинах водозабора в скважинах, пробуренных в 18 м (1), 12 м (2), и 6 м (3) от эксплуатационной.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что полевые шпаты (преимущественно калиевые) водоносных песков в непосредственной близости от водозаборных фильтров эксплуатационных скважин, где они испытывают интенсивное воздействие реагентов, используемых при внутрипластовой очистке воды (технический кислород) и регенерации скважин (соляная кислота, гипохлорит натрия), подвергаются интенсивной коррозии (рис. 2). Продукты коррозии как растворимые (K, Na, Ca, Si, Al), так и нерастворимые (микрочастицы) могут служить строительным материалом для формирования в прифильтровой зоне, наиболее уязвимой для кольматажа, вторичных минеральных сообществ, уменьшающих ее пористость. Предварительными исследованиями материала, извлеченного из этой зоны, зафиксирован вторичный минерал, по составу близкий к цеолиту.

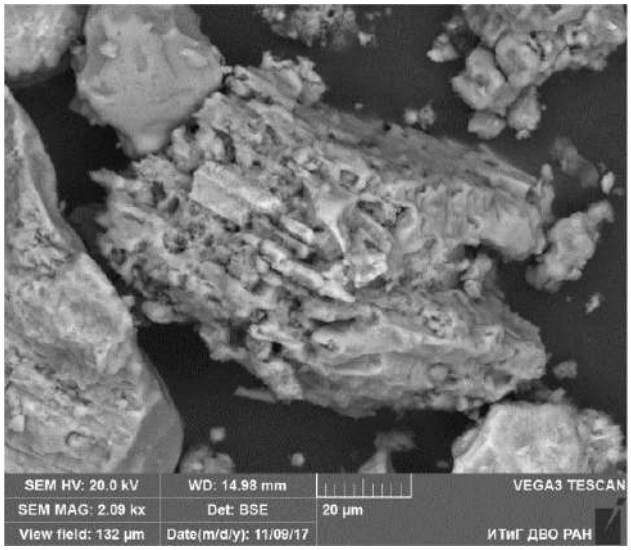



Рис. 2. Коррозия полевого шпата в прифильтровой зоне.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что внутрипластовая подготовка питьевых вод на Тунгусском водозаборе вызывает в слоях водоносного горизонта вблизи от эксплуатационных скважин формирование вторичных минералов (преимущественно сидерита). Вторичный (техногенный) сидерит накапливается на периферии реакционной зоны и является коллектором выделившихся в процессе внутрипластовой подготовки железа и марганца. Уменьшая пористость водоносных песков, он в какой-то мере может влиять на изменение удельного дебита скважин.

Аморфная кремнекислота распределена в водоносных слоях равномерно и не вызывает их дополнительную кольматацию.

В окислительно-восстановительной обстановке изученных пластов марганец не образует собственных минеральных фаз. Поэтому частично он фиксируется в составе вторичного сидерита, частично может входить в состав других минералов цемента, но основное его количество остается в растворенном состоянии.

В непосредственной близости от водозаборных фильтров эксплуатационных скважин полевые шпаты водоносных песков интенсивно корродируют. Продукты их разрушения участвуют в образовании вторичных минеральных сообществ, уменьшающих проницаемость водоносного горизонта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулаков В.В. Процессы изменения качества подземных вод на участках работы установок обезжелезивания и деманганации в водоносном пласте // Проблемы изучения химического состава подземных вод. Шестые Толстихинские чтения. Горн. ин-т, Санкт-Петербург, 1997. С. 95-102.

2. Кулаков В.В. Использование внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца (на примере г. Хабаровска) // Вестник ДВО РАН, 2013, № 2 (168). С. 84–89.

3. Кулаков В.В. Формирование техногенного биогеохимического реактора в водоносном горизонте для получения питьевых подземных вод // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Матер. Второй Всероссийской конф. с международн. участием, г. Владивосток, 06-11.09.2015 г. Владивосток: Изд-во Дальнаука. - С. 71–74.

4. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология // 2008, Т. 27. № 1. С. 109-118.

5. Кулаков В.В., Стеблевский В.И., Домнин К.В., Херлитциус Й., Тесля В.Г. Опытно-промышленная эксплуатация пилотной установки очистки подземных вод на Тунгусском водозаборе // Водоснабжение и санитарная техника, 2012, № 7, с. 29–35.

6. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991, № 12, с. 16-50.

7. Kulakov V.V., Fisher N.K., Kondratieva L.M., Grischek T. Riverbank Filtration as an Alternative to Surface Water Abstaction for Safe Drinking Water Supply to the City of Khabarovsk, Russia // NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. 2011. T. 103. P. 281-298.

## ON THE FORMATION OF SECONDARY MINERALS IN WATER-ROCK SYSTEM DURING DRINKING WATER TREATMENT IN THE AQUIFER

**Kulakov V.V.[1], Berdnikov N.V.[2]**
[1]*Institute of water and ecological problems FEB RAS, Khabarovsk, vvkulakov@mail.ru*
[2]*Institute of tectonics and geophysics, FEB RAS, Khabarovsk, nick@itig.as.khb.ru*

ABSTRACT: An intrastratal water conditioning with oxygen aeration is performed on the Tungus water intake. HCl is used for regeneration of the aquifer. It is shown that close the near-filter zone of operating hole a sharp change of physico-chemical condition is appeared, resulting in increase of the speed of matrix components (mainly siderite and feldspar) corrosion in aquifer, and in formation of new secondary minerals. Amorphous silica is distributed in aquifer uniformly, and cannot provoke its additional colmatage.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-118-121

# МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ – ТРАВЕРТИНЫ (ЮГ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ)

**Лепокурова О.Е.**
*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия, E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru*
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

АННОТАЦИЯ: Для оценки подвижности химических элементов в процессе травертинообразования рассчитаны коэффициенты водной миграции $K_x$, и геохимической подвижности $K_n$, установлены ряды миграции. Выделены элементы, склонные к осаждению с травертинами, и элементы, склонные к накоплению в воде. Показано, что лучше концентрируется в водах анионогенные элементы (Cl, S, Br, I, U, As), а также Na, Mg, Mo, Zr. Хорошо осаждаются с травертинами Ca, Fe, Al, Mn, Si, Ba, Zn, Pb, Co, Hg, Ti, La, Ag, Sn, Cr.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Травертины – это известковые туфы хемогенного происхождения. Образующиеся в местах разгрузки подземных вод. Принято считать, что это спутники холодных или термальных углекислых вод, которые связаны с проявлениями современного или молодого вулканизма. Однако на юге Западной Сибири, в тектонически пассивном регионе, травертинообразование широко развито из обычных холодных пресных вод с фоновым содержанием углекислого газа. Только в пределах Колывань-Томской складчатой зоны и Салаирского кряжа выявлено более 120 мест травертинообразования. Большой вклад в изучение вод, отлагающих травертины, в исследуемом регионе внесли П.А. Удодов, В.М. Матусевич, С.Л. Шварцев, Н.В. Григорьев, Ю.Г. Копылова, Е.М. Дутова и многие другие. Автором в предыдущих работах был детально рассмотрен механизм такого карбонатообразования [5]. В данной работе предлагается рассмотреть особенности компонентного перераспределения в системе «вода-травертин» на примере южной части Томской области.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований являются родники, отлагающие травертины в бассейнах рек Басандайка и Тугояковка (правые притоки р. Томь) (рис. 1) в северной части Колывань-Томской складчатой зоны. Это воды зон разрывных нарушений палеозойского фундамента (глинистые сланцы девон-карбонового возраста) [7], циркулирующие на глубинах 100–200 м, при выходе которых на поверхность образуются карбонатные туфы в виде ванн, каскадов, покровов, маломощных налетов (рис. 2).

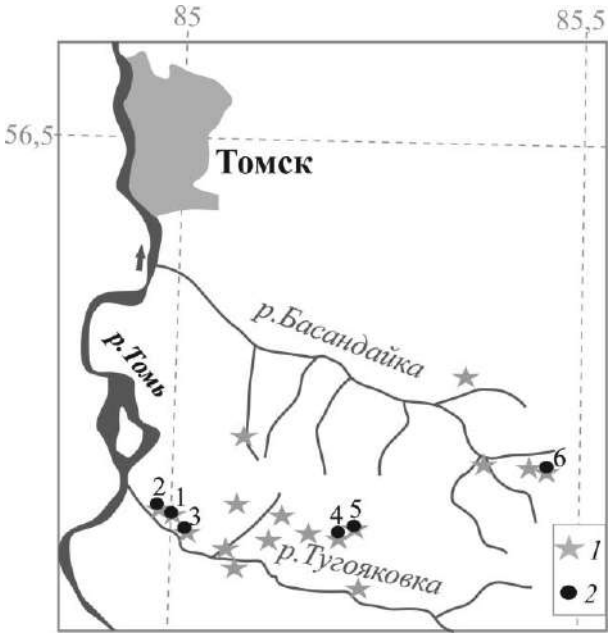



Рис. 1. Схема распространения мест травертинообразования (*1*) и точки отбора проб воды и травертинов (*2*).

Осаждающиеся карбонаты представляют собой псевдоморфозы по растительным остаткам и мхам. Это прочные и пористые породы, сероватых и буроватых оттенков. При изучении в шлифах установлено, что травертины сложены большей частью (60-80%) кальцит–арагонитовым материалом, переслаивающимся с большим количеством глинистого материала. Отмечается также наличие пленок гидроокислов железа – лимонита (до 15%) и тонкодисперсных колломорфных образований водного окисла марганца – бернессита (до 10%) [5].

Воды, отлагающие травертины, холодные (4-14$^0$С в летний период), околопресные (0,4-1,1 г/л), нейтральные или слабощелочные (pH 7,2-8,4) в основном $HCO_3$-Ca-Mg воды. Содержания свободной $CO_2$ 20-118 мг/л. Состав водорастворенных газов является азотно-кислородно-углекислым, по генезису – атмосферным.

Рис. 2. Фото некоторых крупных проявлений травертинов.

Для оценки подвижности химических элементов в процессах карбонатообразования нами использованы коэффициенты водной миграции $K_x$ (по А.И. Перельману) [2] и геохимической подвижности $K_n$ (по С.Л. Шварцеву) [6].

Первый определяется по формуле:

$K_x = (m_x*100)/(a*n_x)$ (1),

где $a$ – сумма минеральных *веществ*, растворенных в воде, г/л; $m_x$ – содержание того же элемента $x$ в воде, г/л; $n_x$ – содержание того же элемента породах, %.

Коэффициенты геохимической подвижности $K_n$ определяется по формуле:

$K_n = (m_x*100)/(a*n_n)$ (2),

где $m_x$ и $a$ – то же, что и в уравнении (1); $n_n$ – содержание (%) исследуемого элемента в продуктах химического выветривания или их аналогах (почвах, торфах, осаждающихся гидрооксидах, карбонатах и т.д.).

В основу расчетов положены данные спектрального и нейтронно-активационного анализов травертинов и микрокомпонентного состава вод, выполненные в ПНИЛ гидрохимической ТПУ. Всего было отобрано и проанализировано 20 проб воды и 6 проб травертинов. Коэффициенты рассчитаны по средним значениям.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коэффициент водной миграции характеризует условную скорость выноса химических элементов относительно кларковых их содержаний в горных породах. Чем больше $K_x$, тем интенсивнее элемент выщелачивается. Результаты расчетов средних значений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Подвижность химических элементов при карбонатообразовании

| Элемент | $K_x$ | $K_n$ | Элемент | $K_x$ | $K_n$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cl | 1111 | 133 | Ag | 0,7 | 0,2 |
| Hg | 50 | 0,004 | Cr | 0,6 | 0,2 |
| U | 29,4 | 22,4 | Ni | 0,3 | 1,5 |
| Br | 29,2 | 3,7 | La | 0,3 | 0,2 |
| As | 22,7 | 1,9 | Ce | 0,2 | 0,8 |
| S | 20,0 | 8,3 | Ba | 0,2 | 0,4 |
| Mo | 12,5 | 5,0 | Pb | 0,2 | 0,3 |
| Ca | 6,9 | 0,5 | B | 0,1 | 6,2 |
| Sr | 4,4 | 2,2 | Cr | 0,1 | 0,2 |
| Zr | 3,7 | 70,0 | K | 0,1 | 5,0 |
| Na | 3,0 | 5,4 | Co | 0,05 | 0,01 |
| I | 2,5 | 5,0 | Si | 0,05 | 0,48 |
| Sn | 2,4 | 0,2 | Mn | 0,03 | 0,01 |
| Mg | 2,4 | 7,8 | Fe | 0,02 | 0,05 |
| Zn | 1,2 | 0,3 | Al | 0,005 | 0,050 |
| Cu | 0,9 | 0,6 | Ti | 0,0001 | 0,0004 |

По данным значениям $K_x$ составлены *ряды интенсивности выноса химических элементов* из коры выветривания по методике А.И. Перельмана и Б.Б. Полынова [3] (табл. 2). Наиболее хорошо выносятся из пород в воды Cl, Hg, U, Br, As, S, Mo, затем Ca, Sr, Zr, Na, I, Sn, Mg, Zn и т.д. Хуже выносятся, по результатам данных расчетов, Co, Si, Mn, Fe, Al, Ti.

Таблица 2. Ряды миграции элементов при карбонатообразовании

| Интенсивность миграции | $K_x$ | Элементы |
|---|---|---|
| Очень сильная | >10 | Cl, Hg, U, Br, As, S, Mo |
| Сильная | 1-10 | Ca, Sr, Zr, Na, I, Sn, Mg, Zn |
| Средняя | 0,1-1 | Cu, Ag, Cr, Ni, La, Ce, Ba, Pb, B, Cr, K |
| Слабая | <0,1 | Co, Si, Mn, Fe, Al, Ti |

Однако для полноценной оценки подвижности какого-либо элемента необходимо разобраться не только какие породы химически разрушаются и сколько его в растворах, но и какие вторичные продукты образуются, какая концентрация в них элемента. Выше представленная классификация не позволяет оценить, сколько элементов связывается вторичными продуктами. Это отражает коэффициенты геохимической подвижности $K_n$ – способность концентрирования в растворе относительно общей его солености и доли, связываемой вто-

ричными продуктами (травертинами). Результаты представлены в таблице 1, и как видно, значения $K_n$ отличаются от $K_x$. В соответствие с рассчитанными коэффициентами построены *ряды геохимической подвижности* (табл. 3).

Таблица 3. Ряды геохимической подвижности элементов при карбонатообразовании

| Интенсивность подвижности | $K_n$ | Элементы |
|---|---|---|
| Очень сильная | >10 | Cl, Zr, U |
| Сильная | 1-10 | S, Mg, B, Na, K, Mo, I, Br, Sr, As, Cr, Ni |
| Средняя | 0,1-1 | Ce, Cu, Si, Ca, Ba, Zn, Pb, La, Ag, Sn, Cr |
| Слабая | <0,1 | Fe, Al, Mn, Co, Hg, Ti |

Анализируя данную таблицу, можно увидеть, что хорошо мигрируют в водах, с учетом связываемости травертинами, такие элементы как Cl, Zr, U, S, Mg, B, Na, K, Mo, I, Br, Sr, As, Cr, Ni. Плохо мигрируют в водах Fe, Al, Mn, Co, Hg, Ti. Однако в данной классификации мы не учитываем состав исходных (первичных) пород, что объясняется ее автором так: «…порода выступает практически неисчерпаемым источником элемента, содержание которого в растворяемой породе остается неизменным…» [6, с. 273].

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совместное проявление процессов миграции химических элементов (перехода элементов из горных пород в раствор и их удаление из раствора в травертины) можно представить в трех составляющих системы: исходная порода – вода – вторичные отложения (табл. 4).

При этом нами условно выделены три группы элементов: 1) *элементы, склонные к осаждению*, т.е. которых больше в осаждающихся травертинах, чем в водах; 2) *элементы, склонные к накоплению в воде*, т.е. которых больше в воде, чем в травертинах; и 3) *сквозные элементы*, находящиеся примерно в равных содержаниях и в воде и в травертинах. Данные группы элементов также можно поделить на *хорошо* и *плохо выносимые относительно исходных пород*.

Наиболее полно осаждаются в травертинах такие элементы (*склонные к осаждению*) как Ca, Fe, Al, Mn, Si, Ba, Zn, Pb, Co, Hg, Ti, La, Ag, Sn, Cr, что соответствует наблюдаемым геологическим данным. Например, в составе травертинов при изучении шлифов кроме карбонатного материала обнаружены глинистые минералы, бернессит, лимонит. Наименьшую подвижность среди этих элементов с учетом плохого выноса их из исходных пород (*Кх*) имеют Al, Si, Fe, Mn, Ba, Cr, Ti, Co, La, Pb, Ag. А такие элементы как Ca, Hg, Zn, Sn хорошо выносятся из алюмосиликатных пород в воду, но и сразу высаживаются с карбонатами.

Таблица 4. Система исходная порода – вода – травертины

| Элемент | Кларк осадочных пород [1, 4], % | Содержание в воде относительно солености, % | Содержание в травертинах, % |
|---|---|---|---|
| *Элементы, склонные к осаждению с травертинами* | | | |
| *Al* | *8* | *0,04* | *0,8* |
| *Si* | *29,5* | *1,5* | *3,1* |
| *Fe* | *3,33* | *0,07* | *1,39* |
| *Mn* | *0,067* | *0,002* | *0,15* |
| *Ba* | *0,08* | *0,019* | *0,05* |
| *Cr* | *0,0094* | *0,001* | *0,005* |
| *Ti* | *0,45* | *0,000032* | *0,08* |
| *Co* | *0,0019* | *0,0001* | *0,01* |
| *La* | *0,004* | *0,0012* | *0,005* |
| *Pb* | *0,002* | *0,0003* | *0,001* |
| *Ag* | *0,00003* | *0,00002* | *0,0001* |
| Ca | 2,53 | 17,5 | 38,2 |
| Sn | 0,000025 | 0,00006 | 0,0003 |
| Zn | 0,00083 | 0,001 | 0,003 |
| Hg | 0,0000008 | 0,00004 | 0,01 |
| *Элементы, склонные к накоплению в воде* | | | |
| Cl | 0,0018 | 2 | 0,015 |
| S | 0,05 | 1 | 0,12 |
| Br | 0,0006 | 0,0175 | 0,0047 |
| I | 0,0004 | 0,001 | 0,0002 |
| U | 0,00032 | 0,0094 | 0,00042 |
| As | 0,00066 | 0,015 | 0,008 |
| Mo | 0,0002 | 0,0025 | 0,0005 |
| Na | 0,66 | 2 | 0,37 |
| Mg | 1,34 | 3,2 | 0,41 |
| Zr | 0,019 | 0,07 | 0,001 |
| *B* | *0,1* | *0,0112* | *0,0018* |
| *K* | *2,28* | *0,2* | *0,04* |
| *Сквозные элементы* | | | |
| Ce | 0,005 | 0,0012 | 0,0015 |
| Ni | 0,0095 | 0,003 | 0,002 |
| Cu | 0,0057 | 0,005 | 0,008 |
| *Sr* | *0,045* | *0,2* | *0,09* |

Примечание: курсивом показаны значения элементов, плохо выносимые относительно исходных пород.

Интересная группа элементов (сквозные) – Ce, Ni, Cu, Sr, для которой характерны одинаковые концентрации не только в водах и травертинах, но и в исходных породах.

Хорошо переходят в раствор из горных пород и находятся в воде в данных условиях, прежде всего, анионогенные элементы: Cl, S, Br, I, U, As, а также такие элементы как Mo, Na, Mg, Zr. При этом они плохо связываются травертинами, что благоприятствует их миграции в водах. Такие элементы как B и K плохо выносятся относительно исходных пород, но хорошо концентрируются в водах, не связываясь во вторичные отложения.

Таким образом, данные воды не благоприятны для миграции Al, Si, и части металлов Ca, Fe, Mn, которые из них осаждаются в форме плохо растворимых гидроокислов, глин и карбонатов. Исключение составляют Na, Mg и K, у которых нет на данном этапе равновесных минералов (кроме части глин) и они продолжают концентрироваться. Исследуемые воды находятся на начальном этапе содообразования, когда кальций (а затем и магний, когда наступает равновесие с доломитом) перестает расти, а натрий, наоборот, резко начинает. Глубже в регионе повсеместно залегают $HCO_3$-Na воды.

При формировании своей структуры вторичные минеральные и органоминеральные фазы захватывают и часть рассеянных элементов, которые не образуют собственных вторичных минералов, или же сорбируют их на своей поверхности.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при изучении миграции химических элементов в системе подземные воды – травертины в бассейнах рек Тугояковка и Басандайка (юг Томской области) с использованием данных по составу вод и травертинов были рассчитаны коэффициенты водной миграции $K_x$, и геохимической подвижности $K_n$.

Последний позволяет более объективно устанавливать особенности миграционного поведения, поскольку не только сравнивает химические элементы относительно друг друга, но и учитывает связывание доли элементов травертинами.

По интенсивности подвижности выделены: очень сильные (Cl, Zr, U), сильные (S, Mg, B, Na, K, Mo, I, Br, Sr, As, Cr, Ni), средние (Ce, Cu, Si, Ca, Ba, Zn, Pb, La, Ag, Sn, Cr) и слабо подвижные (Fe, Al, Mn, Co, Hg, Ti).

В целом можно выделить элементы, склонные к осаждению с травертинами (Ca, Fe, Al, Mn, Si, Ba, Zn, Pb, Co, Hg, Ti, La, Ag, Sn, Cr), и элементы, склонные к накоплению в воде. К последним относятся анионогенные элементы (Cl, S, Br, I, U, As), а также Na, Mg, Mo, Zr.

*Автор благодарит Ю.Г. Копылову за научные консультации. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00042.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры //Геохимия. – 1962. – №7. – С. 555-571.

2. Перельман А.И. Геохимия природных вод – М.: Наука, 1982. – 152 с.

3. Полынов Б.Б Геохимия ландшафта. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 751 с.

4. Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В. и др. Интерпретация геохимических данных. – М.: Интермет-Инжиниринг, 2001. – 288 с.

5. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Копылова Ю.Г. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 8. – С. 852-861.

6. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 367 с.

7. Удодов П.А., Матусевич В.М., Григорьев Н.В. Гидрогеохимические поиски в условиях полузакрытых геологических структур Томь-Яйского междуречья. – Томск: Изд-во ТГУ, 1965. – 202 с.

## MIGRATION OF CHEMICAL ELEMENTS IN GROUNDWATER-TRAVERTINS SYSTEM (SOUTH OF TOMSK REGION)

**Lepokurova O.E.**
*Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,*
*E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru*
*National Research Tomsk Polytechnic University*

ABSTRACT: Coefficients of water migration $K_x$ and geochemical mobility $K_n$ have been calculated in the paper for estimation of chemical elements mobility during process of travertines formation. The migration ranks have been established. The elements which are capable for precipitation with travertines and for accumulation in water have been selected. It is shown, anionogenic elements are Cl, S, Br, I, U, As, and also Na, Mg, Mo, Zr. Elements precipitating with travertines are Ca, Fe, Al, Mn, Si, Ba, Zn, Pb, Co, Hg, Ti, La, Ag, Sn, Cr.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-122-126

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ХИБИНСКОМ МАССИВА И ЕГО ОКРЕСТНОСТЯХ (КОЛЬСКИЙ РЕГИОН БАЛТИЙСКОГО ЩИТА)

**Мазухина С.И.[1], Пожиленко В.И.[2], Дрогобужская С.В.[3], Сандимиров С.С.[4]**
[1] *Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия, simazukhina@mail.ru*
[2] *Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия, pozhil@geoksc.apatity.ru*
[3] *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*
[4] *Научно-исследовательский центр медико-биологических проблем адаптации человека в Арктике (НИЦ МБП КНЦ РАН), Апатиты, Россия, sand1966@ramglrt.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты исследований изменения химического состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива и его ближайшего обрамления, в зависимости от состава пород области водосбора и от антропогенного влияния с помощью физико-химического моделирования (программный комплекс (ПК) «Селектор») и современных прецизионных методов анализа. Анализ результатов, полученных с помощью моделирования взаимодействия «вода–порода» и аналитических данных, позволил отделить породное влияние от антропогенного, природный химический состав вод от состава профильтрованных рудничных (антропогенных). Результаты исследований могут быть полезны в областях геохимии, гидрологии, экологии, медицине.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследователи России и зарубежных стран, занимающиеся медико-экологическим загрязнением питьевой воды, указывают на связь здоровья населения с химическим составом подземных вод и антропогенных включений [9]. На формирование химического состава подземных вод оказывают влияние химические составы пород и поверхностных вод. В работе рассмотрен комплекс геологических, физико-химических и медико-экологических задач. В настоящее время качество питьевых вод оценивается по СанПину (сравнение с ПДК элементов или соединений), но в работе [5] указано на необходимость учитывать еще и соотношение некоторых элементов.

Целью работы является обнаружение изменения химического состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива и его ближайшего обрамления, в зависимости от состава пород области водосбора и от антропогенного влияния с помощью физико-химического моделирования (программный комплекс (ПК) «Селектор») и современных прецизионных методов анализа.

## 2. МЕТОДЫ

Для расчета химических равновесий авторы использовали ПК «Селектор», в его последней модификации [8]. Применительно к исследуемым гидрохимическим системам создана базовая модель "вода–порода–газ–органическое вещество», включая широкий спектр независимых компонентов (37) и до 435 компонентов водного раствора (включая растворенные газы, большое число потенциально возможных в равновесии твердых фаз (180) и 76 газовых компонентов.

Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в ПК баз данных.

## 3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований был произведен отбор проб подземных вод из скважин на водозаборах «Предгорный» (п. Коашва, Кировский район) и «Центральный» (г. Кировск), из источников, пользующиеся популярностью у жителей Апатитско-Кировского района, а также поверхностных и подземных вод в районе реки Малая Белая.

Для последующего физико-химического моделирования были сделаны выборки химических анализов наиболее распространенных пород, слагающих области водосбора (западную, юго-восточную часть Хибинского массива и прилегающую территорию).

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полный гидрохимический анализ показал присутствие в водах таких элементов как уран, молибден, серебро, барий, что пополнило базу данных химического состава подземных вод. Установлено, что на формирование химического состава подземных вод водозабора **«Предгорный»** оказывают влияние химические составы пород и поверхностных вод, содержащие кислород, нитраты и хлор, которые влияют на значения pH (уменьшая их) и на формы миграции алюминия, марганца, железа и других элементов.

**Водозабор «Центральный».** Постоянно действующий водозабор «Центральный» снабжает питьевой водой население г. Кировска с 1977 года. В 1985-1988 гг. было установлено, что практически во всех эксплуатируемых скважинах водозабора содержание алюминия превышает значения ПДК (0.5 мг/л). Содержание алюминия в воде одной и той же скважины составляет от 0.05 до 1.48 мг/л. Комплекс работ, выполненный сотрудниками МГРЭ в долинах приозерных низменностей озер Малый и Большой Вудъявр в 1991-1998 гг., не позволил установить причину природного некондиционного качества подземных вод по Al и pH [7]. Результаты исследования вод водозабора «Центральный» 2017 г. показывают, что в четырёх скважинах наблюдаются высокие значения pH, концентрации Al, Na, $HCO_3^-$ и Eh<0. (таблица 1, Б – водозабор "Болотный", водами которого разбавляют воды из скважин водозабора «Центральный»). Ранее, в работе [2], была дан прогноз подобной ситуации, а в работе [1] оценен возраст вод водозабора. Иными словами – усиленная эксплуатация водоносных скважин водозабора «Центральный» приводит к 'подсосу" некондиционных древних вод.

Кондиционность этих вод может быть достигнута специальной водоподготовкой (разбавлением богатыми кислородом водами, созданием отстойников, взаимодействием этих вод с геохимическими барьерами и т.д.).

Таблица 1. Результаты анализа состава подземных вод водозабора «Центральный»

| Параметры | Концентрации некоторых компонентов, мг/л | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Скв. 10 | Скв. 9 | Скв. 7 | Скв. 3 | Скв. 5 | Б |
| B | 0,0163 | 0,0169 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,013 |
| Na | 29,2 | 21,8 | 11,5 | 13,1 | 17,5 | 5,74 |
| Mg | 0,042 | 0,025 | 0,002 | <0,0001 | 0,0083 | 0,081 |
| Al | 0,35 | 0,84 | 0,97 | 1,07 | 0,89 | 0,085 |
| Si | 1,90 | 1,65 | 1,91 | 1,76 | 1,76 | 2,86 |
| P | 0,023 | 0,029 | 0,019 | 0,032 | 0,015 | 0,014 |
| K | 4,15 | 2,40 | 1,19 | 1,17 | 1,70 | 1,66 |
| Ca | 0,075 | 0,24 | 0,027 | 0,0079 | 0,113 | 0,89 |
| $HCO_3^-$ | 46,2 | 40,7 | 26,3 | 30,9 | 37,7 | 17,6 |
| pH | 8,97 | 9,39 | 9,63 | 9,57 | 9,46 | 7,72 |
| Eh, мВ | -108 | -130,4 | -145,9 | -141,8 | -134,6 | -36,8 |

**Апатиты как источник питьевой воды.** В исследуемых источниках (расположенных в окрестностях г. Апатиты) содержащих кислород, железо находится в трехвалентной форме. Самые высокие концентрации кальция, натрия, нитрата и гидрокарбоната – в водах родника, расположенного, практически, в г. Апатиты, за железной дорогой (таблица 2, родник 3). Это указывает на антропогенное загрязнение этих вод: воды насыщены углеводородами, содержат сероводород и метан. В бальнеологических железистых водах железо находится, в основном, в двухвалентной форме. Формы миграции и других поливалентных элементов (уран, марганец и др.) зависят от окислительно-восстановительных условий, что, видимо, будет оказывать влияние на здоровье населения. В работе [9] особое внимание уделено сведениям о связи наиболее распространенных и опасных онкологических заболеваний с составом используемых подземных вод, загрязненных химическими веществами. Риск повышения уровня этих заболеваний во многих исследованиях связывают с обнаружением в подземных водоисточниках канцерогенных органических соединений антропогенного происхождения. Согласно проведенным исследованиям, этот родник необходимо взять под особый контроль.

К категории «относительно нормальная экологическая ситуация» относится ситуация, когда соотношение Ca/Sr> 100 [5]. Соотношения Ca/Sr в указанных источниках составляют 182, 275, 376, соответственно, т.е. в трех источниках соотношение превышает 100. (таблица 2). Предварительный анализ результатов показывает, что из обследованных объектов вода наилучшего качества в напорной скважине, расположенной в районе 10-го км по дороге «Апатиты–аэропорт Хибины».

Таблица 2. Аналитические данные (АД) и результаты моделирования (РМ) вод родников и подземных вод в окрестностях г. Апатиты (T =3°C, P =1 бар, мг/л)

| Параметр | Родник 1 | | Родник 3 | | Родник 5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | А.Д | Р.М. | А.Д | Р.М. | А.Д | Р.М. |
| pH | 8.22 | 8.50 | 7.03 | 7.13 | 8.03 | 8.28 |
| Eh. В | | 0.748 | | -0.205 | | 0.765 |
| Ca | 34.3 | 3.24E+01 | 46.8 | 4.48E+01 | 22.3 | 2.16E+01 |
| Na | 6.01 | 6.00 | 24.9 | 2.49E+01 | 5.15 | 5.13 |
| K | 4.19 | 4.19 | 3.14 | 3.14 | 0.79 | 7.87E-01 |
| Mg | 4.98 | 4.76 | 6.50 | 6.24 | 1.32 | 1.28 |
| $Sr^{2+}$ | 0.188 | 1.83E-01 | 0.17 | 1.64E-01 | 0.059 | 5.83E-02 |
| Fe | 0.076 | 7.64E-02 | 0.15 | 1.46E-01 | 0.67 | 6.65E-01 |
| $Fe^{2+}$ | - | 9.05E-14 | - | 1.46E-01 | - | 1.79E-12 |
| $Fe(OH)_3$ | - | 1.00E-02 | - | 4.32E-12 | - | 8.68E-02 |
| $Fe(OH)_4^-$ | - | 6.36E-03 | - | 1.19E-13 | - | 3.28E-02 |
| $FeSO_4$ | - | 1.76E-13 | - | 4.68E-04 | - | 3.06E-14 |
| $FeO_2^-$ | - | 2.26E-03 | - | 4.24E-14 | - | 1.17E-02 |
| $HFeO_2$ | - | 1.01E-01 | - | 4.37E-11 | - | 8.79E-01 |
| $FeO^+$ | - | 4.03E-03 | - | 4.14E-11 | - | 5.82E-02 |
| $FeOH^+$ | - | 3.58E-15 | - | 2.28E-04 | - | 4.13E-14 |
| Mn | 0.0023 | 2.29E-03 | 0.032 | 3.23E-02 | 0.144 | 1.44E-01 |
| $Mn^{2+}$ | | 2.28E-03 | | 3.23E-02 | | 1.44E-01 |
| $MnSO_4$ | | 2.56E-05 | | 7.12E-05 | | 1.69E-03 |
| MnOH+ | | 3.11E-06 | | 1.85E-06 | | 1.22E-04 |
| $MnF^+$ | | 3.71E-08 | | - | | 2.38E-06 |
| $MnCl^+$ | | 2.29E-08 | | - | | 2.81E-07 |
| P | | 5.50E-03 | 0.015 | 1.53E-02 | 0.0094 | 9.40E-03 |
| $NO_3^-$ | 0.67 | 6.69E-01 | | 6.20 | 0.62 | 3.98E-01 |
| $HCO_3$- | 104.4±11.5 | 1.34E+02 | 155±17.1 | 2.28E+02 | 64.6±7.1 | 7.70E+01 |
| $O_2$ | | 3.23 | | - | | 7.93 |
| $CO_2$ | | 1.03 | | 4.03E+01 | | 9.93E-01 |
| $H_2S$ | | | | 5.61 | | |
| $CH_4$ | | | | 7.81E-04 | | |
| $HS^-$ | | | | 3.35 | | |
| Ag | 0.0016 | 1.64E-03 | 0.0034 | 3.44E-03 | 0.0034 | 3.36E-03 |
| $Ag^+$ | | 3.97E-11 | | 1.92E-14 | | 1.23E-10 |
| $AgNO_3$ | | 2.45E-03 | | 1.06E-05 | | 4.57E-03 |
| $Ag(HS)_2^-$ | | | | 5.53E-03 | | |
| U | 0.0015 | 1.51E-03 | 0.00049 | 4.93E-04 | 0.00011 | 1.16E-04 |
| $HUO_4^-$ | | 3.14E-04 | | 3.62E-15 | | 1.53E-05 |
| $UO_3$ | | 1.52E-03 | | 4.03E-13 | | 1.25E-04 |
| $UO_2OH^+$ | | 7.84E-07 | | 4.95E-15 | | 1.07E-07 |
| $UO_2$ | | | | 5.59E-04 | | |
| $Ba^{2+}$ | 0.0181 | 1.80E-02 | 0.0196 | 1.96E-02 | 0.0048 | 4.75E-03 |
| $BaCO_3$ | | 1.26E-04 | | 9.17E-06 | | 1.16E-05 |
| С. моль | | | | 5.10 | | |

**Поверхностные и подземные воды в долине р. Малая Белая.** В 2006-2008 гг. в долине р. Малой Белой для водоснабжения г. Апатиты и его пригородов были проведены независимые экспертные исследования при участии экспертов Геологической службы Финляндии (GTK) и Горного института Кольского научного центра РАН [3, 4].

Анализ результатов мониторинга вод колодца, поверхностных и подземных вод долины реки Малой Белой (исследования 2017 г.) показал, что самые низкие концентрации по каль-

цию, магнию, стронцию, железу, серебру и барию содержатся в скважине 1 долины реки Малая Белая, при высоких показателях pH (больше 9) и концентрации фтора (4.5 мг/л). Концентрации всех элементов вод реки Малая Белая и подземных вод из скважины входят в интервалы концентраций чистых поверхностных вод по результатам обследования в 2001 г. и по результатам моделирования взаимодействия «вода- порода» [6, стр. 60-66]. Относительно высокие концентрации кальция, натрия, магния, калия, нитрата и гидрокарбоната позволяют сделать вывод о загрязнении вод колодца. Соотношения Ca/Sr в указанных объектах составляют 56, 19, 38 соответственно, т.е. во всех объектах ниже 100. Соотношения Ca/P составляют 518, 91, 68 соответственно. Такая ситуация, скорее всего, должна быть отнесена к категории «чрезвычайной экологической ситуации» [5].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных с помощью моделирования взаимодействия «вода–порода» и аналитических данных, позволил отделить породное влияние от антропогенного, природный химический состав вод от состава профильтрованных рудничных (антропогенных).

Также показано, что уже в подземных (чистых) водах выявленные соотношения Ca/P и Ca/Sr могут приводить к болезням костей у населения. Результаты исследования 2017 г. приводят к выводу о необходимости проведения дополнительных исследований указанных районов.

Проведенные исследования выявили геохимические особенности природных вод, используемых для питьевых целей, даны рекомендации для улучшения качества этих вод. Экологические исследования питьевых вод, направленные на совершенствование методов охраны природных вод и водоподготовки, необходимы для обоснования эффективных управленческих водохозяйственных решений, подчиненных приоритетам охраны здоровья населения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Мурманской области в рамках научного проекта №17-45-510640 «Геохимическая оценка подземных вод Хибинского массива (возраст и идентификация происхождения подземных вод, химический состав, формы миграции элементов)».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудков А.В., Каменский И.Л., Мелихова Г.С., Скиба В.И., Токарев И.В., Толстихин И.Н. Тритий-гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горно-промышленного района, Мурманская область) // Геохимия, 2014, № 5. – С. 1-8.

2. Калинников В.Т., Мазухина С.И.. Максимова В.В., Маслобоев В.А., Чудненко К.В. Физикохимические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива // ДАН, 2014. – Т. 458, № 5. – С. 551-554.

3. Конухин В.П., А.А. Козырев, А.О., Орлов, Ю.Г. Смирнов. Исследование подземных источников для города Апатиты // Экология и промышленность России. 2010. – С. 52-54.

Конухин В.П., А.А. Козырев, А.О., Орлов, Ю.Г. Смирнов. Исследование подземных источников для водоснабжения городов Заполярья экологически чистой водой на примере города Апатиты // Арктика: Экология и экономика. №2 (6), 2012. – С. 58-65.

4. Кравченко С.М. Кальций-фосфорные отношения в геохимических ландшафтах и его влияние на здоровье человека // Геоэкология № 1, 1998. – С. 30-36.

5. Мазухина С.И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива Апатиты: изд. Кольского научного центра РАН, 2012. – 173 с.

6. Отчет о результатах разведки подземных вод для водоснабжения г. Кировска Мурманской области за 1991-1998 гг. (с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.1999г) (ответствен. исполн. Н.А. Максимова) // Фонды Комитета природных ресурсов по Мурманской области. – Мурманск, 1999. – 284 с.

7. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение приложения. – Новосибирск: Академ. изд-во "Гео", 2010. – 287 с.

8. Эльпинер Л.И., Зекцер И.С. Междисциплинарный подход к оценке использования подземных вод для питьевых целей // Водные ресурсы. 1999. – Т. 26, №4. – С. 389-39.

## STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE KHIBINY MASSIF AND ITS SURROUNDINGS (KOLA REGION OF THE BALTIC SHIELD)

**Mazuhina S.I. [1], Pozhilenko V.I.[2], Drogobuzhskaya S.V. [3], Sandimirov S.S.[4]**

*[1] Mining Institute Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, E-mail: simazukhina@mail.ru*

*[2] Geological Institute Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, E-mail: pozhil@geoksc.apatity.ru*

*[3] Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elementsand Mineral Raw Materials Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, E-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*

*[4] Research Center for Human Adaptationin the Arctic Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, E-mail: sand1966@rambler.ru*

ABSTRACT: The paper presents the results of studies of changes in the chemical composition of natural waters using modern precision technique of analysis. These waters are formed within the Khibiny massif and its nearest framing. Dependence on the composition of rocks in the catchment area and on anthropogenic influence was calculated using physico-chemical modeling (program complex (PC) "Selector"). Analysis of the results obtained by modeling the interaction of "water–rock" and analytical data, allowed to separate the influence of rocks from anthropogenic, natural chemical composition of the composition of the filtered mine (anthropogenic) waters. The results of the research can be useful in the fields of geochemistry, hydrology, ecology, medicine.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-127-130

# ГЛАВНЫЕ УСЛОВИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ БОКСИТОВ (ГВИНЕЙСКАЯ РЕСПУБЛИКА)

**Мамедов В.И.[1], Макарова М.А.[1], Чаусов А.А.[2]**
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, frolikovam@gmail.com*
[2]*GEOPROSPECTS LTD, г. Сангареди, Гвинейская Республика, info@geoprospects.org*

АННОТАЦИЯ: На примере наиболее благоприятной природной модели – бокситоносной провинции Фута Джалон-Мандинго – приведены условия и главные геохимические тренды для формирования бокситоносных латеритных кор выветривания. На базе динамики привноса-выноса породообразующих компонентов, рассчитанных на изоволюметрической основе, показана закономерность зонального строения в связи с изменениями гидрогеологического и газового режимов в профиле выветривания. Несмотря на пространственное разделение Al и Fe при формировании бокситового горизонта, в целом для латеритного ландшафта типоморфным элементом является трехвалентное железо, при этом 50% алюминия выносится за пределы латеритного покрова.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Крупнейшую в Мире бокситоносную провинцию Фута Джалон-Мандинго в Западной Африке, имеющую всего порядка 100000 км$^2$ площади, но содержащую практически 50% мировых ресурсов бокситов (47 млрд. тонн), подсчитанных при высоком (≥40%) бортовом содержании $Al_2O_3$, можно и нужно считать наиболее благоприятной природной моделью (внешних условий и направленности геохимических процессов) для крупномасштабного формирования бокситоносных латеритных покровов (ЛП).

К внешним условиям следует отнести наличие в пределах провинции: благоприятного по составу алюмосиликатного материнского субстрата (алевро-аргиллитов и долеритов); длительное (как минимум с позднего мела) воздействие тропического климата; преобладание положительной пульсационной геодинамики в регионе, определивших благоприятные геоморфологические условия (фрагменты - бовали лестницы разновысотных и разновозрастных выровненных поверхностей), а также гидродинамическую, гидрохимическую и биохимическую обстановку в профиле латеритного выветривания.

К настоящему времени качественные характеристики «благоприятный» в основном получили и количественные оценки многих перечисленных внешних условий.

Так, например, подавляющее большинство исследователей пришли к согласию, что наиболее благоприятный климат при высокой среднегодовой температуре (более 20°С) и большом количестве осадков (более 1100-1300 мм/год) относится к переменно-влажному муссонного типа, характерному для ландшафтно-климатических зон влажных саванн. Согласились также, что благоприятные условия создаются только после расчленения педипленов и при существенном врезе – опускании местного базиса эрозии.

Неоднозначной остается оценка степени благоприятности материнского субстрата по его конкретным химическим и минералого-петрографическим характеристикам. Упор делается в основном на содержании кремнезема в форме кварца. По нашим наблюдениям этот параметр имеет существенно отрицательное значение только при крупных (более 1–3 мм) выделениях особенно осадочного (природно отсортированного, стойкого) кварца. В то же время по алевро-аргиллитам, алевролитам и даже мелкозернистым песчанникам, в которых содержание кварца доходит до 50%, но в размерности в основном меньшей 0.1–0.2 мм, прекрасно образуются латеритные бокситы. По нашим данным, главным отрицательным фактором состава материнских пород является повышенное содержание железа или низкий железистый модуль ($Al_2O_3/Fe_2O_3$), особенно менее 1.5.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для понимания общей геохимической направленности процессов в пределах латеритного автономного ландшафта, необходимо выявить типоморфный химический элемент. Были выполнены расчеты в бокситорудном районе междуречья Когон-Томине, имеющим площадь более 4500 км$^2$ и в пределах которого сосредоточено около 11 млрд. тонн бокситов – это самая высокая концентрация бокситов и, соответственно, алюминия в Мире!

В таблице 1 приведены данные на базе более 6000 анализов об абсолютном содержании (в кг/м$^3$) породообразующих компонентов в среднем материнском субстрате (33% долеритов и 64% алевро-аргиллитов девона и силура), в различных зонах-горизонтах латеритной коры выветривания (КВ), а также в объединенных вариантах: латеритной бокситоносной коры в целом, собственно ЛП в целом, в том числе для бокситоносных и безбокситовых (за пределами бокситовых залежей). Для всех средних абсолютных содержаний в различных зонах-горизонтах рассчитанны коэффициенты концентрации (Кк) по отношению к абсолютному содержанию этих компонентов в материнском субстрате. Величина Кк>1 свидетельствует об абсолютном накоплении (привносе) вещества, а Кк<1 – о выносе.

Таблица 1. Данные анализов об абсолютном содержании (в кг/м$^3$) породообразующих компонентов в среднем материнском субстрате

| Зоны-горизонты | | Средняя мощность, м | Объемная масса, кг/м$^3$ | Содержание основных компонентов, кг/м$^3$ | | | | | Kk к коренным породам | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $RO+RO_2$ | п.п.п. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | п.п.п. |
| Латеритный покров | Железистая кираса | 1,5 | 2300 | 72 | 827 | 846 | 2,7 | 481 | 0,05 | 2,09 | 4,28 | 3,57 |
| | Бокситы | 8,1 | 2000 | 41 | 921 | 470 | 1,6 | 501 | 0,03 | 2,33 | 2,37 | 3,72 |
| | Железистые латериты | 3,3 | 1900 | 90 | 644 | 742 | 2,9 | 369 | 0,06 | 1,63 | 3,75 | 2,74 |
| Латеритный покров в целом, в том числе | | 9,1 | 2000 | 59 | 730 | 734 | 2,1 | 416 | 0,04 | 1,84 | 3,71 | 3,09 |
| бокситоносный | | 11,0 | 2000 | 54 | 859 | 550 | 2,0 | 473 | 0,04 | 2,17 | 2,78 | 3,51 |
| безбокситовый | | 8,7 | 2000 | 60 | 706 | 770 | 2,1 | 405 | 0,08 | 1,74 | 3,80 | 2,58 |
| Горизонт глин | Глины каолинитовые, красные, железистые; верхняя часть | 1,5 | 1460 | 383 | 468 | 350 | 12 | 209 | 0,26 | 1,18 | 1,77 | 1,55 |
| | Глины псевдоморфные светлые каолинитовые и полиминеральные | 5,3 | 1605 | 791 | 387 | 175 | 63 | 148 | 0,53 | 0,98 | 0,88 | 1,09 |
| | Псевдоморфные глины в целом | 12,0 | 1590 | 730 | 405 | 203 | 55 | 157 | 0,49 | 1,02 | 1,02 | 1,17 |
| Латеритная бокситоносная кора в целом | | 21,1 | 1770 | 484 | 535 | 409 | 35 | 259 | 0,33 | 1,35 | 2,06 | 1,92 |
| Коренные породы в целом | | | 2510 | 1484 | 396 | 198 | 256 | 135 | 1 | 1 | 1 | 1 |

## 4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Какие важные выводы следует сделать из этих данных?

Прежде всего, для образования собственно ЛП в целом, расположенного выше каолинитовых глин, которыми сложена подавляющая часть поверхности (первые 9-11 м) рельефа, характерно самое мощное абсолютное накопление железа (Кк почти 4). Для этих условий именно $Fe^{3+}$ следует считать типоморфным элементом латеритного ландшафта.

Источником железа для ЛП на этой площади являются только материнские породы (другого нет). Чтобы получить Кк=4 необходимо было мобилизовать железо для каждого м$^3$ ЛП из 4 м$^3$ материнского субстрата. Это минимум, если считать, что 100% железа осталось в покрове, что маловероятно.

А что по глинозему? Его Кк составил около 2, то есть в каждом м$^3$покрова осталось на месте $Al_2O_3$ только из 2 м$^3$ материнского субстрата. Но переработано именно 4 м$^3$, иначе не была бы достигнута реальная концентрация железа. Значит алюминий из каждых 2 м$^3$ (из 4 м$^3$ переработанных) был вынесен за пределы ЛП. Полученные объективные данные на масштабном (а не локальном) примере начисто исключают тезис о якобы максимальной стабильности алюминия в латеритном профиле.

Теперь проследим как меняется сущность и направленность геохимических процессов по профилю выветривания снизу вверх.

При формировании горизонта глин абсолютное количество алюминия и железа практически не изменилось, но произошел очень значительный вынос кремнезема и 80% RO и $RO_2$ компонентов. Следовательно, горизонт глин правомерно рассматривать как остаточный продукт химического выветривания. Хотя в самом верху глинистого горизонта уже фиксируется на фоне продолжающегося выноса кремне-

зема, значительный привнос железа и заметный глинозема (с появлением свободного глинозема). Эта часть горизонта глин в сезон дождей периодически выходит выше зоны постоянного обводнения.

Необходимо отметить, что в грунтовых водах бокситоносной КВ содержание $SiO_2$ в среденм составило 1.4 мг/л [3]. И только в некоторых пробах, отобранных из пьезометрических скважин из глубоких горизонтов глин, его содержание поднялось до 5.5 мг/л. Подтверждаются выводы о том, что каолинит является равновесной фазой при содержаниях $SiO_2$ в жидкой фазе более 5мг/л [1] или более 2-3мг/л [2].

Выше горизонта каолинитовых глин расположен горизонт железистых латеритов, который пространственно совпадает с гидрогеологической зоной колебания зеркала грунтовых вод (ЗГВ) в сезон дождей. Абсолютное накопление $Fe_2O_3$ здесь по сравнению с материнским субстратом (и глинами в среднем) составляет более 500 кг/м$^3$ (!), также накапливается $Al_2O_3$ до 240 кг/м$^3$. В пределах этой зоны, имеющей мощность 2-6 м (в среднем 3.3 м) снизу вверх практически полностью выносится $SiO_2$, то есть происходит почти полное разложение каолинита и его замещение оксидами и гидроксидами Al и Fe – происходит собственно латеритизация. С этого горизонта вверх начинается разрез собственно ЛП.

Общий баланс вещества в пользу привноса, и соответственно, объемная масса пород увеличивается с 1460 до 1900 кг/м$^3$. Столь интенсивное накопление $Fe_2O_3$ – мощный «вывал» $Fe^{3+}$ - безусловно свидетельствует о действии здесь активного окислительного геохимического барьера.

Выше начинается гидрогеологическая зона инфильтрации и аэрации. Система вода-порода добавляется газовой составляющей подземной атмосферы выше ЗГВ [4]. После каждого дождя накапливается $CO_2$, количество которого над ЗГВ достигает 12-14%, а количество $O_2$ падает до 4-6%. Вверх по разрезу количество $CO_2$ уменьшается, а $O_2$ увеличивается, достигая у поверхности нормальных для атмосферы значений. В соответствии с зональностью газового режима наблюдаются изменения состава продуктов латеритизации. Над ЗГВ происходит замещение железистых латеритов светлыми бокситами, которые выше по разрезу сменяются крсноцветными более железистыми (в основном выше 5-3 м от поверхности) зачастую вплоть до образования высокожелезистых латеритов – кирасы.

По сравнению с породами переходной зоны в бокситовом горизонте фиксируется довольно резкий вынос $Fe_2O_3$ (почти до 300 кг/м$^3$) и привнос $Al_2O_3$ (также почти 300 кг/м$^3$). Это происходит в зоне загазованности, то есть в зоне обеднения кислородом, что можно считать причиной изменения окислительной обстановки в нижележащей переходной зоне к восстановительной – глеевой. Иначе трудно объяснить массовый вынос железа.

Над бокситами в горизонте кирасы снова происходит очень мощное (почти 400 кг/м$^3$) по сравнению с нижележащими бокситами абсолютное накопление $Fe_2O_3$ и менее интенсивный вынос $Al_2O_3$. Геохимическая обстановка снова изменяется на окислительную. Таким образом, в пределах собственно ЛП нет ни одного горизонта – зоны, которые можно было-бы рассматривать (подобно горизонту глин) как чисто остаточный продукт химического выветривания. С наших позиций это результаты гипергенного инфильтрационного метасоматоза, который, благодаря изменениям геохимических условий, обусловленных сменой гидрогеологического и газового режимов, обеспечил перераспределение вещества в профиле выветривания. Соответственно, можно выделить зоны и продукты существенно железистого (внизу переходная зона и вверху кираса) и алюминиевого (зона бокситов) метасоматоза.

В отличие от свободной воды – грунтовых и трещинных вод – в профиле ЛП перемещение вещества происходит поровыми растворами, гидравлический фронт которых медленно опускается к ЗГВ. В отличие от обычных содержаний алюминия в грунтовых и поверхностных водах региона на уровне 0.009–0.075 мг/л, в поровых растворах (хотя и разбавленных трещинными водами) его содержания увеличились до 0.4–1.75 мг/л [3].

Полученные объектывные данные перераспределения вещества в профиле выветривания однозначно свидетельствуют о том, что в ЛП создаются реальные геохимические условия пространственного разделения Al и Fe, благодаря которым и образуется горизонт бокситов – рудные залежи.

Если в материнских породах (табл. 1) железистый модуль имеет величину 2, то в бокситах, даже после разделения Al и Fe, величина его практически не изменилась (1.96). Тогда как в ЛП в целом железистый модуль уменьшился до

1.5 и даже до 1 в безбокситовом ЛП за счет более интенсивного накопления именно железа.

На фоне эпохи бокситообразования в рассматриваемой провинции имели место условия пространственного разделения алюминия и железа в зоне гипергенеза при накоплении водноосадочных отложений серии Сангареди за счет выноса железа в обводненной глеевой геохимической обстановке [5]. Это создало на поверхности маложелезистый, высокоглиноземистый (с очень высоким железистым модулем) новый материнский субстрат, по которому при их последующей латеритизации образовались бокситы экстракачества. Данный вариант разделения алюминия и железа произошел в материнских породах до их латеритизации.

И, наконец, после перекрытия бокситоносных ЛП континентальными осадками с лигнитами под действием также глеевой геохимической обстановки происходит обеление (вынос железа) бокситов и их существенное облагораживание с образованием высокоглиноземистых руд (обеление залежи бокситов в Гаяне [6]). Но этот процесс сопровождается ресилификацией, то есть происходит на фоне деградации рудных залежей – замещения бокситов каолинами.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены главные геохимические тренды, обеспечивающие образование бокситоносных кор выветривания:

– вынос $SiO_2$, RO, $R_2O$ при формировании глин происходит с сохранением исходного количества алюминия и железа, что исключает возможность их накопления выше за счет капиллярного подъема;

– изменение окислительно-восстановительной обстановки в разрезе ЛП обеспечили пространственное разделение Al и Fe и, соответственно, локализацию качественных бокситов, не смотря на то, что абсолютное накопление железа в ЛП в целом в два раза выше чем алюминия;

– абсолютное накопление Al и Fe в ЛП происходит за счет мобилизации выше – в почве, которую следует рассматривать как тыловую зону гипергенной инфильтрационной метасоматической колонки (КВ), в которой все компоненты становятся метастабильными.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Геологическая эволюция и самоорганизация в системе вода-порода: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: СО РАН, 2007. – Т. 2. – 389 с.

2. Жуков В.В., Богатырев Б.А. Динамические модели латеритного бокситообразования // Геология рудных месторождений, 2012. – Т. 54, №5. – С. 441-471.

3. Макарова М.А., Мамедов В.И., Алехин Ю.В., Макаров М.И. Особенности микрокомпонентного состава вод в латеритных бокситоносных корах выветривания на западе провинции Фута Джалон-Мандинго // II Всеросс. научн. конф. с межд. участием “Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами”, Материалы. – Владивосток: Дальнаука, 2015. – С. 290-294.

4. Мамедов В.И., Воробьев С. А. Газовый режим бокситоносной латеритной коры выветривания // Вестник Московского Университета. Сер.4. Геология, 2011. – С. 28-36.

5. Мамедов В.И., Макарова М.А., Корреа Гомеш Ж., и др. Особенности бокситоносных латеритных покровов района Сангареди (Гвинейская Республика) // Международный научно-исследовательский журнал, 2016, № 7 (49). – С. 114-135.

6. D. Bleackley and D. Phil, Bauxites and Laterites of British Guiana / B.G. Lithographic, Georgetown, 1964. BULL. 34. – 156 p.


## PRINCIPAL CONDITIONS AND GEOCHEMICAL TRENDS IN FORMATION OF HIGH-GRADE BAUXITE DEPOSITS, REPUBLIC OF GUINEA


**Mamedov V.I.[1], Makarova M.A.[1], Chausov A.A.[2]**

[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, frolikovam@gmail.com*

[2]*GEOPROSPECTS LTD, Sangaredi, Republic of Guinea, info@geoprospects.org*



ABSTRACT: Conditions and principal geochemical trends in the formation of bauxite-bearing lateritic mantles are considered on the example of Fouta Djalon-Mandingo Bauxite-bearing Province as the best natural model. Input and output dynamics of rock-forming components was calculated on the isovolumetric base and the obtained data were used to interpret the zoned structure of weathered profile as resulting from its hydrogeological and gas regimes. Although Al separates from Fe in the formation of bauxite horizon, three-valence iron is a typomorphic element of the lateritic landscape as a whole, with 50% Al leaching from lateritic mantle.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-131-135

# МЕТАМОРФИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В КАРСТОВЫХ РАЙОНАХ ПРИКАМЬЯ

**Минькевич И.И., Килин Ю.А.**
*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, e-mail: iks-org@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Исследования выполнены в Пермском крае, где широко развиты карстующиеся породы: известняки, доломиты, гипсы, ангидриты, соли. На площади 30 тысяч км$^2$ эти породы выходят на поверхность или залегают близко к поверхности земли. В них широко развит современный и древний карст. Формирование химического состава подземных вод зоны активного водообмена зависит от литологического состава карстующихся пород, геологической истории района. В работе используются материалы экспедиционных исследований авторов, а также многолетних исследовательских работ кафедры динамической геологии и гидрогеологии ПГНИУ, а также литературные и фондовые источников. Построена гидрохимическая карта района М1:100000, миграционные кривые, установлена закономерность смены химического типа вод в различных по составу породах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Авторы базируются на методике гидрогеохимических исследований Н.С. Курнакова и М.Г.Валяшко, дополненной Г.Ю. Валуконисом (1987) и А.Я. Гаевым(1989). Под «метаморфизацией» химического состава природных вод понимается воздействия природной воды с веществом окружающей (вмещающей) среды и с живым веществом, ведущие к труднообратимому или необратимому изменению состава воды. При этом рассматриваются и другие компоненты системы вода-порода-газ-живое вещество. В соответствии с данной методикой можно судить о направленности процессов метаморфизации [1, 2, 3, 4]. Изучение формирования химического состава трещинно-карстовых вод в районах сульфатного и сульфатно-карбонатного карста дает возможность прогноза оценки карстовых процессов.

## 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карстовые районы В Пермском крае занимают большую площадь и расположены в пределах: Восточно-Европейской платформы, Предуральского прогиба, Западно-Уральской складчатой зоны и Центрально-Уральского поднятия. Каждая геотектоническая обстановка характеризуется особым гидрогеологическим режимом, что находит свое отражение в мощности зоны активного водообмена и карстообразования. Развитию карста способствует гумидный умеренный континентальный климат. На платформе преобладает карст сульфатный (гипсов и ангидритов), а также карбонатный, в прогибе – соляной и сульфатный, в складчатой области – карбонатный. В зависимости от геолого-гидрогеологических условий и интенсивности проявления карста выделяется карстовые районы К.А. Горбунова и др. [6]. Была исследована зона активного водообмена районов интенсивного сульфатного карста Ирень-Сылвенского междуречья – Нижнесыльвенский, Иренский, Кишертский и район карбонатного карста, приуроченный к Уфимскому плато.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Формирование химического состава подземных вод в сульфатных гипсоангидритовых и карбонатных отложениях в значительной степени определяется: 1) литологическим составом этих толщ; 2) наличием в них пачек карбонатных пород; 3) стуктурно-морфологическими условиями – положением кровли карстующихся пород относительно современных и древних эрозионных врезов; 4) мощностью и составом покровных отложений; 5) тектонической активностью и характером трещиноватости; 6) геологической историей данного района. На платформах наблюдается закономерная смена гидродинамических обстановок от места выхода гипсоангидритовых толщ в сторону их погружения. Это хорошо прослеживается на примере западного крыла Башкирского свода и Бирской седловины. В восточной части, гдегипсы кунгурского яруса залегают на поверхности или неглубоко от нее, карст связан с местными эрозионными врезами. В гипсах формируются ненапорные трещинно-карстовые или жильные карстовые воды. В западной части, в гипсоангидритовой толще, которая погружается в перекрывающие уфимские отложения, формируются трещинно-карстовые напорные воды (рис. 1).

Карст проявляется в очагах восходящей разгрузки карстовых вод – на участках, где они гидравлически связаны с вышележащими водоносными горизонтами, в зонах древних эрозионных врезов и тектонических нарушений.

Еще западнее гипсоангидритовая толща, залегающая под уфимскими и местами казанскими отложениями, играет роль регионального водоупора и отделяет пресные воды верхнепермских отложений от соленых вод нижнепермских и более древних.

На химический состав подземных вод и их метаморфизацию большое влияние оказывает литология пород иренского горизонта кунгурского яруса $P_1$, в частности разделение иренского горизонта на семь чередующихся карбонатных и сульфатных пачек: ледяно-пещерская сульфатная, неволинская карбонатная, шалашнинская сульфатная, ёлкинская кабонатная, демидковская сульфатная, тюйская кабонатная, лунежская сульфатная. Причём гипсоангидритовые пачки имеют большую мощность около 40 м, мощность карбонатных составляет около 10 м.

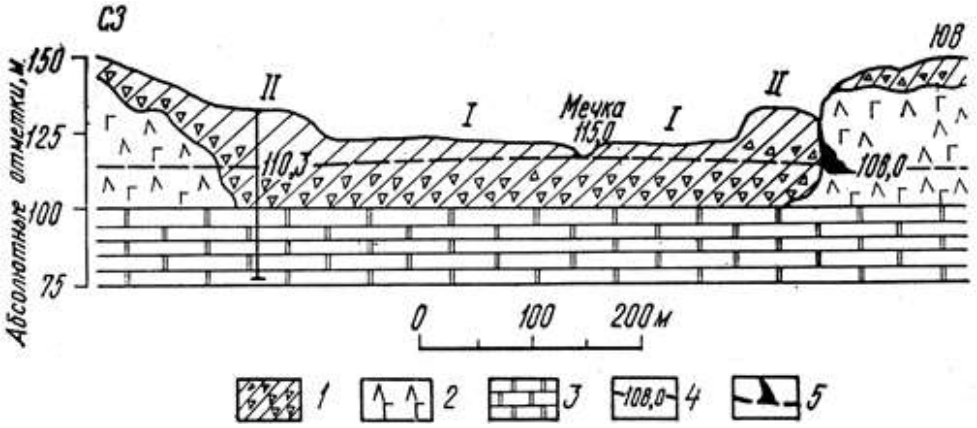



Рис. 1. Геолого-литологический разрез через долину р.Мечки в устье Каменного лога (Кунгурский район Пермского края). Условные обозначения:1 – суглинки и глины с обломками доломита; 2 – ангидриты и гипсы ($P_1k_2$); 3 – известняки и доломиты филипповского горизонта.

Обработка материала выполнена с привлечением генетической гидрохимической классификации природных вод Н.С. Курнакова и М.Г. Валяшко. В соответствии с этой классификацией все воды Земли делятся на четыре большие группы: содовые, сульфатные с двумя подтипами – сульфатно-натриевых и хлоридно-магниевых вод – и хлоридно-кальциевые. К содовым принадлежат воды, удовлетворяющие коэффициенту r $(Na-Cl)/SO_4 > 1$, к сульфатно-натриевым – r $(Na-Cl)/SO_4 < 1$, к хлоридно-магниевым – $(Cl-Na)/Mg < 1$, к хлоридно-кальциевым – $(Cl-Na)/Mg > 1$.

В настоящее время в виду высокой техногенности азота, необходимо еще учитывать $NO_3$, содержание которого, по рекомендации В.С. Самариной, следует прибавлять к хлориону. Для верхних частей земной коры характерны преимущественно две разновидности типов вод: сульфатно-натриевые и содовые воды.

Первые разделяются на две группы – магниевые и кальциевые (или гипсовые). Для этой цели определяются соотношения между ионами $HCO_3$ и Ca: если $HCO_3 > Ca$ – группа магниевая, $HCO_3 < Ca$ – группа гипсовая.

В природных водах определен ряд генетических коэффициентов, позволяющий оценить гидрогеохимическую роль некоторых супертехногенных компонентов с учетом их генезиса. Были использованы коэффициенты: r $SO_4/Cl$ и r Na/Cl, дающие возможность количественно выявить в водах процессы образования гипса или их отсутствие.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализированы гидрохимические материалы, собранные в полевые сезоны с 1998 по 2017 г., построена гидрохимическая карта М1:100 000. На территории Ирень-Сылвинского междуречья определены химические типы воды по классификации Н.С. Курнакова и М.Г. Валяшко. Выявлены воды хлоридно-магниевого подтипа, карбонатного (содового) типа, азотного типа. *Хлоридно-магниевого подтипа* связан с метаморфизацией вод сульфатно-натриевого подтипа, свойственных атмосферным осадкам. Здесь имеет место прямая метаморфизация. Воды сульфатно-натриевого подтипа переходят в хлоридно-магниевые за счет появления в растворе специфического компонента $MgCl_2$. В районе принадлежность вод к хлоридно-магниевому подтипу обусловлена повышенным и высоким содержанием $Mg^{2+}$. Можно выделить два пути образования вод хлоридно-магниевого подтипа: 1) естественным путем; 2) за счет техногенной трансформации окружающей среды. Воды *карбонатного (содо-*

*вого) типа* характеризуются меньшим развитием. Они отличаются низкой минерализацией (до 0,8 г/дм$^3$), в их составе преобладает натрий – до 87 экв %, а при минерализации больше 0,35 г/дм$^3$ на первое место выходит кальций – до 95 экв %. Формируются такие воды в верхнем гидродинамическом этаже при отсутствии в геологическом разрезе гипсоносных (и соленосных) отложений. Карбонатный тип определяется системой NaCl – $NaHCO_3$ ($Na_2CO_3$) – $Na_2SO_4$ – $H_2O$. Если в породах имеется гипс, переходящий при взаимодействии *порода – вода* в раствор, то данная система становится неустойчивой и равновесие сдвигается в сторону образования вод сульфатного типа. Вследствие низкой растворимости $CaCO_3$ содовые воды не могут существовать в загипсованных породах длительное время, даже если они и образуются по тем или иным причинам на отдельных участках; кальций гипса, переходящий в раствор, уводит гидрокарбонатный и карбонатный ионы в осадок в виде плохо растворимого карбоната кальция.

Во всех случаях в растворе появляется $NaHCO_3$ – специфический компонент вод содового типа. То есть суть метаморфизации сульфатно-натриевых инфильтрационных вод сводится к появлению и накоплению в водах соды. Воды хлоридно-кальциевого типа не обнаружены на данной территории, поскольку они свойственны преимущественно глубинным частям земной коры.

На отдельных участках встречены воды *азотного типа*. Он обусловлен процессами техногенеза и характеризуется значительным преобладанием нитрат-иона (до 535 мг/дм$^3$). Этот тип вод выявлен в районах животноводческих ферм, птицефабрик и т.п.

Его присутствие свидетельствует о наличие бытового, зоотехнологическеского и агрохимического источников загрязнения.

При анализе поведения миграционных кривых выявлено следующее (рис. 2):

1) сульфат-ион во всех случаях занимает либо первое, либо второе место, до минерализации 2,0-2,2 г/дм$^3$; затем его содержание уменьшается, это связано со сравнительно низкой растворимостью $CaSO_4$ (около 2 г/дм$^3$), что при увеличении минерализации затрудняет миграцию сульфат-иона;

2) гидрокарбонат-ион является преобладающим при минерализации до 0,3-0,8 г/дм$^3$, после чего его относительная роль в растворе резко падает, это связано с очень низкой растворимостью $CaCO_3$ (0,011 г/дм$^3$ в дистиллированной воде при нормальных условиях), к тому же большую роль играет биохимический барьер, так как содержание гидрокарбонатного иона в природных водах зависит от количества в них $CO_2$, которое регулируется в основном живыми организмами;

3) ионы хлора мигрируют весьма свободно, относительное содержание их увеличивается с ростом минерализации воды; в данных исследованиях на первое место ион хлора выходит лишь в одной пробе воды при минерализации 4,17 г/дм$^3$ (проба из скважины вблизи д. Сажино);

4) миграционная кривая, отражающая поведение ионов натрия, (похожа на кривую ионов хлора) свидетельствует о свободной их миграции;

5) миграционная кривая, отражающая поведение ионов кальция показывает, что этот компонент является преобладающим во всех случаях, однако при росте минерализации (более 5 г/дм$^3$) его роль резко сократится.

6) ион магния для вод хлоридно-магниевого подтипа находится на втором месте до минерализации 2,4 г/дм$^3$, затем при повышении минерализации его содержание начинает уменьшаться; в водах сульфатно-натриевого подтипа он находится на одном уровне с ионами Na и K. С ростом минерализации количество ионов магния уменьшается; в водах содового типа содержание ионов магния меньше чем других катионов; пониженное содержание магния связано с биохимическим барьером – магний поглощают и усваивают растительные организмы, так как он участвует в фотосинтезе.

В рассматриваемых районах развиты воды как пресные воды так и с повышенной минерализацией. Минерализованными (1,7-3,1 г/дм$^3$) являются воды родников, озер и речек, изученные в районе. Родники характеризуются сульфатным типом вод ($SO_4$-Na подтип), содержат гипса – 52-80 экв%, r $SO_4$/Cl в них достигает 49, r Na/Cl – 0,3-0,7.

Таким образом, установлена закономерность смены химического типа вод при одной и той же минерализации в различных по составу породах. Сульфатно-натриевыми с различным содержанием гипса являются минерализованные пресные воды Иренского района, приуроченные к лунежской гипсо-ангидритовой пачке иренского горизонта. Пресные воды Кишертского района связаны с четвертичными отложениями являются содовыми по химическому типу и содержат максимальное количество соды.

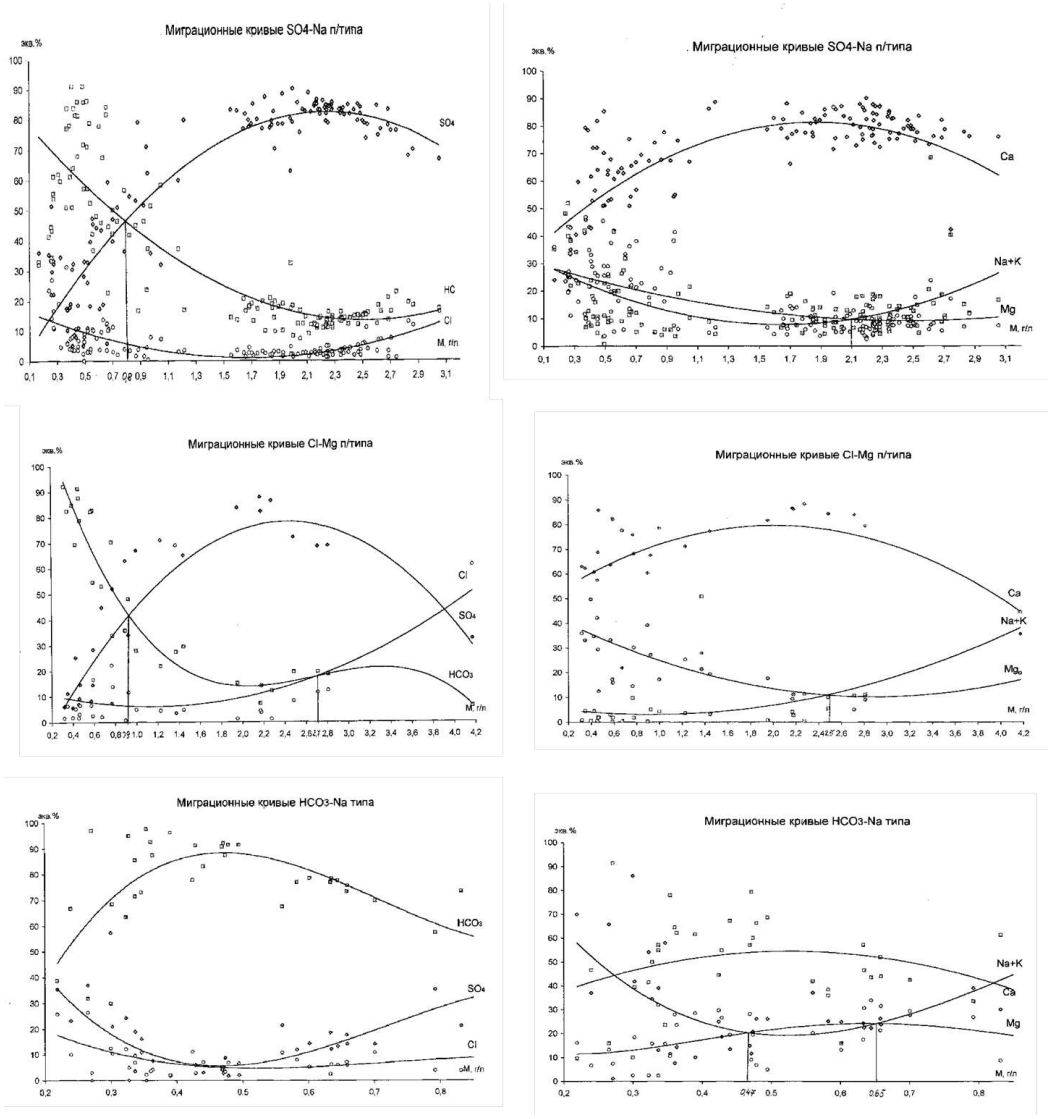



Рисунок 2. Частные миграционные кривые.

Сульфатно-натриевыми с высоким содержанием гипса и сульфатно-натриевыми с низким количеством гипса и содовыми с небольшим содержанием соды оказались минерализованные и пресные воды Мазуевской и Дикоозерной депрессии в Кишертском районе, приуроченные к отложениям кошелевской и поповской свит, где наряду с терригенными породами присутствуют известняки, доломиты, гипсы и ангидриты.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе гидрогеохимических материалов территории Ирень-Сылвинского междуречья определены химические типы вод по классификации Курнакова-Валяшко и состав вод по формуле Курлова с полным отображением всех главных компонентов. Такой подход позволил выявить условия формирования химического состава подземных вод зоны активного водообмена территории и дать представление о фактическом содержании отдельных компонентов в воде.

Данные исследования подтверждают, что в основе формирования химического состава подземных вод верхнего гидродинамического этажа лежат процессы взаимодействия в системе вода – порода.

Основным фактором миграции компонентов в подземных водах служит растворимость природных соединений и биохимический фактор.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валяшко М.Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод // Докл. АН СССР. 1954. – Т. 99, №4. – С. 581-584.

2. Валяшко М.Г. Основные типы вод и их формирование //ДАН СССР. 1955. – Т. 102, №2. – С. 315-318.

3. Валяшко М.Г. Единство природных вод и некоторые вопросы их геохимии // Вестник МГУ, 1966. №5. – С. 34-52.

4. Гаев А.Я. Гидрогеохимия Урала и вопросы охраны подземных вод. – Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1989. – 368 с.

5. Гаев А.Я., Килин Ю.А., Минькевич И.И. Роль воды в формировании карстосферы на примере Ирень-Сылвинского междуречья //Вода. Химия и экология. Всероссийский научно-практический журнал. 1/2013 г. – М. – С.119-126.

6. Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. Карст и пещеры Пермской области. – Пермь, 1992.

7. Килин Ю.А., Минькевич И.И. Гидрогеологические условия развития карста Полазненского полуострова в Прикамье //Проблемы гидрогеологии XXI века: наука и образование. Сб. докл. конференции посвящ. 50-летию кафедры гидрогеологии МГУ. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – С. 408-416.

## METAMORFIZATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION UNDERGROUND WATERS IN THE KARST DISTRICTS FROM PRIKAMYE

**Minkevich I.I., Kilin Yu. A.**
*Perm State National Research University, Perm, Russia, e-mail: iks-org@mail.ru*

ABSTRACT. Researches are executed in Perm Krai where are widely developed breeds of karst: limestones, dolomite, plasters, anhydrites, salts. These breeds come to a surface or lie close to the Earth's surface on the area of 30 thousand sq.km. The modern and ancient karst is widely developed in breeds. Formation of the chemical composition underground waters of a zone of active water exchange depends on lithologic structure breeds of karst, geological history of the area. In that work materials are used of forwarding researches and also materials are used for long-term research works of department of dynamic geology and hydrogeology of PGNIU, also literary and share sources. The hydrochemical map of the region of M1:100000 was made, during the researches, also was constructed migration curves, determined the consist pattern of change of chemical type of waters at the same mineralization in breeds, various on structure.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-136-139

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ РАЗРЕЗА ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

**Мусин Р. Х.**
*Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены литолого-фациальные особенности верхней части разреза и особенности состава локализованных здесь подземных вод. Показано, что составы маломинерализованных родниковых вод определяются кратковременным взаимодействием атмосферных осадков с почвами и горными породами. Рассчитаны градиенты концентраций основных компонентов состава подземных вод, проявляющиеся при нисходящей фильтрации, и определена их связь с геолого-гидрогеологическими условиями.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Верхняя часть разреза на востоке Русской платформы сложена полигенными отложениями пермской, неогеновой и четвертичной систем. В этой осадочной толще локализованы подземные воды (ПВ) разнообразного состава и варьирующей минерализации. Формирование этого состава первоначально определяется взаимодействием инфильтрующихся атмосферных осадков с породами разреза. Цель работы – анализ начального этапа формирования состава пресных ПВ в поле развития пермской осадочной толщи.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования явились особенности состава ПВ, преобладающие разновидности пермских пород и их разрезы в пределах Республики Татарстан (РТ). Основные использованные методы исследований – метод водных вытяжек и комплексный гидрогеохимический анализ пермских разрезов в водораздельных областях.

Стратиграфический объем пермских отложений в приповерхностной зоне РТ (выше уреза рек) включает образования от сакмарского яруса нижней перми до вятского яруса верхней перми. Максимальным площадным распространением характеризуются отложения казанского и уржумского ярусов средней перми, которые занимают более 2/3 территории РТ. Первые обычно вскрываются в нижней и средней части водораздельных склонов, а вторые – в верхней части большинства водоразделов. Казанские отложения отличаются отчетливо проявленной вертикальной и латеральной литолого-фациальной зональностью. На значительной части территории вверх по разрезу отмечается смена морских терригенно-карбонатных (сульфатно-терригенно-карбонатных) отложений континентальными карбонатно-терригенными, а по латерали такое замещение отмечается в направлении с запада на восток [1]. Кроме этого отложения казанского яруса характеризуются четко выраженной ритмичностью. Седиментационные ритмы обычно начинаются песчаниками и завершаются карбонатными породами. Морские отложения отличаются преобладанием карбонатной и глинистой компоненты, а также серой окраской, мощности отдельных прослоев при этом могут достигать 8–10 м, реже более. Континентальные образования обычно представлены песчано-глинистыми породами пёстрой (красноцветной) окраски, мощности отдельных прослоев редко когда превышают 3–5 м. Уржумские отложения характеризуются незакономерным чередованием терригенных и карбонатных пород, при существенном преобладании первых, имеющих пёструю окраску. Толщины отдельных прослоев, как и в предшествующем случае, обычно не превышают 3-5 м. Общая мощность казанских отложений может достигать 160–200 м, а уржумских – 120 м.

Особенности разрезов среднепермских отложений, отличающихся многократным чередованием пород с различной водопроницаемостью, определяют развитие здесь межпластовых подземных вод. Областями их питания являются водораздельные зоны, а областями разгрузки – речные долины. В пределах первых наряду с латеральной фильтрацией проявлено и нисходящее перетекание. ПВ пермских отложений обладают варьирующими в широких пределах составом и минерализацией. В областях преобладания природных факторов в их формировании минерализация ПВ постепенно увеличивается вниз по разрезу и в направлении к зонам разгрузки от 0,15-0,2 до 0,6-1,0 г/л (участками 2-2,5 г/л). При этом состав ПВ изменяется от гидрокарбонатных кальциевых и магниево-кальциевых до гидрокарбонатных натриевых и

сульфатных магниево-кальциевых. Данные гидрогеохимические особенности хорошо объясняются разной длительностью взаимодействия воды с карбонатно-терригенным (участками сульфатно-карбонатно-терригенным) водовмещающим минеральным матриксом. Техногенный фактор в формировании состава подземных вод играет значительную роль на территории населенных пунктов, в пределах крупных промышленных зон, в районах поверхностных полигонов захоронения различных отходов, а также на площадях крупных нефтяных месторождений, разрабатываемых уже более 50 лет. Минерализация вод первых от поверхности водоносных горизонтов здесь может достигать 5-12 г/л, а жёсткость – 60-135 ммоль/л [2].

Природные факторы предопределяют развитие таких гидрогеохимических процессов, как – углекислотное выщелачивание карбонатно-терригенных пород, выщелачивание и растворение гипсов, гидролиз терригенных пород, сорбция и ионный обмен, и др., которые с разной интенсивностью протекают в водовмещающих средах различного состава и возраста. Для определения характера протекания этих процессов в системе “вода-порода” нами проанализировано более ста водных вытяжек с основных разновидностей пермских пород, а также почв и покровных четвертичных образований отдельных районов РТ. Подготовка вытяжек осуществлялась следующим образом – 100 граммов размельченной породы заливались 1 литром воды. Через одни сутки вытяжка фильтровалась и подвергалась аналитическим исследованиям. При подготовке вытяжек использовалась разнотипная вода – дистиллированная, талая снеговая и родниковая. Талая снеговая вода характеризовалась $SO_4$-$HCO_3$/Na-Ca составом, её минерализация варьировала в диапазоне 0,016-0,07 г/л, а pH 5,86-6,64. Родниковая вода имела $HCO_3$/Ca и $SO_4$-$HCO_3$/Mg-Ca состав, минерализацию 0,3 и 0,47 г/л. В вытяжках определялись pH, электропроводность, мутность, цветность, перманганатная окисляемость, содержания макро- и мезокомпонентов, а также концентрации Fe, Mn, Pb, Ni, Cd, Cu, Co, Cr, Zn. Составы водных вытяжек сопоставлялись с составами вод родников, расположенных в верхней части водораздельных склонов вне зон интенсивного техногенного воздействия. Такие родники имеют нисходящий характер и обычно отличаются минимальной минерализацией и жёсткостью. Формирование их состава определяется непродолжительным взаимодействием атмосферных осадков с почвами и пермскими породами. Роль литолого-фациального фактора в формировании состава подземных вод определялась и по анализу данных гидрогеохимического исследования водораздельных участков. Здесь проявлена, преимущественно, нисходящая фильтрация, т.к. поверхностные водоразделы в РТ обычно являются и водоразделами ПВ. Формирование состава ПВ на таких участках определяется взаимодействием литогенной составляющей первоначально с атмосферными осадками, а далее – уже с их трансформированными “дериватами”. Данное взаимодействие может быть отражено концентрационными градиентами, которые определяются так [3]:

$$GradC=(C_2-C_1)/(h_2-h_1),$$

где *gradC* – градиент концентраций (мг/л*м, ммоль/л*м и т.д.); $C_2$ и $C_1$ – концентрации компонентов (значения параметров) в подземных водах на глубинных уровнях, соответственно, $h_2$ и $h_1$.

Концентрационные градиенты определены по 44 водораздельным скважинам для трех глубинных уровней, а также для разных типов разрезов. Дополнительно, полученные значения концентрационных градиентов всех основных компонентов состава ПВ были подвергнуты корреляционному анализу, в котором учитывались и следующие данные: возраст водовмещающих и перекрывающих их пород; мощности опробованных водоносных горизонтов и их “перекрытия”; подробная литолого-фациальная характеристика этих горизонтов и перекрывающих зон в виде учета в строении разреза доли каждой основной литологической разности пород определенной фации (терригенные породы подразделялись на сероцветные (предположительно морские) и красноцветные (континентальные); карбонатные породы учитывались суммарно, вне зависимости от их положения в серо- или красноцветной частях разреза; дополнительно рассчитывался общий потенциал глинистых пород, без учета их фациальных особенностей).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ водных вытяжек на разнотипной воде показал, что максимальной выщелачивающей ак-

тивностью обладают атмосферные осадки и дистиллированная вода. Основными минерализаторами ПВ являются почвы, глины и карбонатные породы. Даже кратковременное взаимодействие с ними атмосферных осадков приводит к формированию растворов, составы которых практически аналогичны составу наименее минерализованных родниковых вод (табл. 1).

Таблица 1. Сопоставление составов маломинерализованных родниковых водс составами водных вытяжек

| Выборка | Кол-во проб | Сухой остаток, мг/л | Жёсткость, ммоль/л | Окисляемость, мгО/л | Компоненты, мг/л | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $HCO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ | $(Na+K)^+$ |
| Родниковые воды ($P_{2-3}$) | 100 | 127-250<br>200-240 | 1,9-5,4<br>3,5-4,5 | 0-8,5<br>1,3-4,0 | 92-317<br>180-260 | 0-46<br>4-15 | 0-41<br>3-10 | 0-24<br>3-12 | 0-24<br>3-15 |
| Почвы (Q) | 43 | 27-226<br>70-160 | 0,3-3,5<br>1-2 | 1-17<br>7-12 | 12-214<br>40-180 | 0,5-37<br>1-8 | 0,6-29<br>1-4,5 | 0-94<br>0,5-4 | 2-36<br>3-24 |
| Суглинки (Q) | 24 | 42-182<br>76-114 | 0,4-2,3<br>0,6-1,7 | 0-15<br>3-8,4 | 24-160<br>50-128 | 1,4-35<br>3,3-17 | 0,4-6,9<br>0,7-3,0 | 0-3,4<br>0,2-2,2 | 2,4-31,2<br>3,2-23 |
| Песчаники ($P_{1-3}$) | 36 | 26-165<br>43-103 | 0,2-2,1<br>0,4-1,1 | 1,1-11<br>2,0-9,0 | 12-134<br>48-98 | 1,0-29<br>1,3-12 | 0,4-6,6<br>0,5-2,3 | 0,2-6,8<br>0,6-2,4 | 2-57<br>3,2-14 |
| Глины ($P_{2-3}$) | 28 | 41-411<br>65-103 | 0,5-4,3<br>0,7-1,7 | 0-9,0<br>3,6-5,8 | 36,6-104<br>73-98 | 1,3-224<br>1,4-6,6 | 0,7-3,5<br>0,7-2,7 | 0,2-13<br>0,5-3,0 | 2,2-32<br>4,1-6,0 |
| Карбонатные породы ($P_2$) | 28 | 76-285<br>110-200 | 0,8-3,0<br>1,0-2,4 | 0-4,5<br>1-2,5 | 37-220<br>60-160 | 14-100<br>17-50 | 0,4-11<br>0,6-5,0 | 0-13,2<br>0,6-3,6 | 2,3-26<br>2,5-8 |

Примечание. В таблице отражены особенности состава водных вытяжек на основе дистиллированной и талой снеговой воды; в числителе приведены предельные значения (минимум–максимум), в знаменателе – преобладающие; особых различий в составе вытяжек с пород одного литотипа, отличающихся лишь фациальными условиями формирования, не выявлено.

Соответствие отмечается практически по всем компонентам и параметрам, за исключением жёсткости и концентраций $HCO_3^-$. Максимальные содержания гидрокарбонатов в вытяжках составляют 220 мг/л, при преобладающих значениях 50-160 мг/л, а их преобладающие содержания в маломинерализованных родниковых водах, вскрывающихся на самих верхних гипсометрических уровнях, превышают 180 мг/л. Это связано с тем, что формирование состава вытяжек в лабораторных условиях проходило при концентрации $CO_2$ в атмосферном воздухе 300 ppm. А формирование состава ПВ проходит при более высоком его содержании. По данным газовой съемки, проведенной нами во многих районах РТ, содержания $CO_2$ на уровне почвенного и подпочвенного горизонтов составляют 800-120000 ppm. Следовательно, ПВ в зоне аэрации и в зоне насыщения характеризуются как более высокими содержаниями гидрокарбонатов, так и более высокой углекислотной агрессивностью и выщелачивающей способностью. Длительностью взаимодействия таких вод с минеральным матриксом можно объяснить практически все особенности состава пресных ПВ в техногенно слабонарушенных районах РТ. Вертикальные концентрационные градиенты, полученные по обработке геологических и гидрогеохимических данных по “водораздельным” скважинам, расположенным в нефтяном регионе Татарстана, приведены в таблице 2, а их связи – в таблице 3.

Таблица 2. Значения градиентов минерализации при вертикальной нисходящей фильтрации в пермских отложениях нефтяного региона Татарстана

| Параметр | Глубина залегания, м | Терригенные разрезы | | Карбонатно-терригенные разрезы | | Разрезы с влиянием нефтеразработок | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | «нормальные» | с гипсом | «нормальные» | с гипсом | «нормальные» | с гипсом |
| Минерализация | до 50 | 3,3-7,2 | 6,3 | 4,3-7,0 | 4,6-16,3 | 11,4-34 | 6,4-60,5 |
| | 50-100 | (-1,1)-1,7 | 4,1-44,9 | 0,1-2,8 | 1,6-79,2 | (-35)-(-4,4) | (-4)-63,2 |
| | >100 | 0,1-0,6 | 1,2-17,6 | (-2)-3,9 | 0,9-149 | (-28)-17,7 | |

Примечание. Значения градиентов для первого глубинного уровня определены с учетом состава атмосферных осадков.

Таблица 3. Корреляционные связи значений градиентов концентраций основных компонентов состава ПВ с отдельными геолого-гидрогеологическими параметрами

| Геолого-гидрогеологические показатели | Grad Минер. | Grad Жестк. | Grad $HCO_3^-$ | Grad $Cl^-$ | Grad $SO_4^{2}$ | Grad $Ca^{2+}$ | Grad $Mg^{2+}$ | Grad $(Na+K)^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Глубина кровли водонос. горизонта | -0,01 | -0,16 | **-0,70** | -0,19 | **0,43** | -0,07 | **-0,31** | 0,14 |
| *Глинистые породы* | ***-0,33*** | ***-0,46*** | *-0,21* | *-0,21* | *-0,22* | ***-0,46*** | *-0,26* | *0,21* |
| *Карбонат. породы* | ***0,43*** | ***0,43*** | *0,18* | *0,16* | ***0,35*** | ***0,43*** | *0,26* | *0,11* |
| Разрезы с влиянием нефтеразработок | **0,51** | **0,53** | 0,02 | **0,76** | -0,08 | **0,49** | **0,45** | **0,32** |
| Загипсованные разрезы | **0,41** | **0,29** | **-0,49** | 0,10 | **0,66** | **0,37** | 0,01 | 0,23 |

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значимые коэффициенты парной корреляции; первый показатель характеризует зону перекрытия водоносных горизонтов, следующие два (курсив) – водоносные горизонты; полные варианты таблиц 2 и 3 приведены в [3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности состава ПВ в верхней части разреза РТ вне зон интенсивного техногенного воздействия в первую очередь определяются взаимодействием атмосферных осадков с минеральным матриксом. Максимальной минерализующей ролью характеризуются почвы, а также глины, карбонатные и сульфатные породы пермской системы. Определяющий вклад в формирование минерализации и состава ПВ оказывают литологические особенности водоносных горизонтов в виде соотношения сульфатных, карбонатных и глинистых пород, а также глубина их залегания, определяющая время взаимодействия в системе “вода-порода”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника /Под ред. Б.В. Бурова. – М., ГЕОС, 2003. – 402 с.

2. Мусин Р.Х. Техногенные изменения в гидролитосфере Республики Татарстан // Недропользование XXI век. – 2013. – № 5. – С. 61-66.

3. Мусин Р.Х., Калкаманова З.Г. Формирование состава подземных вод в верхней части гидролитосферы Восточно-Закамского региона Татарстана // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 2. – С. 18-22.

## FEATURES OF INTERACTION IN THE WATER-ROCK SYSTEM IN THE UPPER PART OF THE SECTION IN THE EAST OF THE RUSSIAN PLATFORM

**Musin R. Kh.**
*Kazan Federal University, Kazan, Russia, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru*

ABSTRACT: Lithological-facies features of the upper part of the section and composition features of underground water localized here are considered. It is shown that composition of low-mineralized spring water are determined by the short-time interaction between atmospheric precipitation, soils and rocks. Concentration gradients of the main components of groundwater composition which are shown in vertical filtration are calculated and its relation with geological and hydrogeological conditions is determined.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-140-144

# КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВЕРХНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЯМАЛО-КАРСКОЙ ДЕПРЕССИИ (СЕВЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

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

АННОТАЦИЯ: Приводятся результаты термодинамических расчетов в системе вода – горная порода на примере верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии. В регионе выявлены подземные воды с минерализацией до 67 г/дм$^3$ разнообразного химического состава и генетического облика. Несмотря на длительное взаимодействие их с горными породами (150-160 миллионов лет), равновесия с первичными (эндогенными) минералами альбитом, микроклином и анортитом практически не наблюдается. В то же время подземные воды равновесны с глинистыми минералами и слюдами, такими как: Ca- и Na-монтмориллониты, каолинит, парагонит, маргарит, иллит, мусковит и Mg-хлорит. На пути установления равновесия подземных вод с первичными алюмосиликатными минералами всегда выступает карбонатный барьер. Различия в составах подземных вод, равновесных с определёнными алюмосиликатами и карбонатами свидетельствуют о том, что минеральные новообразования формируются из раствора строго определённого химического состава в соответствующей геохимической среде.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Выявление гидрогеохимических механизмов преобразования осадочных пород нефтегазоносных отложений осадочных бассейнов с учетом всестороннего изучения подземных вод и вмещающих их пород является одной из наиболее актуальных фундаментальных проблем современной геохимии. Методы и подходы к решению поставленных в настоящей работе задач были определены новыми теоретическими положениями, разработанными в недрах Сибирской гидрогеохимической школы профессором С.Л. Шварцевым, которые по глубине понимания механизмов эволюционного развития системы «вода-порода» не только не уступают мировому уровню, но и значительно превосходят зарубежные исследования аналогичного профиля. В рамках настоящего исследования сделана попытка приблизиться к раскрытию этих механизмов через понятие гидрогенно-минерального комплекса [4].

Ключевую роль воде в геологических процессах и, как составной части минералов, играющей немаловажную роль в процессах их формирования и трансформации, отводил основатель гидрогеохимии – академик В.И. Вернадский. «Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Нет земного вещества – минерала, горной породы, живого тела, которое бы ее не заключало. Все земное вещество – под влиянием свойственных воде частичных сил, ее парообразного состояния, ее вездесущности в верхней части планеты – ею проникнуто и охвачено» [1].

Воды, независимо от генезиса и состава с момента попадания в осадочный бассейн вступают в сложнейшую цепь геохимических процессов в системе «вода – порода – газ – органическое вещество», которая носит четко выраженный равновесно-неравновесный характер [3].

Гидрогеохимические материалы, послужившие основой для настоящей работы, были получены за длительный период времени. Электронная база данных достаточно представительна и включает результаты испытания и гидрогеохимического опробования 537 объектов (644 пробы).

## 2. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОГЕОХИМИИ

Объект исследования выбран неслучайно, так как верхнеюрские отложения, проницаемая часть которых представлена нефтегазоносным горизонтом $Ю_1$ с широким проявлением аномально-высоких пластовых давлений, характеризуется наибольшей степенью гидрогеологической изученности среди юрских отложений в северных районах Западной Сибири [2].

В пределах изученных геологических структур выявлены подземные воды разного химического состава. Доминируют воды (по С.А. Щукареву) хлоридного натриевого, хлоридно-гидрокарбонатного натриевого и гидрокарбонатно-хлоридного натриевого типов с величиной общей минерализации, изменяющейся в широком интервале – от 5 до 67,0 г/дм$^3$ [5-7]. Каждый из них имеет свои особенности в рас-

пределении основных солеобразующих макро- и микрокомпонентов, концентрации которых напрямую зависят от величины их общей минерализации. По мере ее роста происходит смена химического типа вод с гидрокарбонатно-хлоридного натриевого на хлоридный натриевый и наблюдается закономерное увеличение содержаний хлора, натрия, магния, кальция, калия, микрокомпонентов: брома, иода, бора, аммония и стронция. При минерализации вод 15-20 г/дм$^3$ и более в них происходит снижение содержания гидрокарбонат – иона.

Величина фоновой минерализации подземных вод верхнеюрского гидрогеологического комплекса в изучаемом районе составляет 19,9 г/дм$^3$ (региональный фон). При анализе зонального гидрогеохимического фона установлено, что наиболее минерализованные воды (более 25 г/дм$^3$) распространены в пределах Северного и Нижневартовского сводов, Восточно-Пурской мегамоноклинали и Южно-Надымской мегамоноклизы. Установлено, что положительные структуры в пределах Внутренней тектонической области трассируются положительными гидрогеохимическими аномалиями с подземными водами повышенной минерализации (более 25 г/дм$^3$). Наиболее высокие значения зонального гидрогеохимического фона выявлены для структур Северного свода, где величина общей минерализации фоновых пластовых вод достигает 33,5 г/дм$^3$.

С увеличением минерализации подземных вод происходит закономерное снижение величины основных генетических коэффициентов. Так, например, значения коэффициента rNa/rCl снижаются с 1,2-2,1 при солености вод 5-9 г/дм$^3$ до 0,85-0,88 при минерализации более 25 г/дм$^3$. Уменьшение величины в два и более раз характерно также для всех других генетических коэффициентов. Значения Cl/Br коэффициента понижаются с 400 при минерализации 5,1 г/дм$^3$ до 211-275 при солености более 25 г/дм$^3$, B/Br с 3,09 до 0,07-0,17 соответственно (рис. 1). Установлено, что поведение rNa/(rCa+rMg) и Br/I несколько отличается от общих тенденций. У отношения rNa/(rCa+rMg) максимальное значение составляет 50 при минерализации подземных вод 5-10 г/дм$^3$, затем происходит его закономерное снижение до установленной ранее величины 5 у наиболее соленых вод.

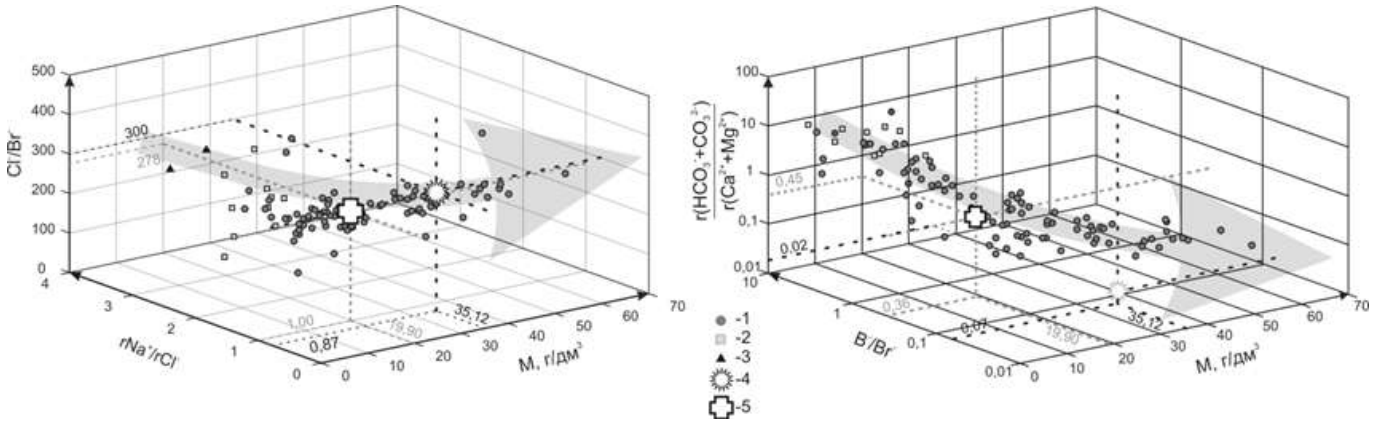



Рис. 1. Изменение степени метаморфизации подземных вод верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии в зависимости от величины их общей минерализации.

Химический тип подземных вод (по С.А. Щукареву): 1 – Cl-Na, 2 – Cl-$HCO_3$-Na, 3 – $HCO_3$-Cl-Na; значение коэффициентов для: 4 – морской воды, 5 – воды фонового состава.

Отношение Br/I нарастает до 8,9 в водах с соленостью 15-20 г/дм$^3$ и затем также снижается. Наиболее широкий интервал вариации значений наблюдается у отношения $HCO_3$/Cl (от 0,04 до 1,59). Анализ гидрогеохимических материалов выявил уменьшение разнообразия вод по химическому составу с увеличением их солености. Так, если при минерализации вод 2-5 г/дм$^3$ по классификации С.А. Щукарева можно выделить семь типов, при 10-15 г/дм$^3$ – пять, то при солености вод 20-25 г/дм$^3$ только два типа, а при ее значении более 25 г/дм$^3$ только один – хлоридный натриевый тип.

## 3. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

Анализ термодинамических диаграмм с нанесением точек активностей компонентов состава подземных вод верхнеюрских отложений показал, что данные точки локализуются в основном в полях устойчивости слюдистых (мусковит, парагонит, маргарит) и глинистых (каолинит, иллит, монтмориллонит) минералов (рис. 2). Ограничен-

ное число точек попадает в поля устойчивости полевых шпатов, за исключением анортита.

На диаграммах стабильности магниевых минералов наблюдается плотное, практически линейное расположение точек в поле Mg-хлорита и Mg-монтмориллонита. Все воды насыщены относительно карбонатных минералов. Воды современных морей и океанов равновесны со слюдистыми минералами различного состава, изученные седиментогенные воды частично унаследуют это, а частично находятся в равновесии с глинистыми минералами: в системах Si-Al-Na, Si-Al-Ca – с каолинитом и монтмориллонитами соответствующего состава, а в системе Si-Al-K – с иллитом. Причем в системах Si-Al-Na и Si-Al-K отчетливо наблюдается смещение точек состава вод более погруженных горизонтов в поле полевых шпатов (альбита и микроклина). Такая направленность процесса подтверждается и литологическими наблюдениями: с глубиной возрастает встречаемость и количество новообразованного альбита и иллита в песчано-алевритовых породах изучаемых отложений. Каолинит же, не являясь устойчивым минералом, в ходе позднего катагенеза и особенно метагенеза в конечном итоге преобразуется в другие глинистые и слюдистые минералы и практически не встречается в породах метаморфических фаций.

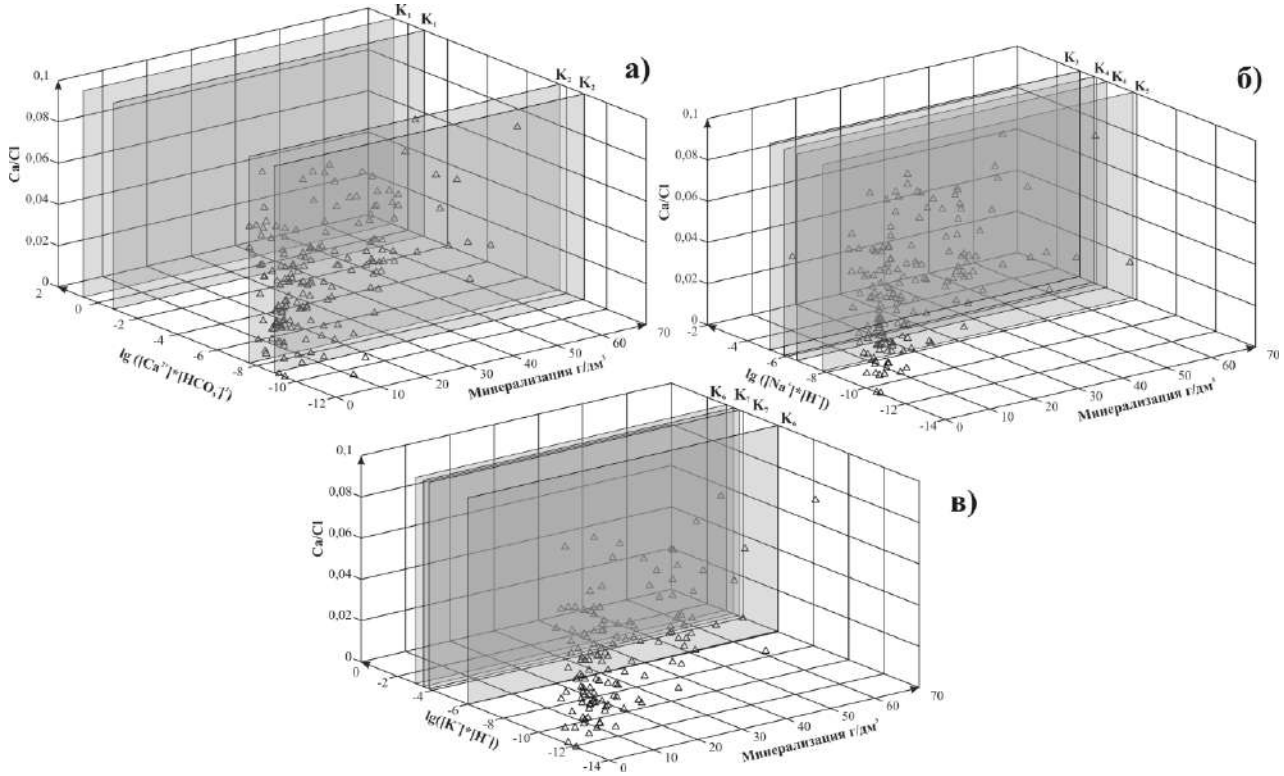



Рис. 2. Степень насыщения подземных вод верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии относительно кальцита и анортита (а), альбита, монтмориллонита, каолинита (б) и относительно калиевых минералов (в).

Константы реакций: растворения анортита (К1) и кальцита (К2); растворения альбита с образованием анальцима (К3), монтмориллонита (К4); растворения монтмориллонита с образованием каолинита (К5); растворения микроклина с образованием каолинита (К6) и К-монтмориллонита (К7).

Итогом физико-химических расчётов стало выявление различий в составе подземных вод, равновесных с различными вторичными и в исключительных случаях с первичными алюмосиликатными минералами. Установлено, что основными контролирующими факторами при эволюционном развитии системы является pH среды и концентрация в растворе кремнезёма. Анализ изменения значений pH и содержаний H4SiO4 в подземных водах, равновесных с последовательно расположенными минералами от глинистых к эндогенным алюмосиликатам, свидетельствуют о закономерном возрастании величин этих показателей и в общем виде подчиняется схеме эволюции системы вода-порода в зоне гипергенеза.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы: 1) В пределах верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии развиты подземные воды от практически пресных до слабых

рассолов (до 67 г/дм$^3$) преимущественно хлоридного натриевого, хлоридного гидрокарбонатного натриевого состава. Несмотря на очень длительное взаимодействие их с горными породами (150-160 миллионов лет), равновесия с первичными (эндогенными) минералами альбитом, анортитом, микроклином практически не наблюдается. В то же время подземные воды равновесны с такими минералами как парагонит, маргарит, иллит, мусковит, Ca- и Na-монтмориллониты, реже с каолинитом и Mg-хлоритом. 2) Установлены различия в составе подземных вод, равновесных с различными вторичными и в исключительных случаях с первичными алюмосиликатными минералами. Установлено, что основными контролирующими факторами при эволюционном развитии системы вода-порода является pH среды и концентрация в растворе кремнезёма. На пути установления равновесия подземных вод с первичными алюмосиликатными минералами всегда выступает карбонатный барьер. 3) Различия в составах подземных вод, равновесных с определёнными алюмосиликатами и карбонатами свидетельствуют о том, что минеральные новообразования формируются из раствора строго определённого химического состава в соответствующей геохимической среде. Решающее влияние на результат гидролиза силикатов оказывает содержание в пластовых водах соединений кремния. Более низкие концентрации $H_4SiO_4$ приводят к образованию иллита, более высокие к образованию хлоритов и проявления процессов вторичной альбитизации. 4) Термодинамический анализ вместе с детальными исследованиями геохимии подземных вод позволил создать концептуальную модель последовательной смены гидрогенно-минеральных комплексов в пределах верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии. Установлено, что в условиях неравновесно-равновесной системы вода-порода формирование аутигенных минералов происходит непрерывно и строго последовательно (каолинит – монтмориллонит – иллит – слюды – хлорит – альбит – микроклин) при строго определенных геохимических параметрах среды (pH, концентрации в растворе $SiO_2$, Al, Na, K, Ca, Mg). Время в геологической эволюции системы вода – порода играет ключевую роль и по мере ее развития формируются более сложные гидрогенно-минеральные комплексы устойчивые к ужесточающимся термобарическим условиям зоны катагенеза.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках научного проекта № 18-05-70074 Ресурсы Арктики.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. История минералов земной коры. История природных вод. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – Т. II. Часть 1. Вып. 1. – 202 с.

2. Новиков Д.А. О вертикальной гидродинамической зональности Ямало-Карской депрессии (северные районы Западной Сибири) // Известия Вузов. Нефть и газ. – № 1. – 2018. – С. 35-42.

3. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика – № 12. – 1991. – С. 16-50.

4. Шварцев С.Л. Прогрессивно самоорганизующиеся абиогенные диссипативные структуры в геологической истории Земли // Литосфера – № 1. – 2007. – С. 65-89.

5. Шварцев С.Л., Новиков Д.А. Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика – Т. 45. – № 8. – 2004. – С. 1008-1020.

6. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development – V. 44. – № 5. – 2017. – P. 780-788.

7. Novikov D.A., Sukhorukova A.F. Hydrogeology of petroleum deposits in the northwestern margin of the West Siberian Artesian Basin // Arabian Journal of Geosciences – V. 8. – № 10. – 2015. – P. 8703-8719.

## THE KEY ROLE OF THE WATER-ROCK SYSTEM IN THE FORMATION OF GROUNDWATER COMPOSITION OF THE UPPER JURASSIC DEPOSITS OF THE YAMAL-KARA DEPRESSION (THE NORTH OF WESTERN SIBERIA)

**Novikov D.A.**

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

ABSTRACT: The results of thermodynamic calculations in water-rock system in the Upper Jurassic deposits of the Yamal-Kara depression are presented. In area under investigation the groundwaters have been identified with mineralization up to 67 g/dm$^3$ and various chemical composition and genesis. Although the long interaction with the rock (150-160 ma) the equilibrium with endogenous minerals (albite, microcline and anorthite) is practically not observed. At the same time, groundwaters are in equilibrium with clay minerals and micas, such as: Ca- and Na-montmorillonites, kaolinite, paragonite, margarite, illite,

muscovite and Mg-chlorite. On the way of establishing a balance of groundwater with primary aluminosilicate minerals is always acted by carbonate barrier. The differences in composition of groundwater staying in equilibrium with certain aluminosilicates and carbonates indicate that the mineral changes are formed from a solution of a strictly defined chemical composition in an appropriate geochemical environment.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-145-148

# ГИДРОКСИДНЫЙ ТИП ВОД

**Озерский А. Ю.**
*ОАО "Красноярская горно-геологическая компания", г. Красноярск, Российская Федерация.*
*E-mail: ozerski@krasgeo.ru*

АННОТАЦИЯ**:** Характеризуется специфический гидрохимический гидроксидный тип вод, представляющий высокощелочные бескарбонатные воды, которые образуются в природных и техногенных условиях. Рассматриваются источники происхождения высоких концентраций гидроксидных ионов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В классификациях химического состава природных вод, разработанных в первой половине двадцатого столетия, природные воды были подразделены по анионному составу на три класса по О.А. Алекину [1] или три типа по Н.И. Толстихину [4]: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Такое подразделение обосновано тем, что анионы, в отличие от катионов, являются более стабильными компонентами природных вод и несут в себе информацию об их генезисе, условиях формирования и гидрогеохимической зональности. При этом наименования типам воды давались в том случае, если доля соответствующего аниона превышала 20 (или 25) процентов от общей эквивалентной массы анионов (%-экв), а ионы с такими высокими относительными концентрациями именовались главными.

Подразделение вод на три типа отвечало состоянию гидрохимических знаний в XX веке. Однако, с течением времени, усиливалось воздействие человека на природные воды, что привело к внедрению в гидросферу новых химических веществ. Одновременно возрос уровень изученности, в том числе за счет совершенствования лабораторных методов исследования воды. В наши дни уже стало понятным, что наблюдаемое разнообразие природных вод уже не укладывается в три названных типа. Сейчас мы можем уверенно говорить о правомерности включения в число главных анионов гидроксида, нитрата и фторида и о наименовании соответствующих им типов природных вод. Если нитратные и фторидные воды уже хорошо известны и достаточно подробно освещены в работах Н.Т. Бондарука, Л. В. Заманы, С.Р. Крайнова, В.П. Закутина и др., то гидроксидные воды являются редким гидрохимическим феноменом. Тем не менее, в воде отдельных природных или техногенных водных объектов гидроксидный ион занимает доминирующее положение или же он входит в группу главных ионов наряду с другими известными анионами. Это дает все основания выделить специфический гидроксидный тип вод, характеристике которого посвящена это статья.

## 2. ПРОБЛЕМА ОБНАРУЖЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ВОД

Гидроксидные ионы обусловливают щёлочность воды. В большинстве случаев, относящихся к природным водам, основная масса ионов гидроксида обязана своим происхождением гидролизу угольной кислоты. Именно поэтому при химическом анализе воды на карбонаты и гидрокарбонаты анализируются общая щелочность и свободная щелочность, которые отечественными аналитиками относится к гидрокарбонатному и к карбонатному ионам [3]. При этом авторы данного метода анализа совершенно справедливо указывают, что он достоверен в интервале pH от 4 до 9. Однако, в условиях работы обычных производственных лабораторий обычно вся обнаруженная свободная щелочность аналитиками записывается как $CO_3^{2-}$, а общая щелочность – как $HCO_3^-$. Это в общем приблизительно верно для околонейтральных вод, в которых концентрации $OH^-$ и $H^+$ пренебрежимо малы. Методика данного анализа щелочности [3] пренебрегает не только концентрацией $OH^-$, но также и концентрациями других анионов, обусловливающих щелочность воды ($H_3SiO_4^-$, $H_2BO_3^-$, $HS^-$, органического аниона и др.). Тем не менее, в методике анализа записано, что щелочность создается не только ионами $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$, но также ионами $OH^-$ [3] и, чем выше щелочность, тем выше концентрация гидроксидов. В сильно щелочных водах концентрация гидроксидов достигает высоких значений, а при pH более 9…10, гидроксидный ион может войти в число главных анионов.

Однако, в наши дни на практике зачастую ион $OH^-$ ошибочно принимают за $CO_3^{2-}$ и гидроксидные воды записываются в протоколы лабораторных испытаний как карбонатные, хотя в природе известны сильно щелочные бескарбо-

натные воды, в которых ион $CO_3^{2-}$ отсутствует. Эта ошибка влечет за собой последующие. Во-первых, аналитики неверно рассчитывают минерализацию воды, так как эквивалентная масса гидроксида в 1,7 раза легче, чем у карбонатного иона. Во-вторых, неверно понимаются геохимические условия формирования состава природных вод, так как химические свойства карбонатного и гидроксидного ионов сильно различаются. Впоследствии эта ошибка по-видимому переходит и в гидрохимические модели.

В зарубежных лабораториях при анализах сильно щелочных вод концентрации гидроксида анализируются и приводятся в протоколах лабораторных испытаний, а также в гидрохимических публикациях [5, 6, 7]. Если при лабораторных испытаниях был выполнен анализ водородного показателя (pH), то молярная и массовая концентрации гидроксидного иона могут быть достаточно легко вычислены любым специалистом, знакомым со школьным курсом химии.

Однако, в силу субъективных обстоятельств, многие исследователи воспринимают водородный показатель в лучшем случае – как фактор карбонатной системы, а в худшем – как изолированную величину, никоим образом не связанную с другими компонентами химического состава вод.

Из-за названных причин, объективной (метод анализа) и субъективной (изолированное понимание величины pH) гидроксидные воды пока остаются неизвестными, поэтому гидроксидный ион лишен возможности получить статус главного, быть показанным в формуле солевого состава вод.

## 3. ПРОЯВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ВОД

Гидроксидные воды реально существуют как в природных, так и в техногенных условиях.

В Иордании известны родники Макарин (Maqarin), выходящие из осадочных пород, содержащих *портландит* $Ca(OH)_2$ [7]. Растворение этого минерала (растворимость – 1,7 г/кг) приводит к формированию "гиперщелочных" [7] гидроксидных кальциевых вод, характеризующихся следующей формулой солевого состава (по М. Г. Курлову):

$$,2- \ ,9\frac{OH\ 60-74\ SO_4 14-19}{Ca\ 88-94\ Na\ 5-9}pH 12{,}3-12{,}8$$

Несмотря на относительно низкую молярную массу гидроксида (17 г/моль) он составляет около 40 % от общей минерализации воды родников Макарин, а по абсолютным величинам уступает только кальцию (таблица 1).

Таблица 1. Химический состав гидроксидных вод, мг/л

| Водопункт | $OH^-$ | $CO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+$ | $K^+$ | Мин. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Родники Макарин, Иордания [7] | | | | | | | | | |
| Родник М1 | 446 | – | 305 | 53 | 673 | 0,01 | 47 | 99 | 1623 |
| Родник М2 | 274 | – | 273 | 136 | 429 | 0,01 | 51 | 15 | 1178 |
| Родник М3 | 556 | – | 289 | 145 | 806 | 0,01 | 47 | 20 | 1862 |
| Родники в офиолитовом поясе Северного Омана [6] | | | | | | | | | |
| Карку | 102 | – | 5 | 343 | 76 | 0,3 | 265 | 11 | 801 |
| Джебель-Аук | 194 | – | 13 | 927 | 62 | 0,04 | 826 | 22 | 2043 |
| Золоотвалы теплоэлектростанций * | | | | | | | | | |
| БГРЭС | 576 | 8 | 170 | 48 | 554 | 5,4 | 71 | | 1680 |
| НГРЭС | 607 | 34 | 38 | 31 | 162 | 14,4 | 277 | | 1180 |
| ТЭЦ-1 | 477 | 80 | 32 | 28 | 291 | 0,01 | 20 | 11 | 935 |
| Nanticoke GS | 193 | 36 | 950 | 28 | 450 | 0,1 | 67 | 16 | 1740 |
| Дренаж из шламохранилища глиноземного производства | | | | | | | | | |
| Проба 4-03 | 1661 | 5130 | 1113 | 233 | 44 | 7 | 5680 | 1800 | 16436 |
| Проба 5-07 | 490 | 3390 | 973 | 396 | 31 | 5 | 4460 | 915 | 11530 |

* Примечание: БГРЭС – Березовская ГРЭС, бассейн осветленной воды; НГРЭС – Назаровская ГРЭС, золошлаковый горизонт; ТЭЦ-1 – Красноярская ТЭЦ-1, сброс пульпы; Nanticoke GS – золоотвал теплоэлектростанции Нантикоук, Канада [5].

Своеобразным химическим составом характеризуются воды родников, образующиеся при гидролитическом разложении ультраосновных пород (гарцбургитов) офиолитового пояса Семайл в Северном Омане [6]. Здесь в родниках разгружаются бескарбонатные гидроксидно-хлоридные натриевые воды:

$$\mathrm{M}_{0,8-2,0}\,\frac{Cl\ 61-69\ OH\ 30-38}{Na74-91\ Ca8-24}\,pH\ 11{,}5-11{,}6$$

Родниковые воды стекают по руслам вади, в которых на пересыхающих участках обнаружены гидроксидные минералы, выпадающие из родниковых вод: *портландит* и *брусит* $Mg(OH)_2$ [6].

Формирование гидроксидных вод известно также в техногенных условиях, возникающих в золошлакоотвалах от сжигания бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна [2], а также некоторых других бурых и битуминозных углей [5]. При сжигании ископаемого угля, характеризующегося высоким содержанием кальция, в золе образуется свободный оксид кальция. Его гидратация, при гидравлическом удалении золошлаковых отходов, приводит к образованию гидроксида кальция и к формированию бескарбонатных гидроксидных кальциевых вод. Например, средний состав пульпы системы гидрозолоудаления Красноярской ТЭЦ-1 имеет вид:

$$\mathrm{M}_{0,9}\,\frac{OH\ 88}{Ca\ 93}\ pH\ 12{,}2.$$

Примерно такой же состав имеют природные воды, циркулирующие в техногенном золошлаковом горизонте золоотвалов теплоэлектростанций, работающих на канско-ачинских и некоторых других бурых углях (таблица 1). Массовая доля гидроксидных ионов в среднем составляет 30…50% от общей минерализации в водах золоотвалов из бурых углей и около 10 % в золоотвалах из битуминозных углей.

Высоких концентраций гидроксидные ионы также достигают в сильно щелочных карбонатных водах. Фильтрационные утечки из шламохранилища Ачинского глиноземного комбината в подстилающий аллювиальный горизонт имеют состав (таблица):

$$11{,}5-16{,}4\,\frac{CO_3 55-67 OH 15-31}{Na\ 83-88\ K\ 10-15}\,pH\ 12{,}5-13.$$

В данном случае концентрации гидроксида были вычислены нами из величины pH, и только после включения $OH^-$ в состав анионов, удалось уравнять баланс катионов и анионов. Происхождение гидроксида в этом водном объекте обусловлено гидролизом карбонатных солей, присутствующих в шламовых водах. В карбонатных водах гидроксиду принадлежит подчиненное место, но он, тем не менее, входит в число главных ионов. Массовая доля гидроксидных ионов в шламовых водах составляет 5…10 %.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидроксидные воды являются специфическим типом анионного состава вод, который встречается в природных и техногенных водных объектах. Проявления гидроксидных вод носят локальный характер. Для них характерна сильно щелочная реакция с водородным показателем, превышающим 10…11.

Гидроксидные воды формируются в результате растворения минералов класса гидроксидов, гидролиза минералов класса алюмосиликатов в аридных условиях, гидролиза карбонатных солей, гидратации оксидов, а также диссоциации молекул воды. В большинстве случаев гидроксидные воды являются бекарбонатными и не связаны с карбонатной системой.

Гидроксидный анион входит в состав общей минерализации воды, его концентрацию следует вычислять для сильно щелочных вод и отображать в протоколах лабораторных испытаний, в формулах солевого состава (по М. Г. Курлову), а также учитывать при наименовании типов вод.

Включение гидроксидного аниона в общую минерализацию может вызвать возражения, основанные на том, что ион $OH^-$ возникает в результате диссоциации воды и что он представляет собой саму воду, а не минеральное вещество. Здесь надо учесть то обстоятельство, что доля диссоциированных молекул по-видимому невелика, а основную долю гидроксидов в воде дает минеральное вещество. Кроме того, при естественном высыхании гидроксидных вод из них отлагаются минералы класса гидроксидов (портландит, брусит), что говорит о «минеральном», а не «водном» генезисе гидроксидов в воде.

Мы полагаем, что в существующие гидрохимические классификации должны быть внесены изменения, учитывающие наличие гидроксидного типа вод.

Для выявления и описания гидроксидных (сильно щелочных бескарбонатных) вод необходимо совершенствование методов лабораторного анализа и методов обработки результатов аналитических работ.

Наличие гидроксидного бескарбонатного типа вод следует также учесть в программах гидрохимического моделирования, основанного на термодинамических свойствах карбонатной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоиздат, 1953. – 296 с.

2. Гаврилин К.В., Озерский А. Ю. Канско-Ачинский угольный бассейн. – М.: Недра, 1996. – 272 с.

3. ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. Введ. 01.01.2014. – М.: Стандартинформ, 2013. – 25 с.

4. Толстихин Н.И. О типификации природных вод по химическому составу и их нумерации // *Изв. Забайкальского филиала геогр. о-ва*, т. 2, вып. 3, 1966. – С. 13-27.

5. Dodd D. J. R. Coal-fired power generation in Ontario – a 60 year phenomenon. Coal ash disposal in Ontario – a 1000 year legacy // *Water Sci. Technol.*, v. 15, 1983. – P. 65-82.

6. Neal C., Stranger G. Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization // *Mineralogical Magazine*, Vol. 48, 1984. – P. 237-241.

7. Steefel C.I., Lichtner P.C. Multicomponent reactive transport in discrete fracture II: Infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site // *Journal of Hydrology*, 08, 209(1), 1998. – P. 200-224.

## HYDROXIDE WATER FACIES

**A. Ozerskiy**

*Krasnoyarskgeologia Joint Stock Company, Krasnoyarsk, Russian Federation. E-mail: ozerski@krasgeo.ru*

ABSTRACT: A specific hydrochemical hydroxide type of water is described, which is a high-alkaline, non-carbonate water that is formed in natural and technogenic conditions. The sources of origin of high concentrations of hydroxide ions are considered.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-149-152

# РАЗВИТИЕ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

**Павлов С.Х.[1], Чудненко К.В.[2]**
[1]*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: spavlov@crust.irk.ru*
[2]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: chud@igc.irk.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе предпринята попытка выявить не только генезис и ведущие факторы формирования гидрокарбонатных щелочноземельных и содовых подземных вод, но и проследить развитие процесса во времени и пространстве в различных природных обстановках в породах карбонатного и алюмосиликатного состава.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Важность карбонатной системы в формировании состава подземных вод признается всеми исследователями. Особое внимание к угольной кислоте и ее формам обращено с давних пор. Связано это с вопросами практического значения, как маломинерализованных гидрокарбонатных щелочноземельных вод, так и минеральных углекислых вод различного состава (О.А. Алекин, А.М. Никаноров, Е.В. Посохов, А.М. Овчинников и мн. др.). Для определения различных форм угольной кислоты в растворах и их связи с pH выполнены расчеты, составлены таблицы и построены специальные графики (Ф.Ф. Лаптев, И.Ю. Соколов), актуальность которых признается и в настоящее время [2]. На основе широкомасштабных региональных исследований подземных вод зоны гипергенеза, включая различные регионы мира, с использованием гидрогеохимических расчетов сделан вывод, что насыщение подземных вод карбонатами носит зональный характер, который обусловлен не литологическими, а климатическими факторами [6]. Насыщение подземных вод карбонатами, вне зависимости от того карбонатные это или алюмосиликатные породы, происходит при достижении минерализации воды 0.6 г/л и величине pH 7.4.

Вместе с тем, карбонатная система достаточно представительна и в глубокой части гидрогеологического разреза и представляет лишь часть результатов физико-химического взаимодействия углерода с водой. Несмотря на довольно значительные успехи изучения результатов взаимодействия углерода с водой как в зоне гипергенеза, так и в глубокой части гидрогеологического разреза, целый ряд вопросов, имеющих непосредственное отношение к пониманию физико-химических механизмов взаимодействия «вода–порода», остаются нерешенными. К таким вопросам, например, относятся: 1 – влияние исходного содержания углекислоты в воде, взаимодействующей с породой на поведение системы «вода–порода»; 2 – источники и количество поступления углекислоты в раствор. В данной работе предпринята попытка дать ответы на эти и некоторые другие вопросы с помощью физико-химического моделирования процессов взаимодействия воды с породой.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проводилось методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» (И.К. Карпов, К.В. Чудненко) в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в программный комплекс «Селектор» баз термодинамических данных.

Исследовались физико-химические процессы взаимодействия химически чистой и дождевой воды в различной степени насыщенной $CO_2$ с почвами (подзолами и черноземами), минералами (кальцит, доломит) и породами (доломит, песчаник). Моделирование выполнено в закрытой к атмосфере системе при температуре 5°C и давлении 1 бар. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество взаимодействующих с водой почв, минералов и пород последовательно увеличивалось с шагом изменения показателя степени взаимодействия равным 0.1 от $10^{-5}$ до $10^{0}$.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При взаимодействии химически чистой воды с минералами кальцита и доломита формируются высоко щелочные растворы с pH немногим больше 10.4 и минерализацией у доломита 11 и у кальцита 13 мг/кг $H_2O$. Данные значения

достигаются на первых шагах и сохраняются таковыми во всем исследованном интервале взаимодействий. Минерализация растворов дождевой воды, содержащей 3 мг/кг $H_2O$ $CO_2$, с этими минералами увеличилась на 3 мг/кг $H_2O$, а pH понизился до 10.1.

Взаимодействие дождевой воды с достаточно представительным рядом различных почв показало их низкую способность к генерации $CO_2$. При минерализации почвенных растворов более 100 мг/кг $H_2O$ содержание $CO_2$ в некоторых черноземах не достигает 50 мг/кг $H_2O$. В растворах других почв явно преобладает воздействие их минеральной составляющей, и содержание $CO_2$ в них изменяется от десятых долей и первых единиц до первых десятков мг/кг $H_2O$.

На рисунке 1 показан характер изменения основных комплексных характеристик растворов доломита и песчаника в зависимости от степени взаимодействия с дождевой водой в различной степени насыщенной $CO_2$. В растворах с низким содержанием $CO_2$, как при взаимодействии с доломитом, так и с песчаником формируются высоко щелочные растворы (рис. 1 а, в). У доломита pH колеблется в интервале 8.7-10.5, а у песчаника в основном увеличивается от 7.4 до 11.3 с минимальными колебаниями. Результаты взаимодействия проявлены неоднозначно: если на первых этапах активность выше у доломита, то при превышении степени взаимодействия $10^{-3}$ существенно увеличивается активность у песчаника (рис. 1 б, г). С увеличением в дождевой воде количества $CO_2$ растворы сильно подкисляются, и pH на начальных этапах понижается до 5-6 (рис. 1 а, в). Повышенная кислотность растворов песчаника сохраняется продолжительнее, но затем начинают интенсивно увеличиваться их щелочные свойства, тогда как в растворах доломита, при достижении определенного значения pH, в значительном интервале взаимодействий кислотно-щелочные условия сохраняются на одном уровне и только потом начинают увеличиваться (рис. 1 а, в). В подкисленных растворах и доломита и песчаника pH увеличивается до значений близких к величинам pH в их растворах с минимальным содержанием $CO_2$.

Подкисление дождевой воды резко активизирует процессы взаимодействия, как в растворах доломита, так и песчаника, но в доломитовых – этот процесс протекает на много активнее (рис. 1 б, г). Минерализация растворов песчаника при достижении определенной величины начинает сразу уменьшаться, в доломитовых же растворах выделяются большие интервалы значений, мало отличающихся друг от друга (рис. 1 б, г). После того как уменьшение минерализации растворов и доломита и песчаника достигает определенной величины, она вновь начинает увеличиваться на разных количественных уровнях, но с одинаковой интенсивностью. В растворах доломита это происходит до конца исследуемого интервала взаимодействий, а у растворов песчаника отмечается еще одно замедление накопления растворенных веществ.

На рисунке 1 хорошо видно, что все колебания комплексных гидрохимических характеристик растворов каждой породы в определенных интервалах взаимодействий сходны между собой. Это сходство четко выражено и взаимообусловлено как с другими компонентами раствора, так и с аутигенными минералами, формирующимися в результате взаимодействий. Поведение ионов кальция, магния и гидрокарбонатных полностью повторяет ход развития кривых минерализации до их максимального понижения, за которым начинается снова увеличение количества растворенных веществ. Прекращение увеличения минерализации растворов связано с появлением в твердой фазе карбонатных минералов – доломита, кальцита и анкерита.

В системе «вода–доломит» они появляются в последовательности доломит, анкерит, кальцит и, изменяя содержание при подавляющем преобладании доломита и наименьшем значении анкерита, сохраняются до конца взаимодействий. В системе «вода–песчаник» они появляются в порядке с увеличением содержания от анкерита к доломиту и кальциту. Кальцит сохраняется до конца взаимодействий, в то время как анкерит и доломит исчезают в момент наименьшего значения минерализации.

Дальнейшее увеличение минерализации и повышение щелочности растворов сопровождается переформированием их состава. Вначале происходит замена щелочноземельных металлов на щелочные и состав воды, как в песчаниках, так и в доломитах становится содовым. Затем появляются карбонатные ионы, содержание которых активно увеличивается и они переходят в разряд не только ведущих, но и главных. При этом в песчаниках вслед за карбонатными появляются гидросиликатные ионы, содержание которых увеличивается и встречный процесс уменьшения количества гидрокарбонатных ионов выравнивает их значения.

Приостановление увеличения минерализации насыщенных $CO_2$ растворов и появление вторичных карбонатных минералов связано с уменьшением во всех растворах до определенного уровня $CO_2$. Достижение минимальных значений минерализации и начало ее увеличения происходит в момент исчезновения значимых концентраций $CO_2$. Если в доломитах переформирование состава растворов на натриевый происходит именно на этой границе, то в песчаниках он начинается заметно раньше.

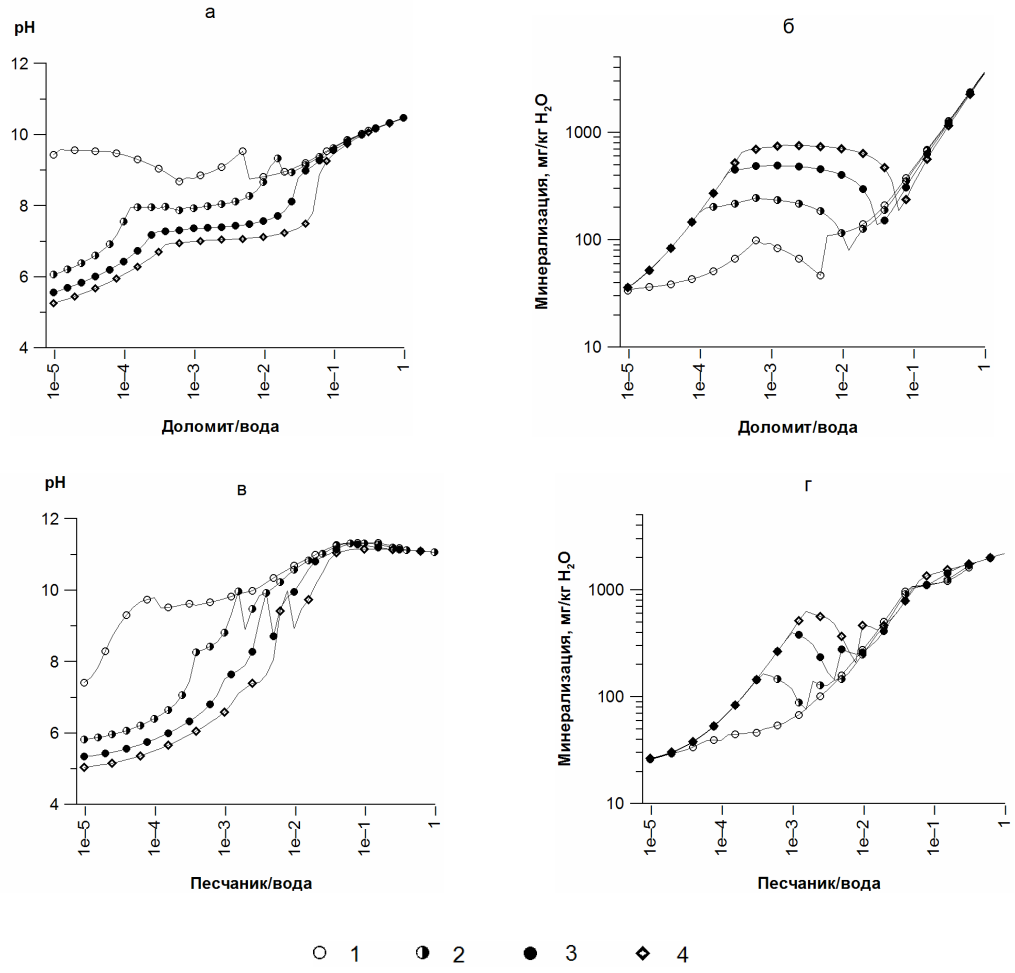



Рис. 1. Изменение pH и минерализации в зависимости от степени взаимодействия в системе «дождевая вода–доломит» и «дождевая вода–песчаник». Содержание $CO_2$, мг/л: 1 – 3; 2 – 50; 3 – 150; 4 – 300.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Все растворы доломита и песчаника имеют сходный состав, но каждая ступень повышения $CO_2$ приводит к увеличению количества растворенных веществ. Кальциевые растворы с минерализацией 600 мг/кг $H_2O$ и выше могут быть получены только при начальном содержании $CO_2$ в доломитах выше 200, а в песчаниках 250 мг/кг $H_2O$. Кальций удерживается в растворе благодаря присутствию соответствующего количества $CO_2$. Уменьшение содержания $CO_2$ понижает энергетический потенциал системы и кальций, как элемент из всех катионов, имеющий наиболее высокий химический потенциал, переходит в твердую фазу. Этот процесс происходит на каждом уровне минерализации в зависимости от исходного количества $CO_2$.

Как было показано выше, взаимодействие воды с почвами не приводит к получению необходимых объемов $CO_2$. Однако содержание $CO_2$ в почвенном воздухе, благодаря деятельности микроорганизмов, может достигать 20 % и выше. Именно этот процесс способствует высоким концентрациям $CO_2$ в подземных водах. В Ангаро-Ленском артезианском бассейне на глубинах до 100 м выделяется группа вод с высоким (100-200 мг/кг $H_2O$) содержанием $CO_2$ распространенных в породах различного состава.

Что касается высокощелочных содовых вод низкой минерализации, которые форми-

руются на геохимическом барьере в песчаниках, представленным карбонатными минералами, то такие воды известны в природе. В Чулымском артезианском бассейне на глубине от 600 до 1300 м распространены низкоминерализованные (соленость 0.25–0.6 г/л) сильнощелочные (pH 9.1–10.3) содовые воды [7]. Характерно то, что состав модельных растворов близок к составу природных вод по большинству изученных компонентов. При этом нужно учитывать еще и то обстоятельство, что состав модельных растворов и результаты химических анализов соответствуют разным условиям «in situ» и «in vitro».

Весьма интересно появление содовых вод в карбонатных породах. Тем не менее, такие воды выявлены в кремнистых известняках Центрального Казахстана [5] и в Усть-Ангарских известняках в бассейне р. Татарки [1]. При геохимической интерпретации такого состава подземных вод исследователи сталкиваются с непреодолимыми трудностями. Появление чуждого для карбонатных пород вод содового типа объяснялось их поступлением из соседних структур, построенных алюмосиликатными породами. Как видно из выше изложенного такие воды являются результатом определенного этапа взаимодействий воды с породой соответствующего состава.

Таким образом, при отсутствии углерода в системе «вода–порода» карбонатная система может не получить развития [3]. При наличии углерода, в зависимости от его активности и управляющих факторов (давление температура, состав), она может развиваться, как было рассмотрено выше, либо с формированием метановых или углекислых вод [4].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зоне гипергенеза основным источником $CO_2$, определяющим энергетическую активность системы «вода–порода», являются почвенные и подпочвенные газы, образующиеся в результате микробиологической деятельности. Благодаря им формируются широко распространенные гидрокарбонатные щелочноземельные воды. В противном случае формируются содовые воды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Королев М.Е. Гидрогеология Заангарской части Енисейского кряжа. – Казань: Изд. Казанского Университета, 1964. – 182 с.
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
3. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» // Геохимия. 2013. №12. – С. 1090-1104.
4. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 1. – С. 221-248. doi:10.5800/GT-2018-9-1-0346.
5. Посохов Е.В. Очерки по гидрохимии подземных вод Центрального Казахстана. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 160 с.
6. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2 е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
7. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е. Уникальные щелочные воды в Чулымском бассейне (Западная Сибирь) / Доклады Академии Наук. 2014. – Т. 459 № 3. – С. 357-362.


## THE CARBONATE SYSTEM EVOLUTION AND ITS ROLE IN THE FORMATION OF GROUNDWATER COMPOSITION


**Pavlov S.Kh.[1], Chudnenko K.V.[2]**

[1]*Institute of Earth Crust, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*

[2]*Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*



ABSTRACT: The genesis and leading factors of the formation of hydrocarbonate alkaline earth and soda groundwater are studied, and the evolution of the process in time and space in various natural settings in rocks of carbonate and aluminosilicate composition are tracked.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-153-156

# ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАССЕЙНА Р. ХОЛОДНАЯ

**Перязева Е.Г., Плюснин А.М.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, E-mail: plyusnin@ginst.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены гидрохимические особенности водных объектов бассейна реки Холодная. Показано, что на формирование ресурсов и химического состава поверхностных вод большое влияние оказывают геолого-тектонические условия сложившиеся в этом районе. Микроэлементный состав воды озер в значительной степени определяется разгрузкой трещинно-жильных вод, формирующих химический состав в пределах месторождения.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В пределах Центральной экологической зоны Байкала располагается уникальный рудный объект Холоднинское полиметаллическое месторождение. В окрестностях Холоднинского полиметаллического месторождения формируют ресурсы поверхностные водотоки, располагается ряд озер, формирование химического состава которых, несомненно, связано с формированием этого уникального во многих отношениях рудного объекта. Места расположения озер, в значительной степени, определяются тектоническими особенностями развития этой территории, в том числе и в рудный этап. На формирование ресурсов всех поверхностных вод этого района оказывает влияние разгрузка подземных вод, которая происходит по многочисленным разрывным нарушениям. Разломы длительное время были активны и приобрели специфический геохимический облик под воздействием гидротерм сформировавших рудную минерализацию месторождения. Район располагается в высокогорных условиях, где господствуют гольцовые и тундровые ландшафты, в поверхностных водах накапливаются органические вещества и создаются благоприятные условия для накапливания в растворе многих микроэлементов. В силу этих причин озера приобрели специфический геохимический облик, что мы попытались представить в данной публикации.

## 2. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ РАЙОНА

Исследуемый район расположен в республике Бурятия (Северное Прибайкалье) в междуречье рек Холодная и Тыя (рис. 1). С юга территорию ограничивает Верхнеангарский хребет, который протянулся с запада на восток более чем на 250 км. Средняя высота хребта 2000-2200 м. С северо-запада и севера территорию окаймляет хребет Сынныр, который протянулся на 300 км в северо-восточном направлении. Высшая точка хребта г. Иняптук (2500 м) расположена в истоках рек Тыя и Холодная. Удаленность территории от океанов и расположенность в центре Евразийского материка, а также горно-котловинный рельеф обусловили своеобразный климат. Специфической чертой климата является его резкая и частая пространственная изменчивость. Для рассматриваемой территории характерен резко континентальный климат с большими годовыми и суточными колебаниями температуры воздуха и с неравномерными распределениями атмосферных осадков по сезонам года.

## 3. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Территория Северного Прибайкалья рассматривается как часть Байкальской складчатой системы, расположенной в центральном сегменте Саяно-Байкальского складчатого пояса, окаймляющего с юга Сибирскую платформу. Тектоническое строение района в связи с положением его в весьма мобильном участке земной коры, очень сложно и своеобразно [2,3]. Блоковое развитие основных структурных зон определили значительную фациальную неоднородность осадконакопления, формирование наложенных структур типа троговых прогибов и отдельных поднятий, широкое развитие процессов инициального основного ультраосновного магматизма, площадного и приразломного метаморфизма пород. Территория характеризуется сплошным и прерывистым распространением многолетней мерзлоты. Мерзлотой занято 60-90% площади мощностью 10-200 м. Многолетнемерзлые породы во многих местах прорываются таликами разных размеров. Широко распространены водовыводящие и водопоглощающие тектонические талики.

В гидрологическом отношении район характеризуется высоким коэффициентом поверхностного стока – 0.71. Многие реки, даже с не-

большими площадями водосборов в зимний период не промерзают.

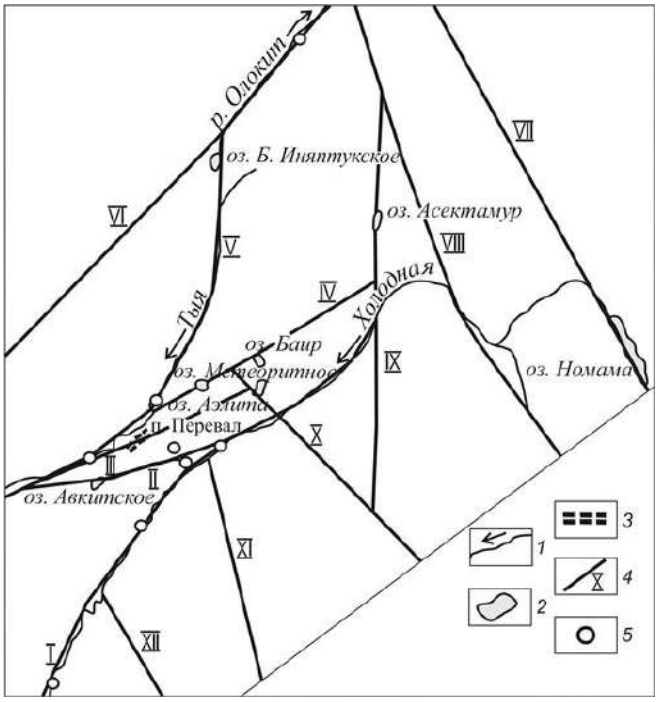



Рис. 1. Схема расположения основных водных объектов с активными разрывными нарушениями, выявленными по аэро-космоснимкам.

## 4. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Река Холодная имеет хорошо врезанную долину с крутыми берегами, с абсолютными отметками в районе месторождения 777-780 м. Русло реки заложено по Холоднинскому крутопадающему глубинному разлому. В питании реки в межень большой вклад делают трещинно-жильные воды, дно реки сложено крупными хорошо окатанными глыбами сланцев. Русло реки Тыя заложено по Тыйскому разлому, который является ветвью Холоднинского разлома, представляет собой сброс. В верхнем течении река имеет слабо врезанную широкую долину с абсолютными отметками в районе п. Перевал 1064 м. Берега реки во многих местах заболочены. На продолжении Тыйского разлома располагается долина реки Олокит. Река растекается очень широко, образовано несколько островов. Аллювий представлен сланцами, кварцем, гнейсами, кальцитом. В долине реки формируется наледь площадью 4-5 км$^2$. Авкитский ручей, заложен по одноименному разлому.

Озеро Асектамур расположено в хорошо выраженной котловине, вытянутой в северо- северо-восточном направлении, в пределах локального разлома оперяющего Холоднинский разлом. Длина озера 1 км, ширина 0,4 км, глубина до 9 м. Берега озера заболочены, дно каменистое, на берегах во многих местах обнаружены валуны интрузивных пород. Западный берег крутой, сложен отложениями боковой морены, за моренными отложениями располагается ледниковый кар.

Озеро Номама расположено в пределах хорошо выраженного разлома северо-западного направления. С юга, востока и запада оно ограждено высокими гольцами, озеро имеет резко вытянутую форму, его длина составляет 6 км, ширина 300 м, глубина по оценкам местных жителей более 100 м. В северной части озера из него вытекает речка, которая прорезает делювиальные, пролювиальные и моренные отложения мощностью 70-80 м. Берега озера каменистые, сложены слабо окатанными глыбами сланцев, гранитов, которые представляют собой элювиальные отложения.

Авкитское озеро расположено в пределах одноименного разлома, имеет форму чуть вытянутого в широтном направлении пятиугольника. Ширина его составляет 300 м, длина 400 м. Берега озера сложены крупными глыбами сланцев. Северный и южный берега крутые, западный и восточный берега заболоченные. Водосборная площадь озера небольшая.

Озеро Иняптукское расположено в приводораздельной части на северо-восточной оконечности Довыренского массива. Длина озера 800 м, ширина 400 м, берега сложены сланцами. С запада в озеро впадают два ручья с небольшим дебитом. В северо-восточной части из озера вытекает ручей. Образование озера связано с тектоническими подвижками по разлому, разделяющему Довыренский массив и Ондокскую впадину. Разлом представляет собой взброс, в рельефе он выражается уступами в 2-3 м и резким перепадом высот на 150-200 м. Озеро образовалось на пересечении этого разлома с разрывным нарушением северо-западного направления, по которому заложена долина р. Олокит в верхнем течении.

Озеро Баир расположено в долине р. Холодной, но отделено от нее хребтиком высотой 200 м. Озеро имеет ледниково-тектоническое происхождение, сложено неотсортированным окатанным материалом. Расположено в пределах развития Тыйского разлома, оно вытянуто в направлении простирания разлома. В западной его части в понижении рельефа сформировано болото.

Озеро Аэлита расположено в долине р. Холодной. Его образование может быть связано с Холоднинским или Авкитским разломами, так

как вытянуто, так же как и они, в северо-восточном направлении. Максимальная ширина озера 500 м, длина 1000 м. Вблизи берега фиксируются окатанные глыбы горных пород, берег заболоченный, мощность торфа достигает 0,5 м и более, имеются бугры мерзлотного пучения. Дно озера заилено. Это озеро имеет, вероятно, ледниково-тектоническое происхождение.

Озеро Метеоритное расположено в 1170 м от южной оконечности озера Аэлита. Длина озера 70 м, ширина 30 м, глубина 0,5 м. Площадь озера меняется по сезонам года, озерная котловина имеет размеры 150 х 100 м. Дно озера сложено обломками сланцев. В озерной котловине имеются мерзлотные медальоны глинистых отложений с окатанной галькой. Питание озера, вероятно, происходит за счет атмосферных осадков, таяния снега и разгрузкой трещинно-жильных вод. Водоупором служит многолетняя мерзлота.

## 5. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Все обследованные водные объекты имеют очень малую минерализацию воды. В озерах общая минерализация составляет 20-110 мг/л, в реках – 66-126 мг/л. В анионном составе преобладает гидрокарбонат, в катионном – кальций. Общая минерализация в обследованных водопунктах сопоставима с минерализацией в озере Байкал, которая в среднем составляет 96 мг/л. Что нельзя сказать о содержании микроэлементов (табл.1, 2).

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в озерах, мкг/л

| | Авкит-ское | Иня-птукское | Баир | Аэлита | Метео-ритное | Байкал |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 31 | 11 | 10 | 630 | 63 | 3.87 |
| Fe | 24 | 17 | 43 | 1220 | 7 | 110 |
| V | 0.036 | 0.063 | 0.056 | 1.59 | 0.005 | 0.43 |
| Cr | 1.33 | 0.49 | 0.127 | 11.5 | 0.047 | 2.43 |
| Co | 0.013 | 0.014 | 0.021 | 0.68 | 0.34 | 0.18 |
| Ni | 0.88 | 0.95 | 0.62 | 1.58 | 0.46 | 0.84 |
| Cu | 14.7 | 0.87 | 0.87 | 3.92 | 0.85 | 1.43 |
| Zn | 3.2 | 0.98 | 25.5 | 20.4 | 38.0 | 3.85 |
| Mo | 0.047 | 0.13 | 0.14 | 0.07 | 0.003 | 1.69 |
| Cd | 0.012 | 0.005 | 0.011 | 0.07 | 0.12 | 0.01 |
| W | 0.006 | 0.009 | 0.006 | 0.014 | 0.003 | 0.07 |
| Pb | 0.06 | 0.04 | 0.11 | 1.5 | 0.84 | 0.03 |

И в реках и озерах отмечаются высокие содержания алюминия, железа, цинка, меди и др. В реке Холодной установлены значительные колебания цинка при опробовании ее в нескольких местах от истока до устья [1] . В озерах расположенных вблизи долины этой реки (Аэлита, Баир, Метеоритное) выявлены высокие содержания алюминия, железа, цинка.

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в реках, мкг/л

| | Холод-ная | Тыя | Олокит | Авкит-ский | Пьяный ключ | Гасан-Дякит |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 22.8 | 11.7 | 11 | 24 | 279.8 | 267.9 |
| Fe | 47.9 | 64.6 | 1 | 41 | 84.2 | 218.7 |
| V | 0.17 | 0.03 | 0.011 | 0.080 | 0.27 | 0,14 |
| Cr | 0.79 | 0.35 | 3.64 | 1.27 | 3,12 | 4,91 |
| Co | 0.20 | 0.13 | 0.0114 | 0.030 | 6,82 | 2,11 |
| Ni | 1.47 | 1.08 | 0.22 | 0.89 | 43,9 | 19,15 |
| Cu | 3.72 | 1.63 | 2.08 | 1.63 | 79,1 | 29,24 |
| Zn | 97.1 | 38.4 | 5.52 | 5.80 | 281,1 | 275,9 |
| Mo | 0.59 | 0.28 | 0.12 | 0.09 | 0,36 | 0,40 |
| Cd | 0.16 | 0.04 | 0.006 | 0.016 | 4,73 | 0,87 |
| W | 0.03 | 0.02 | 0.0065 | 0.0069 | 0,05 | 0,06 |
| Pb | 0.44 | 0.33 | 0.034 | 0.09 | 3,91 | 5,17 |

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На миграцию микроэлементов в реках озерах определяющее влияние оказывают открытые разрывные нарушения северо-восточного простирания, по которым происходит разгрузка подземных вод. Это иллюстрируется распределением концентраций редкоземельных элементов (рис. 2).

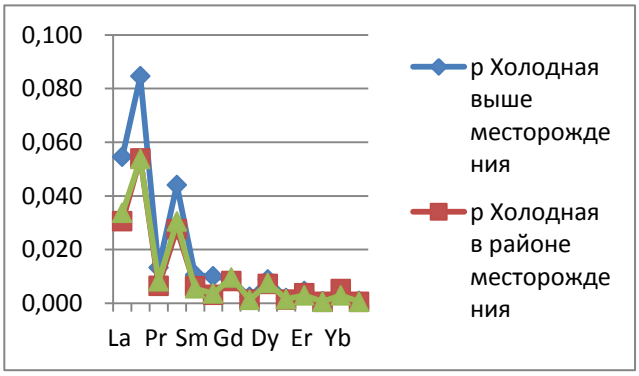



Рис. 2. Распределение содержаний лантаноидов в реке Холодная от верховья до устья.

В реке Холодной наблюдаются более высокие их концентрации выше по течению от расположения месторождения и где на берегу располагаются отвалы горных пород из штолен и происходит разгрузка рудничных вод. Рост концентрации наблюдается в месте, где от Холоднинского глубинного разлома, по которому заложено русло одноименной реки, отходит оперяющий его Авкитский разлом. Вероятно по этому разлому в реку привносятся рудные компоненты, включая редкоземельные элементы.

Разломы оказывают влияние и на формирование химического состава озер Аэлита, Метеоритное, Авкитское. Наиболее ярко это проявлено в озере Аэлита. Это озеро находится на пересечении Центрального разлома, проходящего через месторождение с локальным разломом северо-западного простирания. Нами сравнены концентрации редких земель измеренные нами в рудничных водах, изливающихся из штольни №1 и с водой в этом озере. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

Рис. 3. Распределение содержания лантаноидов в рудничных водах штольни 1, нормированное по содержаниям в озере Байкал.

Рис. 4. Распределение содержания лантаноидов в озере Аэлита, нормированное по содержаниям в озере Байкал.

Конфигурация распределения лантаноидов в этих водных объектах практически идентичная, хотя концентрация элементов отличается более чем в 15 раз. Это позволяет нам утверждать, что микроэлементный состав этого озера формируется под воздействием рудной минерализации месторождения.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водные объекты, расположенные в бассейне реки Холодная, испытывают воздействие Холоднинского месторождения. Это воздействие осуществляется не только в результате протекания техногенных процессов, связанных с проведением разведочных работ, но и с природными процессами взаимодействия подземных и поверхностных вод формирующих ресурсы на этой территории. В некоторых озерах, заключенная в них вода приобрела уникальный геохимический облик.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО проект № 0340-2016-0006.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропова И.Г., Плюснин А.М., Ханхасаева С.Ц. Технологические решения для минимизации антропогенного влияния штольневых и рудничных вод Холоднинского месторождения на водные экосистемы. Научное обозрение. – 2015. – № 20. – С. 58-61.

2.Булгатов А.Н., Булнаев К.Б., Очиров Ц.О. Тектонические разломы Забайкалья. – Новосибирск: Наука, 1978. – 112 с.

3. Геология и сейсмичность зоны БАМ. Сейсмология и сейсмическое районирование / Солоненко В.П., Николаев В.В., Семенов Р.М. и др. – Новосибирск: Наука, 1985. – 192 с.

## HYDROGEOCHEMISTRY OF SURFACE AND UNDERGROUND WATERS OF THE RIVER BASIN HOLODNAYA

**Peryazeva E.G., Plyusnin A.M.**
*Federal state budgetary institution of science Siberian branch Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, E-mail: plyusnin@ginst.ru*

ABSTRACT: The paper deals with hydrochemical features of water bodies of the Kholodnaya river basin. It is shown that geological and tectonic conditions in this area have a great influence on the formation of surface water resources and chemical composition. Microelement composition of lake water is largely determined by unloading of fractured-vein water forming chemical composition within the field.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-157-160

# ОСОБЕННОСТИ ВОД И ГОРНЫХ ПОРОД В ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

**Романов А.М.**
*Республиканское государственное предприятие «Институт геофизических исследований», г. Курчатов, Республика Казахстан, E-mail: ramix06@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Термодинамические представления взаимодействия фаз геосферы дополнены электрофизическими параметрами - динамическим, структурным и вещественным. Особенности этих параметров представляют процесс взаимодействия фаз, в частности – горных пород и вод. Сформулировано обобщенное математическое представление процесса взаимодействия горных пород и вод на основе суммирования потенциала Гендерсона и энергии электрического взаимодействия ионов. Это представление отвечает реальным условиям литосферы, а также техносферы, биосферы и атмосферы.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Моделирование гидрогеохимических и рудообразующих процессов относится к способу представления взаимодействия горных пород и вод. Оно включает теоретическое, экспериментальное и натурное исследования. В настоящей работе устанавливаются особенности вод и горных пород гидродинамических структур.

В литосфере воды подвижны относительно твердой фазы. Потоки вод преимущественно линейные. Водопроводящие каналы в горных породах, по которым движутся потоки также имеют преимущественно линейную форму. Геологический объект – массив горных пород, вмещающий водопроводящие каналы с потоками вод, – определяется как гидродинамическая структура. Именно в этих структурах и происходит обмен веществ между твердой и жидкой фазами горных пород.

## 2. ОБЪЕКТЫ

Обычно межфазный обмен определяется геохимическими, структурными и физическими факторами. Краткая характеристика факторов:

1. Геохимические – переход веществ, вызванный различием концентраций веществ в жидкой и твердой фазах, барьерным осаждением веществ за счет различия редокс-потенциала вод и горных пород (окислительно-восстановительные реакции растворов при контакте с минералами, в том числе и с органическим веществом), сорбционными процессами на минералах твердой фазы. Следует заметить, что:

– геохимические представления базируются на положениях химической термодинамики, для которых обязательным условием является закрытость объема, в котором идут химические реакции. Необходимо учесть, что геологические среды являются открытыми системами. Это снижает уровень доверия к термодинамическим, а следовательно, и к геохимическим моделям взаимодействия горных пород и вод [1];

– отложение веществ на сульфидах (восстановителях) происходит не всегда и, зачастую, является результатом последовательного во времени отложения веществ в одних и тех же участках [2];

– органическое вещество в горных поро-дах занимает существенно большие участки по сравнению с отлагаемыми рудными компонентами. Корреляция между ними отсутствует;

– при дроблении происходит увеличение сорбирующей поверхности горных пород. Но зависимость отложения веществ от изменения площади сорбции существенно отличается от линейной. Это указывает на значимое влияние других факторов [3].

2. Структурные – переход веществ, вызванный изменением поперечного сечения потоков вод, например, на расширениях каналов потоков в зонах пересечения разломов, в флексурах и т.п. Без дополнительных факторов данный пункт не согласуется с известным экспериментальным фактом – прохождение химических реакций не зависит от формы сосуда, в котором они происходят;

3. Физические – переход веществ из жидкой в твердую фазу, и наоборот – при изменении температуры и/или давления растворов. Заметим, что предположение об отложении веществ за счет уменьшения растворимости веществ из-за уменьшения температуры и давления не согласуется с тем,

что воды в потоках гидродинамических структур обычно далеки от насыщения.

Согласно характеристикам этих факторов устанавливается наличие существенной неоднозначности представлений, основанных на химической термодинамике. Для уменьшения неоднозначности предложена модификация вышеуказанных факторов, использующая расширенную физико-геологическую базу.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определяющими являются три модифицированных фактора: динамический – скорость движения вод относительно горных пород; структурный - изменение поперечного сечения потока вод гидродинамических систем и вещественный - соотношения удельных электрических сопротивлений твердой и жидкой фаз горных пород. Эти параметры определяют взаимодействие горных пород и вод только через посредство электрического поля [4].

Установлено наличие особенностей поведения веществ в растворе, не укладывающихся в обычные представления:

– общеизвестно и объяснимо движение веществ в растворе под действием электрического поля по кратчайшему пути к катоду, но как объяснить движение веществ по максимально длинному пути между электродами? И это при отсутствии движения веществ по другим путям, промежуточным по длине [1];

– широко известное, но некорректно объясненное увеличение pH раствора возле катода и уменьшение pH возле анода при отсутствии кислот и щелочей в приэлектродных зонах;

– появление линейных образований, в пределах которых происходит движение веществ от анода к катоду [1];

– значимое различие температуры раствора в анодной и катодной зонах [5];

– уменьшение удельного электрического сопротивления раствора при длительном наложении постоянного электрического поля [1].

Эти особенности относятся к пространственным образованиям, отличающимся от хаоса, - структурам [1]. Они отмечаются не только в жидкой, но и в твердой фазе. Пример: рудные зоны Северо-Казахстанской урановорудной провинции сформированы в результате гидротермальной деятельности. При этом по зонам разломов интенсивно двигались водные потоки. Движение вод сопровождалось проявлением электрического поля. Электрическое поле накладывалось на геологическую среду и воздействовало на химические элементы вод и минералов, слагающих эту среду. Обращено особое внимание на кварц-серицитовые оторочки включений сульфидов, соответствующие линейным образованиям электролизной ячейки, отвечающие картине электрического поля. Оторочки характеризуются наличием параллельной шестоватости. Эта параллельность сохраняется для всего шлифа (рис. 1).

Рис. 1. Кварц-серицитовые оторочки с параллельно ориентированной шестоватостью на сульфидных включениях. Шлиф.

Они отмечаются только в рудовмещающих структурах урановых месторождений. На удалении 100-200 м от рудных зон кварц-серицитовые оторочки на сульфидных включениях не отмечаются [1].

К ионопроводящим относится также газовая среда – атмосфера. В ней проявлено глобальное электрическое поле высокой напряженности. На участках аномально высокой напряженности проявлен физический эффект – полярное сияние, природа которого аналогична тлеющему разряду. Он представлен сериями линейно вытянутых образований (рис. 2). Т.е. под действием электрического поля формируется геоэлектрическая структура атмосферы.

Непротиворечивое объяснение указанных особенностей (а также ряда других, являющихся вариантами указанных особенностей) выполнено на основе:

– строгого соблюдения закона электронейтральности [6];

– учета энтропийных процессов, структурирующих ионопроводящие среды под действием электрического поля [6].

*Структурные, вещественные и динамические факторы, влияющие на процессы взаимодействия веществ в геосфере, взаимосвязаны*. Только их совместное использование позволяет непротиворечиво определить процесс ионного обмена между твердой и жидкой фазами гидродинамической структуры. Особо подчеркивается обоснованность применения указанного представления для открытой системы – геологической среды [6].

Рис. 2. Линейные образования антарктического сияния (Википедия).

Структурный и динамический факторы не определяются на базе представлений химической термодинамики. В то же время электрофизические параметры (потенциал и напряженность электрических полей ионов) характеризуются высокой корреляционной связью с энтропией [6]. А, как известно, одной из определяющих характеристик энтропии является уменьшение ее уровня по мере увеличения структурированности вещества.

Приведенные выше примеры демонстрируют проявление сходных электрофизических особенностей – специфического структурирования газовой, жидкой и твердой фаз геосферы от микро- до мегауровня.

Математическое выражение направленности и энергетической обеспеченности процессов взаимодействия твердой и жидкой фаз литосферы выражается формулой:

$$W_{расс} + W_{конц} = \Delta W \qquad (1)$$

где $W_{расс}$ – энергия рассеивания химических элементов в пространстве, она характеризуется только отрицательными значениями, $W_{конц}$ – энергия воздействия потока вод на химические компоненты среды, может иметь и положительные и отрицательные значения, $\Delta W$ – общая энергия взаимодействия горных пород и вод.

Миграция вещества, приводящая к пространственному выравниванию концентраций элементов в геологических средах, отвечает процессу диффузии. Энергетическим выражением этого процесса является диффузионный потенциал ($U_г$) по Гендерсону [1]:

$$U_{Г} = -\frac{RT}{F} * \frac{\sum \frac{\lambda_i * (C_i^{тф} - C_i^{жф})}{n_i}}{\sum \lambda_i * (C_i^{тф} - C_i^{жф})} \ln \frac{\sum \lambda_i c_i^{тф}}{\lambda_i C_i^{тф}}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея, $C_i$’ – концентрация i-го иона в жидкой среде, $C_i^{тф}$ – концентрация i-го иона в твердой среде, $\lambda_i$ – подвижность i-го иона, $n_i$ – валентность i-го иона.

Данный потенциал соответствует энергии рассеивания ($W_{расс}$).

Энергия воздействия потока вод на химические компоненты среды по направлению X определяется в соответствии с представлениями о физическом воздействии потоков вод на горные породы через посредство потенциалов фильтрации, с учетом поправки за различие удельных электрических сопротивлений твердой и жидкой фаз [1]:

$$W_{конц} = \int (\frac{\rho_{тф}}{\rho_{жф}})^{0,603} * (v * 6\pi r - \frac{\mu}{q}) dX$$

где $\rho_{тф}$ – удельное электрическое сопротивление твердой фазы (горных пород); $\rho_{жф}$ - удельное электрическое сопротивление жидкой фазы (подземных вод); r – радиус иона; q – заряд иона; $\mu$ – вязкость жидкой фазы.

Эта формула включает вещественный, динамический и, опосредованно, структурный факторы. Согласно приведенным формулам общее выражение энергии взаимодействия горных пород и вод приобретает вид:

$$\Delta W = -\frac{RT}{F} * \frac{\sum \frac{\lambda_i * (C_i^{тф} - C_i^{жф})}{n_i}}{\sum \lambda_i * (C_i^{тф} - C_i^{жф})} \ln \frac{\sum \lambda_i c_i^{тф}}{\lambda_i C_i^{тф}} \pm \int (\frac{\rho_{тф}}{\rho_{жф}})^{0,603} * (v * 6\pi r - \frac{\mu}{q}) dX \qquad (2)$$

В случае положительных значений $\Delta W$ преобладают процессы концентрации, а отрицательных – процессы рассеивания.

Обобщенный график распределения энергии представлен на рисунке 3.

Увеличение температуры и разницы концентраций усиливают процесс рассеивания химических элементов в окружающей среде. Также усиливается рассеивание в местах начала потока вод (в этом случае знак второго члена формулы 2 – отрицательный). Процесс концентрации химических элементов, происходящий в зонах разгрузки потока вод, усиливается при возрастании скорости потока вод, вязкости, радиуса пор, а также увеличении отношения $\rho_{тф}$ / $\rho_{жф}$. Для процесса концентрации знак второго члена формулы (2) – положительный.

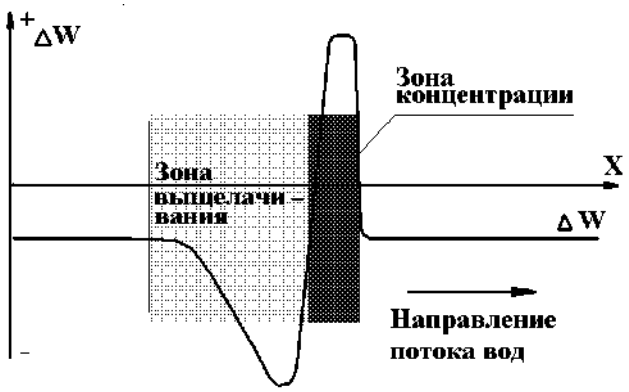



Рис. 3. Обобщенное представление распределения энергии процессов взаимодействия твердой и жидкой фаз по направлению потока вод.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формула (2) по своей сути является объединенным выражением процессов перераспределения веществ в результате взаимодействия горных пород и вод. Она представляет собой сумму термодинамического и электрического потенциалов. Термодинамический потенциал характеризует процессы рассеивания (приводящие к уменьшению энергии системы), а электрический – процессы перераспределения веществ как рассеивания, так и концентрации.

Объединение позволяет корректно применить термодинамические представления к открытым средам геосферы, сняв тем самым основное противоречие и позволив учесть влияние структурного фактора на процессы межфазного перехода веществ в гидродинамических системах.

Проверка [6] доказала соответствие теоретического представления (физико-геологической модели) реальным условиям литосферы, а также техносферы, биосферы и атмосферы. Установлены вещественные и структурные особенности этих сред, которые можно корректно объяснить только на базе приведенного представления. Особенности модели, отвечающие обязательно проявляющимся свойствам сред, применимы в качестве физико-геологических предпосылок постановки геофизических методов для выявления и локализации местоположения гидродинамических структур, перераспределяющих вещества геосферы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романов А.М. Взаимодействие вод с горными породами / Алматы: ИВТ НАК «Казатомпром», 2003. - 247 с. – ISBN 9965-13-902-4

2. Романов А.М., М.А.. Романова. Модификация физико-геологического представления о формировании эпигенетических месторождений урана - Екатеринбург: УИПП, 2012 - 238 с.

3. Романов А.М., Резяпова-Атаханова В.А. Оценка зависимости сорбционной способности пород от крупности фракций / Вестник НЯЦ РК, 2016. – вып.4. – С. 115-118.

4. Романов А.М. Геолого-геофизическое картирование на основе геоэлектрических особенностей взаимодействия горных пород и вод. "Современные проблемы науки и образования"№ 5, 2013.

5. Романов А.М., Марченко И.О., Мельничук М.А. Изменение удельного электрического сопротивления водных растворов под воздействием электрического поля. Вестник НЯЦ РК, 2016 - вып.4. – С. 111-114.

6. Романов А.М. Дополнение термодинамических представлений взаимодействия веществ в геосфере. – Алматы, 2016. – 100 с.

## FEATURES WATER AND ROCKS IN HYDRODYNAMIC STRUCTURES

**Romanov A. M.**

*Republican state enterprise "Institute of geophysical studies", Kurchatov, Republic of Kazakhstan, E-mail: ramix06@mail.ru*

ABSTRACT: Thermodynamic representation of phase interaction of the Geosphere augmented electrical parameters - dynamic, structural, and physical. Features of these parameters represent the process of interaction of phases, in particular-rocks and waters. The generalized mathematical representation of the process of interaction of rocks and waters on the basis of summation of potential of a Genderson and energy of electric interaction of ions is formulated. This representation corresponds to the real conditions of the lithosphere, as well as technosphere, biosphere and atmosphere.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-161-164

# РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ВОДЕ: ЭФФЕКТ ВТОРОЙ ФАЗЫ

**Савенко А.В., Савенко В.С.**
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: Проведены эксперименты по растворению роговой обманки, мусковита, ортоклаза, микроклина, альбита и лабрадорита в дистиллированной воде: 1) по отдельности, 2) в пáрах, 3) в присутствии и в отсутствие аморфного кремнезема. Установлено, что при постоянной общей массе пар минералов состав раствора меняется в первом приближении пропорционально долям минералов в твердой фазе. Присутствие аморфного кремнезема снижает концентрации продуктов растворения минералов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В процессах выветривания и формирования химического состава материкового стока исключительную роль играет растворение алюмосиликатов, составляющих основную массу пород земной коры. В течение нескольких последних десятилетий было выполнено значительное количество фундаментальных исследований, в первую очередь экспериментальных, направленных на выяснение физико-химических механизмов растворения силикатов и алюмосиликатов в водной среде [1-3 и др.]. В соответствии с поставленной задачей изучалось растворение отдельных минералов, хотя в природе горные породы, как правило, представлены различными полиминеральными ассоциациями, а мономинеральные породы не имеют широкого распространения. Исходя из общих соображений, можно предположить, что при взаимодей-ствии с водой полиминеральных образцов процесс растворения не будет аддитивным, и его протекание будет отлично от растворения отдельных минералов. Этот вопрос эксперимен-тально не изучен, поэтому целью настоящей работы стало выяснение степени взаимного влияния разных минералов-алюмосиликатов на процесс их совместного растворения.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В опытах использовали мономинеральные фракции роговой обманки, мусковита, ортоклаза, микроклина, альбита и лабрадорита с размером зерен <0.1 мм, химический состав которых приведен в табл. 1.

Было выполнено две серии экспериментов, проводившихся при комнатной температуре. В первой серии изучали растворение в воде пар минералов (микроклина, лабрадорита и роговой обманки) при постоянной общей массе (20 г/л) и разной доле (0, 25, 50, 75 и 100%) каждого из них. Суспензии ежедневно перемешивали на шейкере по 6–8 ч. в течение 3 мес. до прекращения изменения pH, после чего 4 мес. выдерживали без перемешивания. Затем раствор отфильтровали через мембранный фильтр 0.22 мкм и анализировали.

Во второй серии экспериментов в тех же условиях (3 мес. перемешивания на шейкере и 4 мес. без перемешивания) изучали растворение роговой обманки, мусковита, ортоклаза, микроклина, альбита и лабрадорита при добавлении и в отсутствие аморфного кремнезема (химический реактив марки х.ч., массовая доля воды 14.51%).

Таблица 1. Химический состав минералов, использовавшихся в экспериментах (масс. %)

| Компонент | Роговая обманка | Мусковит | Ортоклаз | Микроклин | Альбит | Лабрадорит |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 37.63 | 58.26 | 59.48 | 68.11 | 67.93 | 51.61 |
| $TiO_2$ | 1.87 | 0.69 | 0.04 | <0.01 | <0.01 | 1.23 |
| $Al_2O_3$ | 13.86 | 17.39 | 20.23 | 16.55 | 18.97 | 23.32 |
| $Fe_2O_3$ | 19.57 | 6.01 | 0.59 | 0.12 | 0.22 | 5.85 |
| MnO | 0.16 | 0.03 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.06 |
| MgO | 11.93 | 1.91 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 1.36 |
| CaO | 10.68 | 0.73 | 0.19 | 0.26 | 0.06 | 9.59 |
| $Na_2O$ | 2.12 | 0.18 | 4.34 | 2.86 | 11.28 | 4.26 |
| $K_2O$ | 0.36 | 7.42 | 12.09 | 10.66 | 0.24 | 0.84 |
| $P_2O_5$ | 0.02 | 0.15 | 0.17 | 0.05 | <0.01 | 0.29 |
| п.п.п. | 1.34 | 7.18 | 3.00 | 0.49 | 0.34 | 0.96 |
| Сумма | 99.54 | 99.95 | 100.18 | 99.11 | 99.05 | 99.37 |

Таблица 2. Совместное растворение пар породообразующих алюмосиликатов в дистиллированной воде

| Образец | *m*, г/л | | | pH | Концентрации в растворе, мг/л | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | микроклин | лабрадорит | роговая обманка | | Na | K | Mg | Ca | Cl | $SO_4$ | $HCO_3$ | Si |
| Дистиллированная вода | – | – | – | – | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.16 | <0.01 | <0.01 | 0.61 | <0.01 |
| 1 М-Л | 20 | – | – | 8.08 | 3.27 | 13.00 | 0.14 | 0.65 | 0.54 | 0.89 | 30.5 | 5.83 |
| 2 М-Л | 15 | 5 | – | 8.11 | 2.87 | 10.12 | 3.61 | 8.15 | 0.40 | 1.59 | 62.2 | 4.68 |
| 3 М-Л | 10 | 10 | – | 8.16 | 2.59 | 7.24 | 5.58 | 13.20 | 0.36 | 2.26 | 79.3 | 4.35 |
| 4 М-Л | 5 | 15 | – | 8.21 | 2.50 | 4.72 | 7.03 | 16.63 | 0.35 | 2.87 | 89.1 | 4.22 |
| 5 М-Л | – | 20 | – | 8.27 | 2.45 | 2.35 | 7.96 | 18.64 | 0.34 | 3.53 | 94.6 | 4.12 |
| **σ*** | | | | ***0.01*** | ***0.16*** | ***0.26*** | ***1.07*** | ***2.36*** | ***0.06*** | ***0.03*** | ***11.3*** | ***0.45*** |
| 1 М-Р | 20 | – | – | 8.08 | 3.27 | 13.00 | 0.14 | 0.65 | 0.54 | 0.89 | 30.5 | 5.82 |
| 2 М-Р | 15 | – | 5 | 8.09 | 2.86 | 10.96 | 1.24 | 2.24 | 0.62 | 4.36 | 31.1 | 5.79 |
| 3 М-Р | 10 | – | 10 | 8.11 | 2.53 | 8.50 | 2.69 | 4.20 | 0.72 | 7.80 | 33.6 | 5.52 |
| 4 М-Р | 5 | – | 15 | 8.13 | 2.21 | 4.96 | 3.98 | 6.20 | 0.79 | 10.81 | 36.6 | 4.99 |
| 5 М-Р | – | – | 20 | 8.16 | 1.89 | 1.10 | 5.69 | 8.58 | 0.87 | 13.59 | 43.9 | 4.17 |
| **σ*** | | | | ***0.01*** | ***0.04*** | ***0.87*** | ***0.22*** | ***0.31*** | ***0.01*** | ***0.33*** | ***2.7*** | ***0.34*** |
| 1 Л-Р | – | 20 | – | 8.27 | 2.45 | 2.35 | 7.96 | 18.64 | 0.34 | 3.53 | 94.6 | 4.00 |
| 2 Л-Р | – | 15 | 5 | 8.25 | 2.16 | 2.00 | 7.60 | 17.88 | 0.47 | 7.09 | 89.1 | 4.01 |
| 3 Л-Р | – | 10 | 10 | 8.23 | 1.99 | 1.66 | 7.02 | 15.71 | 0.60 | 9.71 | 78.1 | 4.04 |
| 4 Л-Р | – | 5 | 15 | 8.20 | 1.93 | 1.35 | 6.52 | 12.89 | 0.73 | 11.69 | 64.1 | 4.08 |
| 5 Л-Р | – | – | 20 | 8.16 | 1.89 | 1.10 | 5.69 | 8.58 | 0.87 | 13.59 | 43.9 | 4.15 |
| **σ*** | | | | ***0.01*** | ***0.12*** | ***0.05*** | ***0.17*** | ***1.46*** | ***0.01*** | ***0.75*** | ***6.1*** | ***0.02*** |

* Стандартное отклонение от расчетных значений $C_i$ по уравнению (1).

Таблица 3. Влияние аморфного кремнезема на растворение породообразующих алюмосиликатов в дистиллированной воде

| Образец | *m*, г/л | | pH | Концентрации в растворе, мг/л | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | минерал-алюмосиликат | аморфный кремнезем | | Na | K | Mg | Ca | Cl | $SO_4$ | $HCO_3$ | Si |
| Роговая обманка | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 1.14 | 0.60 | 0.38 | 2.11 | 0.58 | 2.34 | 7.44 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 8.17 | 1.85 | 1.04 | 5.80 | 8.91 | 0.91 | 12.3 | 43.9 | 4.23 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 7.95 | 1.85 | 0.94 | 3.34 | 5.50 | 0.89 | 11.8 | 24.4 | 45.0 |
| Мусковит | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 2.38 | 3.23 | 0.43 | 2.01 | 2.02 | 1.77 | 12.4 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 8.10 | 2.47 | 4.38 | 1.39 | 7.20 | 2.10 | 2.06 | 37.8 | 2.24 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 7.74 | 2.42 | 3.55 | 0.95 | 5.13 | 2.07 | 2.06 | 27.5 | 44.8 |
| Ортоклаз | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 3.50 | 0.72 | 0.03 | 0.24 | 0.23 | 0.32 | 9.98 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 8.17 | 11.9 | 4.15 | 0.04 | 0.27 | 0.31 | 0.48 | 37.2 | 5.46 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 7.68 | 7.28 | 2.23 | 0.03 | 0.24 | 0.30 | 0.47 | 23.2 | 37.2 |
| Микроклин | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 1.02 | 4.00 | 0.02 | 0.31 | 0.38 | 0.48 | 8.98 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 7.79 | 3.35 | 12.1 | 0.09 | 0.61 | 0.94 | 1.02 | 27.5 | 5.71 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 7.68 | 3.18 | 10.6 | 0.03 | 0.32 | 0.73 | 0.90 | 22.6 | 45.7 |
| Альбит | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 2.63 | 0.12 | 0.03 | 0.26 | 0.31 | 0.87 | 5.78 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 8.08 | 10.5 | 0.13 | 0.04 | 0.32 | 1.05 | 1.04 | 26.8 | 6.16 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 7.79 | 7.15 | 0.12 | 0.04 | 0.30 | 0.61 | 0.99 | 17.7 | 44.9 |
| Лабрадорит | | | | | | | | | | | |
| $[AlSi]_{УВРС}$* | 20 | – | – | 1.04 | 0.44 | 0.76 | 2.54 | 0.26 | 0.88 | 12.3 | <0.30 |
| [AlSi] | 20 | – | 8.43 | 2.37 | 2.10 | 7.18 | 17.4 | 1.04 | 3.32 | 92.7 | 4.08 |
| [AlSi]+ $SiO_2$ | 20 | 4 | 8.30 | 2.37 | 2.09 | 7.01 | 14.8 | 0.90 | 3.19 | 82.4 | 45.0 |

* Содержание условно “водорастворимых” солей.

В этой серии в образцах минералов также определяли содержание условно “водорастворимых” солей, которые извлекали путем интенсивного взбалтывания 1 г образца с 20 мл дистиллированной воды в течение 1 мин., последующего 4-минутного отстаивания и фильтрации через мембранный фильтр 0.22 мкм.

Определения концентраций компонентов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, Cl, $SO_4$) в фильтрате проводили методом капиллярного электрофореза, величины общей щелочности ($\approx HCO_3$) – объемным ацидиметрическим методом, содержания кремния – колориметрическим методом.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и 3. В опытах с пáрами минералов величина pH, концентрации ионов основного солевого состава и растворенного кремния располагаются между значениями в суспензиях отдельных минералов (конечные члены ряда) и в первом приближении пропорциональны массовым долям ($X$) минералов $A$ и $B$ в смесях. Состав раствора будет аддитивно зависеть от масс разных минералов при наличии линейных зависимостей между концентрациями элементов $i$ в растворе $C_i$ и массовыми долями минералов в твердой фазе $X_A$ и $X_B$:

$$C_i = X_A C_{i(A)} + X_B C_{i(B)} = \\ = X_A C_{i(A)} + (1 - X_A) C_{i(B)}, \quad (1)$$

где $C_{i(A)}$ и $C_{i(B)}$ – концентрации $i$ в растворах с чистыми фазами $A$ и $B$. Данные табл. 2 указывают на приближенное соответствие полученных результатов (1). Отсюда следует, что состав вод, образующихся в результате растворения алюмосиликатов горных пород, аддитивно зависит от массовых долей минералов в породах.

Опыты по растворению породообразующих алюмосиликатов в присутствии и в отсутствие аморфного кремнезема имели целью установить влияние на состав водной среды не удаляемых из системы нерастворимых продуктов реакции растворения. Например, при выветривании происходит инконгруэнт-ное растворение альбита с образованием каолинита и кремнезема:

$$2NaAlSi_3O_8 + 3H_2O + 2CO_2 = \\ = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2Na^+ + 2HCO_3^-.$$

Бикарбонат натрия хорошо растворим и удаляется с инфильтрационными водами. Кремнезем растворим в значительно меньшей степени, но в то же время он не относится к труднорастворимым соединениям и при интенсивном промывном режиме может быть практически полностью удален, т.е. в одних случаях остается в системе, в других – не сохраняется. Проведенные эксперименты показали (табл. 3), что в присутствии кремнезема содержание растворенных компонентов для всех изученных минералов несколько ниже такового в опытах без кремнезема. Это свидетельствует, что остающиеся в системе твердые продукты растворения алюмосиликатов в большей или меньшей степени тормозят дальнейшее протекание реакции. В случае с кремнеземом этот фактор не имеет критического значения.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что состав вод, образующихся при растворении алюмосиликатов горных пород, аддитивно зависит от массовых долей минералов, слагающих породы. Присутствие аморфного кремнезема в системе снижает концентрацию продуктов растворения минералов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова Г.Н. О выщелачивании алюмосиликатных изверженных горных пород // Гидрохимические материалы. 1966. – Т. 42. – С. 231-36.

2. Colman S.M., Dethier D.P. (Eds.) Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals. Orlando: Acad. Press, 1986. – 603 p.

3. Keller W.D., Balgord W.D., Reesman A.L. Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks. Part I // J. Sediment. Petrol. 1963. V. 33. № 1. – P. 191-204.

## DISSOLUTION OF ALUMINOSILICATES IN WATER: EFFECT OF THE SECOND PHASE

**Savenko A.V., Savenko V.S.**
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

ABSTRACT: Experiments on the dissolution of hornblende, muscovite, orthoclase, microcline, albite, and labradorite in distilled water were carried out: 1) separately, 2) in the pairs, 3) in the presence and absence of amorphous silica. It was found that at the constant total mass of mineral pairs, the solution composition varies at a first approximation in proportion to the parts of minerals in the solid phase. Presence of the amorphous silica decreases the concentrations of mineral dissolution products.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-165-169

# МОБИЛИЗАЦИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ

**Савенко А.В.[1], Савенко В.С.[1], Дубинин А.В.[2]**
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*
[2]*Институт океанологии имени П.П. Ширшова Российский академии наук, Москва, Россия, E-mail: dubinin@ocean.ru*

АННОТАЦИЯ: Проведены эксперименты по изучению выщелачивания компонентов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, Cl, $SO_4$, $HCO_3$) и микроэлементов (F, Si, $P_{мин}$, Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Th, U) из четырех типов изверженных пород разной кислотности (меймечит, андезитобазальт, альбитизированный риодацит, щелочной агпаитовый гранит) дистиллированной водой. Показано, что после двухмесячного взаимодействия концентрации растворенных форм большинства макро- и микроэлементов приближаются к их содержанию в речных водах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Первичным источником растворенных форм химических элементов в поверхностных и подземных водах суши являются горные породы, среди которых особое значение имеют магматические и метаморфические породы, сформировавшиеся в условиях высоких температур и давлений и вследствие этого находящиеся в условиях зоны гипергенеза в неравновесном состоянии. Главные минералы магматических и метаморфических пород – силикаты и алюмосиликаты – при взаимодействии с водой растворяются инконгруэнтно, что сопровождается перераспределением химических элементов между твердыми и жидкими фазами и приводит к глобальному фракционированию вещества при выветривании. В природе результирующий эффект фракционирования макро- и микроэлементов определяется совокупным действием многих факторов, что затрудняет выяснение роли каждого из них в отдельности по данным натурных наблюдений. Перспективным способом решения поставленной задачи служат методы экспериментального моделирования, позволяющие исключить действие других факторов.

В литературе имеется большое количество работ по экспериментальному моделированию выщелачивания основных петрогенных и биогенных элементов из различных минералов и горных пород, включая изучение физико-химических механизмов процесса растворения. Наряду с этим, почти не изученным осталось поведение микроэлементов, по которым есть лишь отрывочные сведения [6]. Цель настоящей работы заключалась в получении количественных характеристик перехода в растворенное состояние макрокомпонентов и микроэлементов из различных типов магматических пород.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали 4 стандартных образца изверженных горных пород: меймечит, андезитобазальт, альбитизированный риодацит и щелочной агпаитовый гранит со средневзвешенным размером частиц 20±3 мкм и известным химическим составом [3, 4]. Разные навески (0.3, 0.7, 1.5 и 3.0 г) каждого из образцов пород помещали в тщательно вымытые полипропиленовые емкости и заливали 150 мл бидистиллированной воды, равновесной с атмосферным воздухом. Таким образом, соотношение твердых фаз и раствора ($m$) составило 2.0, 4.7, 10 и 20 г/л. В течение 2 мес. суспензии непрерывно перемешивали по 6–8 ч. в сутки до прекращения изменения pH. Затем 2 недели опыты выдерживали без перемешивания, после чего раствор отфильтро-вывали через мембранный фильтр 0.22 мкм.

В фильтрате определяли величину pH и концентрацию фторидов потенциометрическими методами, содержание компонентов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, Cl, $SO_4$) методом капиллярного электрофореза, величину общей щелочности ($\approx HCO_3$) объемным ацидиметрическим методом, концентрации фосфора ($P_{мин}$) и кремния колориметрическими методами и остальных микроэлементов методом ICP-MS.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты (табл. 1) в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными [6] по изучению выщелачивания микроэлементов водой из магматических и метаморфических пород (зеленый сланец, гнейс, гранит, габбро), а также из кварцита и известняка.

Таблица 1. Выщелачивание макро- и микроэлементов из горных пород водой, мкг/л (породы: мкг/г; Na, K, Mg, Ca, Fe, Si – масс. %)

| Образец | *m*, г/л | pH | Na | K | Mg | Ca | Cl | $SO_4$ | $HCO_3$ | F | Si | $P_{мин}$ | Li | Rb | Cs | Be | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Меймечит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | – | – | **0.13** | **0.087** | **18.09** | **3.22** | – | **1500** | – | **300** | **18.3** | **437** | **9** | **12** | **2** | **0.6** | **35** | **40** |
| 1 ДВМ | 2.0 | 7.97 | 90 | 500 | 6010 | 920 | 120 | 1380 | 31500 | 40 | 2290 | 0.70 | 0.16 | 7.7 | 0.18 | 0.003 | 8.9 | 2.9 |
| 2 ДВМ | 4.7 | 8.22 | 200 | 940 | 11200 | 1500 | 130 | 2590 | 56900 | 50 | 3330 | 1.09 | 0.30 | 14.0 | 0.23 | 0.004 | 16.9 | 4.6 |
| 3 ДВМ | 10.0 | 8.37 | 410 | 1700 | 15300 | 2380 | 150 | 3870 | 77300 | 80 | 3630 | 1.24 | 0.45 | 20.0 | 0.27 | 0.005 | 29.9 | 6.1 |
| 4 ДВМ | 20.0 | 8.53 | 780 | 2950 | 18400 | 3790 | 160 | 5130 | 95600 | 110 | 3670 | 1.30 | 0.60 | 25.9 | 0.28 | 0.006 | 48.8 | 7.4 |
| Андезитобазальт | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | – | – | **2.73** | **1.74** | **2.44** | **4.68** | – | **180** | – | **400** | **26.6** | **1620** | **10** | **37** | **2** | **1.3** | **420** | **600** |
| 1 ДВБ | 2.0 | 7.34 | 620 | 170 | 550 | 190 | 80 | 190 | 4580 | 60 | 670 | 0.16 | 0.60 | 0.34 | 0.011 | 0.003 | 2.0 | 0.3 |
| 2 ДВБ | 4.7 | 7.51 | 1120 | 290 | 680 | 440 | 110 | 310 | 7830 | 80 | 1310 | 0.47 | 1.35 | 0.51 | 0.018 | 0.006 | 3.2 | 0.5 |
| 3 ДВБ | 10.0 | 7.69 | 1950 | 400 | 810 | 860 | 140 | 420 | 12200 | 100 | 2320 | 1.24 | 2.50 | 0.61 | 0.023 | 0.008 | 4.5 | 0.9 |
| 4 ДВБ | 20.0 | 7.80 | 3600 | 420 | 880 | 1440 | 170 | 540 | 18800 | 130 | 3430 | 15.8 | 4.60 | 0.67 | 0.025 | 0.010 | 5.7 | 1.4 |
| Альбитизированный риодацит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | – | – | **2.61** | **3.00** | **0.43** | **2.08** | – | **180** | – | **400** | **32.0** | **305** | **40** | **200** | **70** | **3** | **160** | **710** |
| 1 ДВР | 2.0 | 7.25 | 500 | 970 | 260 | 460 | 100 | 50 | 5590 | 200 | 1730 | 0.62 | 0.10 | 7.8 | 0.82 | 0.005 | 3.8 | 1.5 |
| 2 ДВР | 4.7 | 7.45 | 1060 | 1820 | 350 | 850 | 230 | 90 | 9660 | 460 | 3220 | 1.55 | 0.20 | 13.1 | 1.53 | 0.010 | 6.8 | 3.5 |
| 3 ДВР | 10.0 | 7.74 | 1980 | 3160 | 420 | 1180 | 430 | 140 | 15800 | 990 | 5040 | 2.79 | 0.40 | 19.6 | 2.44 | 0.021 | 9.5 | 6.2 |
| 4 ДВР | 20.0 | 7.88 | 3510 | 5250 | 480 | 1410 | 660 | 180 | 23400 | 1300 | 6150 | 3.10 | 0.80 | 26.0 | 3.32 | 0.040 | 10.4 | 9.5 |
| Щелочной агпаитовый гранит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [4] | – | – | **3.15** | **3.86** | **0.062** | **0.23** | – | **(480)** | **(555)** | – | **34.94** | **106** | **52.4** | **140** | **4.5** | **5** | **8** | **90** |
| 1 СГ-3 | 2.0 | 7.31 | 830 | 1020 | 130 | 790 | 200 | 530 | 6100 | 50 | 1200 | 0.62 | 0.48 | 1.6 | 0.020 | 0.010 | 2.2 | 0.5 |
| 2 СГ-3 | 4.7 | 7.50 | 1780 | 1780 | 200 | 1770 | 310 | 1190 | 12200 | 60 | 2360 | 3.10 | 1.04 | 2.9 | 0.039 | 0.020 | 4.3 | 0.8 |
| 3 СГ-3 | 10.0 | 7.81 | 3380 | 3000 | 280 | 3470 | 460 | 2550 | 21900 | 90 | 3910 | 12.1 | 2.21 | 4.9 | 0.039 | 0.040 | 7.5 | 1.2 |
| 4 СГ-3 | 20.0 | 7.99 | 5420 | 4350 | 330 | 5530 | 700 | 4700 | 35600 | 110 | 5020 | 57.4 | 4.50 | 7.6 | 0.039 | 0.060 | 12.2 | 1.6 |
| Данные для сравнения | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Породы* [6] | 5.0 | 8.8 / 10.0 | 36 / 570 | 190 / 2500 | 97 / 800 | 2400 / 6900 | – | 0 / 220 | – | – | – | – | 0.79 / 2.5 | 0.22 / 5.2 | 0.12 / 0.20 | 0.045 / 0.16 | 2.1 / 9.1 | 0.28 / 1.9 |
| Реки [1, 2, 5] | – | – | ***5520*** | ***1720*** | ***2980*** | ***11900*** | ***5920*** | ***8400*** | ***48650*** | ***100*** | ***4060*** | ***28*** | ***1.84*** | ***1.63*** | ***0.011*** | ***0.0089*** | ***60*** | ***23*** |

Окончание таблицы 1

| Образец | Ti | V | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Th | U |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Меймечит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | **4800** | **90** | **1320** | **8.78** | **120** | **1300** | **90** | **85** | **–** | **2** | **5** | **12** | **–** | **–** | **–** | **–** | **–** | **–** |
| 1 ДВМ | 0.16 | 0.05 | 1.10 | 8.65 | 0.022 | 0.36 | 0.35 | 0.30 | 0.002 | 0.05 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.001 | 0.006 | 0.004 | 0.001 | 0.001 |
| 2 ДВМ | 0.28 | 0.08 | 1.88 | 16.2 | 0.040 | 0.60 | 0.60 | 0.53 | 0.005 | 0.08 | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.002 | 0.010 | 0.005 | 0.002 | 0.002 |
| 3 ДВМ | 0.40 | 0.10 | 2.50 | 20.6 | 0.059 | 0.99 | 1.00 | 0.90 | 0.008 | 0.10 | 0.007 | 0.006 | 0.008 | 0.003 | 0.016 | 0.007 | 0.005 | 0.004 |
| 4 ДВМ | 0.56 | 0.13 | 3.00 | 23.5 | 0.080 | 1.50 | 1.50 | 1.40 | 0.010 | 0.11 | 0.009 | 0.007 | 0.010 | 0.004 | 0.021 | 0.008 | 0.008 | 0.006 |
| Андезитобазальт | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | **6650** | **180** | **1160** | **6.01** | **23** | **40** | **70** | **70** | **–** | **9** | **34** | **16** | **40** | **–** | **–** | **–** | **3** | **–** |
| 1 ДВБ | 0.20 | 0.25 | 12.8 | 7.40 | 0.020 | 0.10 | 0.48 | 0.34 | 0.002 | 0.04 | 0.004 | 0.004 | 0.010 | 0.002 | 0.007 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| 2 ДВБ | 0.40 | 0.48 | 18.0 | 16.6 | 0.044 | 0.20 | 0.84 | 0.65 | 0.005 | 0.06 | 0.010 | 0.009 | 0.020 | 0.003 | 0.014 | 0.004 | 0.003 | 0.003 |
| 3 ДВБ | 0.60 | 0.98 | 21.4 | 28.7 | 0.063 | 0.28 | 1.50 | 1.02 | 0.008 | 0.09 | 0.021 | 0.017 | 0.040 | 0.006 | 0.024 | 0.008 | 0.005 | 0.006 |
| 4 ДВБ | 0.78 | 2.01 | 22.3 | 46.6 | 0.070 | 0.30 | 2.70 | 1.30 | 0.010 | 0.12 | 0.035 | 0.028 | 0.060 | 0.010 | 0.042 | 0.015 | 0.010 | 0.011 |
| Альбитизированный риодацит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [3] | **2340** | **30** | **430** | **2.32** | **5** | **6** | **45** | **50** | **–** | **14** | **30** | **40** | **80** | **–** | **–** | **–** | **12** | **3** |
| 1 ДВР | 1.20 | 0.22 | 19.4 | – | 0.014 | 0.06 | 0.48 | 0.60 | 0.005 | 0.09 | 0.050 | 0.036 | 0.100 | 0.015 | 0.033 | 0.006 | 0.024 | 0.009 |
| 2 ДВР | 2.75 | 0.57 | 25.0 | – | 0.030 | 0.10 | 0.90 | 1.30 | 0.011 | 0.20 | 0.123 | 0.092 | 0.240 | 0.030 | 0.093 | 0.014 | 0.050 | 0.021 |
| 3 ДВР | 5.10 | 1.17 | 29.5 | – | 0.060 | 0.20 | 1.70 | 2.40 | 0.020 | 0.33 | 0.195 | 0.176 | 0.405 | 0.049 | 0.177 | 0.029 | 0.094 | 0.043 |
| 4 ДВР | 7.85 | 2.06 | 32.4 | – | 0.110 | 0.30 | 2.80 | 3.60 | 0.030 | 0.43 | 0.244 | 0.258 | 0.530 | 0.063 | 0.238 | 0.047 | 0.159 | 0.071 |
| Щелочной агпаитовый гранит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **Порода** [4] | **1564** | **6** | **933** | **1.26** | **1.3** | **6** | **12** | **140** | **–** | **10** | **60** | **45** | **90** | **–** | **50** | **10** | **8** | **1.8** |
| 1 СГ-3 | 0.20 | 0.26 | 3.66 | 15.3 | 0.006 | 0.05 | 0.90 | 0.34 | 0.003 | 0.14 | 0.035 | 0.039 | 0.120 | 0.015 | 0.059 | 0.017 | 0.014 | 0.016 |
| 2 СГ-3 | 0.30 | 0.54 | 5.48 | 21.9 | 0.010 | 0.10 | 1.62 | 0.65 | 0.005 | 0.27 | 0.046 | 0.060 | 0.275 | 0.040 | 0.158 | 0.036 | 0.028 | 0.035 |
| 3 СГ-3 | 0.42 | 1.06 | 8.05 | 26.9 | 0.015 | 0.16 | 2.20 | 1.25 | 0.008 | 0.37 | 0.057 | 0.077 | 0.495 | 0.077 | 0.330 | 0.077 | 0.051 | 0.062 |
| 4 СГ-3 | 0.50 | 1.70 | 10.6 | 29.1 | 0.020 | 0.20 | 2.60 | 2.00 | 0.010 | 0.40 | 0.063 | 0.084 | 0.700 | 0.140 | 0.660 | 0.150 | 0.080 | 0.094 |
| Данные для сравнения | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Породы* [6] | 4.5 / 6.6 | – | 1.1 / 10 | 120 / 380 | 0.32 / 0.36 | 2.2 / 5.1 | 0.56 / 1.2 | 7.5 / 21 | 0.21 / 0.58 | 0.16 / 0.47 | – | – | – | – | 0.13 / 0.27 | – | – | 0.023 / 0.042 |
| Реки [1, 2, 5] | ***0.49*** | ***0.71*** | ***34*** | ***66*** | ***0.15*** | ***0.80*** | ***1.48*** | ***0.60*** | ***0.08*** | ***0.079*** | ***0.040*** | ***0.12*** | ***0.26*** | ***0.04*** | ***0.15*** | ***0.036*** | ***0.041*** | ***0.37*** |

* Зеленый сланец, гнейс, гранит и габбро. В числителе и знаменателе приведены соответственно минимальное и максимальное значения.

Для массивных кристаллических пород наблюдается некоторое превышение концентраций Fe, Co, Ni, Zn и Cd в опытах [6] по сравнению с нашими данными. Эти расхождения не выходят за пределы порядка величины, за исключением кадмия, причины аномального распределения которого трудно установить, поскольку сведения о его содержании в стандартных образцах горных пород [3, 4] отсутствуют. В условиях проведения наших экспериментов и [6] имеется одно существенное различие: в последних растворение горных пород изучалось в деионизированной воде, тогда как мы использовали дистиллированную воду, насыщенную газами воздуха, в том числе $CO_2$, чтобы по возможности приблизиться к природным условиям. С этим связана более высокая щелочность растворов в опытах [6] (pH 8.8–10.0) по сравнению с нашими экспериментами (pH 7.25–8.53), в которых присутствующая изначально растворенная углекислота частично нейтрализует образующиеся гидроксил-ионы.

Из изученных нами горных пород максимальное значение pH наблюдалось в опытах с меймечитом, состоящим преимущественно из силикатов магния и двухвалентного железа. Содержание магния и железа в меймечите составляет соответственно 18.09 и 8.78%. При взаимодействии меймечита с водой магний достаточно легко переходит в раствор, где его концентрация достигает 18.4 мг/л, но содержание железа при этом не превышает 0.024 мг/л. Можно предположить, что последнее обусловлено низкой растворимостью вторичных водных силикатов железа или (и) окислением двухвалентного железа до труднорастворимых оксигидроксидов железа (III). Другая не вполне ясная особенность растворения меймечита связана с высоким содержанием калия в растворе (0.5–3.0 мг/л), несмотря на его низкое содержание в породе (0.087%). В том, что это не артефакт, убеждает высокое содержание растворенного рубидия (7.7–25.9 мкг/л) – близкого химического и геохимического аналога калия.

Если исключить из рассмотрения меймечит, представляющий ультраосновные породы, которые не имеют большого распространения на земной поверхности, то можно прийти к заключению, что взаимодействие основных и кислых пород с водой приводит к концентрациям растворенных форм большинства компонентов основного солевого состава и микроэлементов, примерно соответствующим их содержанию в реках мира [5]. Вместе с тем прослеживаются определенные различия. Например, в реках мира отмечается заметное превышение по сравнению с экспериментальными данными концентраций растворенных щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr и в меньшей степени Ba), присутствие которых в речных водах связано преимущественно с растворением карбонатных пород. Среди щелочных элементов для Li, Na, K и Rb характерны сопоставимые концентрации в речных водах и в водной фазе экспериментов, тогда как содержание цезия в реках мира существенно ниже экспериментальных значений, что согласуется с известным фактом сильной необратимой сорбции этого элемента на глинистых минералах, являющихся основной составляющей взвешенных наносов. Другое объяснимое расхождение связано с более высокой концентрацией растворенного урана в речных водах по сравнению с его содержанием в водной фазе, как в наших экспериментах, так и в опытах [6]. В аэрированных речных водах уран находится в шестивалентном состоянии и мигрирует в форме подвижного уранил-иона. В горных породах присутствуют значительные количества двухвалентного железа, которое в условиях изоляции от атмосферного воздуха, создаваемых в экспериментах, способно восстанавливать уран (VI) до малоподвижного урана (IV).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что при взаимодействии основных и кислых изверженных горных пород с водой концентрации растворенных форм большинства макро- и микроэлементов приближаются к их содержанию в реках мира. Повышенные относительно содержания в водной фазе экспериментов концентрации в речных водах наблюдаются для щелочноземельных элементов и урана, пониженные – для цезия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. – М., 2012. – 452 с.

2. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.

3. Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. – Иркутск: НИИ Прикладной физики Иркутского гос. ун-та, 2002. – 24 с.

4. Стандартные образцы химического состава природных минералов. – Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1990. – 220 с.

5. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. V. 5. Amsterdam: Elsevier–Pergamon, 2004. – P. 225-272.

6. Mitchell A.C., Brown G.H., Fuge R. Are minor and trace elements use full indicators of chemical weathering processes and flow-routing in subglacial hydrological systems? // Proc. of the 62nd Annual Eastern Snow Conference. Waterloo, Ontario, Canada. June 7–10, 2005. – P. 49-69.

## MOBILIZATION OF MACRO- AND TRACE ELEMENTS FROM THE ROCKS DURING THEIR INTERACTION WITH WATER

**Savenko A.V.[1], Savenko V.S.[1], Dubinin A.V.[2]**
[1]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*P.P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

ABSTRACT: Leaching experiments for the components of the basic salt composition (Na, K, Mg, Ca, Cl, $SO_4$, $HCO_3$) and trace elements (F, Si, $P_{min}$, Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Th, U) from four types of igneous rocks with different acidity (meimechite, basaltic andesite, albitized rhyodacite, and alkaline agpaitic granite) by distilled water were carried out. It was shown that concentrations of the dissolved forms of most macro- and trace elements after two-month interaction resemble the composition of the river waters.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-170-173

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА

**Савенко В.С.**
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: Химические составы наземных растений и литогенной основы ландшафтов опосредованно связаны через почвенно-грунтовые воды и селективность биологического накопления химических элементов. Коэффициент биологического накопления $K_{БН}$, равный отношению содержания элемента в растениях и водной среде, для большинства химических элементов (Ga, Si, S, Sc, Ag, Nb, Cr, Mg, Sr, As, Au, Ti, La, Fe, Mo, Ca, Cd, Be, Cs, Ra, B, Al, Ni, Sn, Th, V, Pb) находится в пределах $10^{2.5\pm0.5}$. Это указывает на относительно слабое фракционирование химических элементов в процессе их извлечения растениями из почвенно-грунтовой водной среды. Наряду с этим имеется небольшая группа элементов-дискриминантов (F, Cl, Br, I, Li, Na, U, Sb, Hg), для которых $K_{БН} < 10^2$, и группа элементов-концентраторов (P > Mn > Rb > Co > K > Cu > Ba > Zn) с явно выраженными физиологическими функциями, для которых характерны наиболее высокие значения $K_{БН} > 10^3$.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В 1953 г. один из основателей геохимии ландшафтов Б.Б. Полынов писал: “Я полагаю …, что состав природных речных вод обусловливается не простыми абиотическими реакциями действия воды на минералы магматических пород, т.е. гидролизом и растворением, как это придумано в учебниках, а более сложным, хотя и более быстро текущим процессом извлечения элементов из минералов организмами и растворением в воде зольной части организмов при их минерализации” [5, с. 474]. Однако спустя год другой выдающийся ученый М.Г. Валяшко привел веские доказательства того, что “распространенность элементов в земной коре определяет главные компоненты природных вод, растворимость же соединений, образованных главными компонентами, играет определяющую роль в формировании химического состава природных вод” [2, с. 581]. Эти формально противоположные точки зрения сосуществуют на протяжении полувека и аргументация каждой из них постоянно расширяется.

К настоящему времени накоплен огромный фактический материал, подтверждающий важную роль продуктов метаболизма (в первую очередь свободной углекислоты и карбоновых кислот) в формировании состава поверхностных вод. Вместе с тем полученные для водной миграции химических элементов ряды подвижности [4] определенно коррелируют с растворимостью связанных с этими элементами минералов. Очевидно, что для понимания процесса формирования химического состава вод суши необходимо знать закономерности взаимодействия биоты с водами и почвенно-литогенной основой ландшафтов. Выяснение одного из аспектов этой проблемы – связи состава растительного покрова суши с составом почвенно-грунтовых вод – составляет цель настоящей работы.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для количественного описания биологического фракционирования химических элементов в материковом секторе биосферы широко используется коэффициент биологического поглощения $A_{БП(i)}$, равный отношению содержания элемента $i$ в золе растений $(C_i^з)$ к его содержанию в горных породах $(C_i^п)$, служащих первичным источником вещества биоты:

$$A_{БП(i)} = C_i^з / C_i^п. \quad (1)$$

Исключение составляют углерод, водород, кислород и азот, образующие группу “не зольных” элементов.

Различия в величинах $A_{БП(i)}$ обычно считаются проявлением селективности извлечения растениями разных химических элементов из материнских горных пород, с которыми взаимодействуют живые организмы, создавая при этом биокосные системы суши. Диапазон значений $A_{БП(i)}$ достигает $10^6$–$10^7$ раз [3, 4], что создает впечатление исключительно высокой селективности накопления элементов в растениях. Вместе с тем известно, что химические элементы поступают в растения не непосредственно из горных пород, а в основном из почвенно-грунтовых вод, макро- и микроэлементный состав которых контролируется не только распространенностью химических элементов в горных породах, но также растворимостью минеральных фаз и параметрами сорбционно-десорбционных равновесий. Живые организмы влияют на содержание растворенных форм хи-

мических элементов в почвенно-грунтовых водах через химически активные экзометаболиты и продукты разложения отмершего органического вещества, однако эти процессы участвуют только в формировании водной среды, из которой растения извлекают необходимые им вещества. Поэтому для количественной характеристики селективности накопления химических элементов в растениях суши было бы правильнее вместо (1) использовать коэффициент биологического накопления $K_{БН(i)}$:

$$K_{БН(i)} = C_i^{р} / C_i^{в}, \qquad (2)$$

где $C_i^{р}$ – содержание химического элемента $i$ в растениях; $C_i^{в}$ – концентрация элемента $i$ в почвенно-грунтовых водах, откуда через корневую систему происходит поступление веществ в растения.

Другой биогеохимический аспект $K_{БН(i)}$ связан с выяснением факторов, лимитирующих первичную продукцию растительного покрова. Величина первичной продукции экосистем суши зависит от интенсивности солнечной радиации и обеспеченности влагой, что находит отражение в тесной корреляции первичной продукции и гидротермического потенциала [7]. При этом установлено, что для протекания на поверхности листа самой реакции фотосинтеза требуется транспирация больших объемов воды, в 200-1000 раз превышающих прирост биомассы [1]. Наряду с этим транспирация нужна также для поставки в растение химических элементов, необходимых для образования новой биомассы [9], и если $K_{БН(i)}$ мал, то лимитирующим первичную продукцию наземных экосистем фактором может быть не гидротермический потенциал, а недостаточная концентрация в почвенно-грунтовых водах физиологически необходимых элементов.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета $K_{БН(i)}$ нами было определено содержание химических элементов в растениях суши как среднее геометрическое значение по трем наиболее представительным сводкам [6, 8, 11]. Средние концентрации элементов в водной среде были приняты в соответствии с оценкой [10] для состава грунтовых вод зоны гипергенеза. Сопоставление величин $C_i^{р}$ и $C_i^{в}$ показывает наличие тесной корреляции между ними (рис. 1):

$$\lg C_i^{р} = 0.952 \lg C_i^{в} + 2.359, \quad r = 0.94. \qquad (3)$$

Диапазон значений $K_{БН(i)}$ достигает четырех порядков величины (табл. 1), однако в большинстве случаев $\lg K_{БН(i)} = 2.5 \pm 0.5$, т.е. отклонения от среднего не превышают 0.5 порядка величины. Эти элементы (Ga, Si, S, Sc, Ag, Nb, Cr, Mg, Sr, As, Au, Ti, La, Fe, Mo, Ca, Cd, Be, Cs, Ra, B, Al, Ni, Sn, Th, V, Pb) поступают в растения примерно в тех же соотношениях, которые характерны для почвенно-грунтовых вод.

Предположительно можно выделить 2 группы элементов с признаками значительного фракционирования: элементы-дискриминанты ($\lg K_{БН(i)} < 2.0$) и элементы-концентраторы ($\lg K_{БН(i)} > 3.0$).

В первую группу входят галогены, степень накопления которых возрастает с увеличением атомного веса (F < Cl < Br ≈ I), легкие щелочные элементы (Li, Na), а также уран, сурьма и ртуть, для которых имеющиеся данные по $C_i^{р}$ и $C_i^{в}$ содержат большую неопределенность.

Четко выраженное селективное концентрирование присуще 8 химическим элементам, образующим в порядке убывания $K_{БН(i)}$ следующий ряд:

P > Mn > Rb > Co > K > Cu > Ba > Zn.

Все эти элементы выполняют определенные физиологические функции и их положение в группе элементов-концентраторов вполне закономерно (рубидий концентрируется в растениях, являясь близким химическим аналогом калия).

Примечательно, что среднее значение $K_{БН(i)} = 10^{2.5} = 316$ практически точно совпадает со средней величиной отношения массы транспирируемой влаги к продуцируемой растениями биомассе, равной 300 [1]. Это означает, что при транспирации влаги, идущей на обеспечение нормального протекания реакции фотосинтеза, растения получают достаточные количества почти всех химических элементов. Лимитирование первичной продукции можно ожидать только со стороны небольшого числа элементов, показывающих тенденцию селективного концентрирования в растениях (P, Mn, Rb, Co, K, Cu, Ba, Zn), да и то в том случае, если в почвах и грунтах резерв подвижных форм менее чем в 10 раз превышает массу растворенных форм этих элементов. Как правило, последнее условие в природе не выполняется и поэтому главным фактором, определяющим величину первичной продукции растительного покрова суши, следует считать гидротермический потенциал.

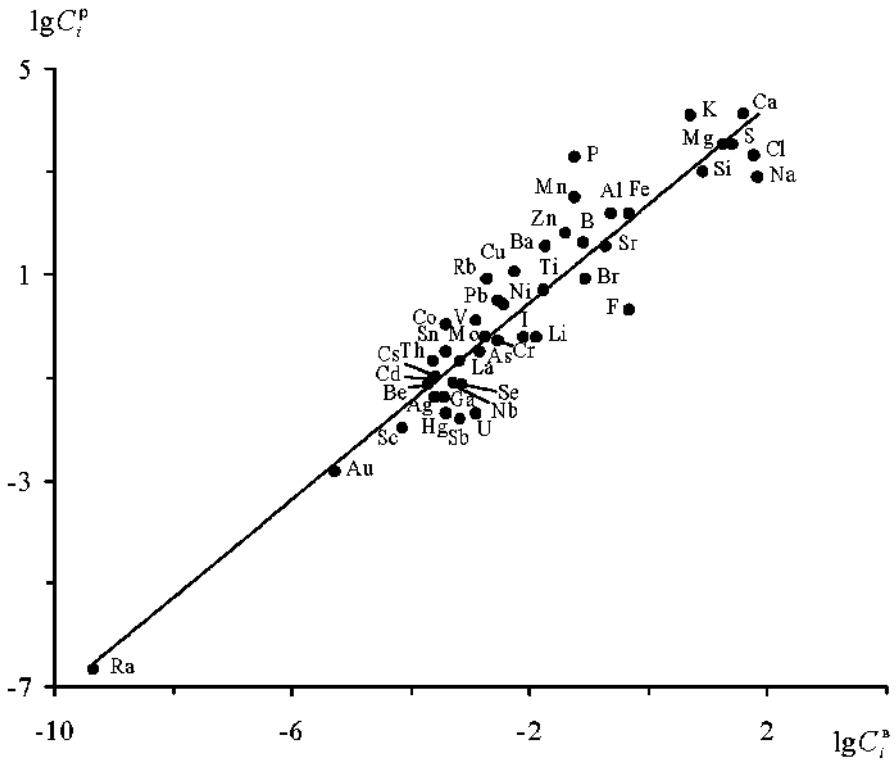



Рис. 1. Зависимость между содержанием химических элементов в растениях суши ($C_i^р$, мкг/г сухого вещества) и грунтовых водах ($C_i^в$, мкг/мл).

Таблица 1. Среднее содержание химических элементов в грунтовых водах ($C_i^в$, мкг/мл), растениях суши ($C_i^р$, мкг/г сухого вещества) и коэффициенты их биологического поглощения относительно водной среды ($K_{БП(i)}$)

| Элемент | $C_i^в$ | $C_i^р$ | $\lg K_{БП(i)}$ | Элемент | $C_i^в$ | $C_i^р$ | $\lg K_{БП(i)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F | 0.48 | 2 | 0.62 | Fe | 0.481 | 150 | 2.49 |
| Na | 67.6 | 750 | 1.05 | Mo | 0.0018 | 0.6 | 2.52 |
| U | 0.0013 | 0.02 | 1.19 | Ca | 39.2 | 13000 | 2.52 |
| Sb | 0.00068 | 0.015 | 1.34 | Cd | 0.00024 | 0.09 | 2.57 |
| Cl | 59.7 | 2000 | 1.53 | Be | 0.00019 | 0.07 | 2.57 |
| Li | 0.013 | 0.6 | 1.66 | Cs | 0.00026 | 0.1 | 2.59 |
| Hg | 0.0004 | 0.02 | 1.70 | Ra | $4.6\times10^{-10}$ | $2\times10^{-7}$ | 2.64 |
| I | 0.008 | 0.6 | 1.88 | B | 0.078 | 40 | 2.71 |
| Br | 0.085 | 8 | 1.97 | Al | 0.226 | 150 | 2.82 |
| Se | 0.00072 | 0.07 | 1.99 | Ni | 0.0036 | 2.5 | 2.84 |
| Ga | 0.00037 | 0.04 | 2.03 | Sn | 0.00039 | 0.3 | 2.89 |
| Si | 8.35 | 1000 | 2.08 | Th | 0.00024 | 0.2 | 2.92 |
| S | 25.6 | 3400 | 2.12 | V | 0.0013 | 1.2 | 2.97 |
| Sc | 0.00007 | 0.01 | 2.15 | Pb | 0.003 | 3 | 3.00 |
| Ag | 0.00026 | 0.04 | 2.19 | Zn | 0.041 | 60 | 3.17 |
| Nb | 0.0005 | 0.08 | 2.20 | Ba | 0.0183 | 34 | 3.27 |
| Cr | 0.003 | 0.5 | 2.22 | Cu | 0.0056 | 11 | 3.29 |
| Mg | 18.2 | 3400 | 2.27 | K | 5.15 | 12000 | 3.37 |
| Sr | 0.183 | 35 | 2.28 | Co | 0.00039 | 1.1 | 3.45 |
| As | 0.0015 | 0.3 | 2.30 | Rb | 0.0019 | 8 | 3.62 |
| Au | $5.3\times10^{-6}$ | 0.0015 | 2.45 | Mn | 0.055 | 310 | 3.75 |
| Ti | 0.0174 | 5 | 2.46 | P | 0.058 | 1900 | 4.52 |
| La | 0.00067 | 0.2 | 2.47 | | | | |

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Между средним содержанием химических элементов в растениях суши и почвенно-грунтовых водах имеется тесная корреляция $\lg C_i^{\text{р}} = 0.952 \lg C_i^{\text{в}} + 2.359, \quad r = 0.94.$

Для большинства химических элементов (Ga, Si, S, Sc, Ag, Nb, Cr, Mg, Sr, As, Au, Ti, La, Fe, Mo, Ca, Cd, Be, Cs, Ra, B, Al, Ni, Sn, Th, V, Pb) величина коэффициента биологического накопления $K_{\text{БН}(i)}$ изменяется в пределах $10^{2.5\pm0.5}$, что указывает на относительно слабое фракционирование химических элементов в процессе их извлечения растениями из почвенно-грунтовой водной среды. Наряду с этим имеется небольшая группа элементов-дискриминантов (F, Cl, Br, I, Li, Na, U, Sb, Hg), для которых $K_{\text{БН}} < 10^2$, и группа элементов-концентраторов (P > Mn > Rb > Co > K > Cu > > Ba > Zn) с явно выраженными физиологическими функциями, для которых характерны наиболее высокие значения $K_{\text{БН}} > 10^3$.

Химические составы наземных растений и литогенной основы ландшафтов опосредованно связаны через почвенно-грунтовые воды, а содержание растворенных форм химических элементов в почвенно-грунтовых водах служит второстепенным фактором, лимитирующим первичную продукцию, по сравнению с интенсивностью транспирации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Будыко М.И. Глобальная экология. – М.: Мысль, 1977. – 327 с.
2. Валяшко М.Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод // Докл. АН СССР. 1954. Т. 49. № 4. – С. 581-584.
3. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Высшая школа, 1998. – 413 с.
4. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
5. Полынов Б.Б. О геологической роли организмов // Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
– С. 466-476.
6. Романкевич Е.А. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия. 1988. № 2. – С. 292-306.
7. Рябчиков А.М. Структура и динамика геосферы. – М.: Мысль, 1972. – 223 с.
8. Савенко В.С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы // Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. – Т. 31. – М.: ВИНИТИ, 1991. – 212 с.
9. Савенко В.С. Что такое жизнь? Геохимический подход к проблеме. – М.: ГЕОС, 2004. – 203 с.
10. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
11. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. L.: Acad. Press, 1966. – 241 p.


## DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE WATER–ROCK SYSTEM AS A FACTOR OF FORMATION OF THE VEGETATION COVER COMPOSITION


**Savenko V.S.**
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*



ABSTRACT: The elemental compositions of land plants and lithogenous basis of landscapes are indirectly interrelated through the soil-subsoil waters and the selectivity of biological accumulation of chemical elements. Coefficient of biological accumulation $K_{\text{BA}}$ equal to the ratio of element content in plants and water environment is in the interval $10^{2,5\pm0,5}$ for the most part of chemical elements (Ga, Si, S, Sc, Ag, Nb, Cr, Mg, Sr, As, Au, Ti, La, Fe, Mo, Ca, Cd, Be, Cs, Ra, B, Al, Ni, Sn, Th, V, and Pb). It specifies rather weak fractionation of chemical elements during their extraction by plants from the soil-subsoil water environment. At the same time there is a small group of elements-discriminants (F, Cl, Br, I, Li, Na, U, Sb, and Hg) with $K_{\text{BA}} < 10^2$ and group of elements-concentrators (P > Mn > Rb > Co > K > Cu > Ba > Zn) with obviously expressed physiological functions for which the highest values of $K_{\text{BA}} > 10^3$ are characteristic.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-174-177

# О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ НАКОПЛЕНИЯ УРАНА В ФОСФОРИТАХ

**Савенко В.С., Савенко А.В.**
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: По результатам физико-химических расчетов растворимости различных труднорастворимых соединений четырех- и шестивалентного урана в морской среде рассмотрены возможные физико-химические механизмы концентрирования урана в морских фосфоритах на стадии раннего диагенеза. Показано, что накопление урана в фосфоритах происходит в результате восстановительного действия органического вещества, приводящего к образованию оксидов и силикатов четырехвалентного урана, растворимость которых примерно в 100 раз ниже его содержания в морской воде.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для многих современных и древних фосфоритов характерны повышенные концентрации урана, достигающие 100–300 мкг U/г (0.01–0.03%) [2, 13], что позволяет рассматривать их как перспективный сырьевой источник этого элемента. В аэрированной морской воде содержание урана, присутствующего в шестивалентном состоянии, невелико и составляет ~3 мкг U/л (13 нМ) [3, 14]. В поровых водах морских и океанских осадков концентрация растворенного урана увеличивается по срав-нению с морской водой в 2–30 раз [1], но и в этих условиях для достижения наблюдаемого содержания урана в фосфоритах необходим процесс, сопровождающийся эффективной иммобилизацией урана. Накопление урана в фосфоритах может происходить либо в окислительной обстановке при парагенетическом осаждении труднорастворимых соединений шестивалентного урана (уранила $UO_2^{2+}$), либо в восстановительной обстановке при осаж-дении соединений четырехвалентного урана, обладающих крайне низкой растворимостью. Кроме того, уран может накапливаться в фосфоритах в результате сорбции, которая идет даже при очень низких концентрациях растворенного урана, когда осаждение его собственных минеральных фаз невозможно.

## 2. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ УРАНА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Для выяснения относительной устойчивости минералов урана оценим их растворимость в придонных морских водах. Для этого предварительно определим некоторые физико-химические параметры среды, контролирующие их растворимость. По данным натурных наблюдений, величина pH придонной морской воды и поровых растворов донных отложений морей и океанов находится в основном в диапазоне 7.7±0.2. При этих значениях pH вкладом ионов $CO_3^{2-}$ (свободных и связанных в комплексы) можно пренебречь и считать, что величина карбонатной щелочности Alk соответствует концентрации растворенных бикарбонатов: $[Alk]=[HCO_3^-]$. В этом случае активность карбонат-ионов $a_{CO_3^{2-}}$ с хорошим приближением может быть рассчитана по уравнению:

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K^0_{2(C)}[Alk]\gamma^T_{HCO_3^-}}{a_{H^+}}, \qquad (1)$$

где $K^0_{2(C)}$ – термодинамическая константа вто-рой ступени диссоциации угольной кислоты; $\gamma^T_{HCO_3^-}$ – общий коэффициент активности бикарбонат-ионов; $a_{H^+} = 10^{-pH}$ – активность ионов водорода. Для температуры 5°C, соответствующей таковой в придонных водах и поровых растворах, $K^0_{2(C)} = 6.0\times10^{-11} = 10^{-10.22}$ [7]. Определения разных авторов дают близкие значения общих коэффициентов активности бикарбонат-ионов, и с хорошим приближением можно принять $\gamma^T_{HCO_3^-} = 0.495$ [10]. При указанных значениях $K^0_{2(C)}$ и $\gamma^T_{HCO_3^-}$ и типичных для придонных вод величинах $[HCO_3^-] = 2.4\times10^{-3}$ М и pH = 7.7 активность карбонат-ионов составит $2.82\times10^{-6} = 10^{-5.55}$.

Концентрации ионов кальция, калия и фтора в морской воде равны 0.01, 0.01 и $6.8\times10^{-5}$ М при величинах общих коэффициентов активности соответственно 0.210 [8], 0.626 и 0.235 [10], что приводит к активности $Ca^{2+}$, $K^+$ и $F^-$, равной $2.10\times10^{-3}$, $6.26\times10^{-3}$ и $1.60\times10^{-5}$ М. Концентрация аммония в придонных и поровых водах изменяется в широких пределах, вплоть до нескольких мМ [4, 5]. В качестве среднего значе-

ния ориентировочно примем $1\times10^{-4}$ М. Поскольку в химическом отношении аммоний является близким аналогом калия, можно допустить равенство их общих коэффициентов активности, и тогда $a_{NH_4^+}$ = = $1\times10^{-4}\times0.626 = 6.26\times10^{-5}$ М. Концентрация растворенного кремния в придонных водах океана приближенно равна 0.15 мМ [3]. Эту величину можно принять в качестве средней концентрации для поровых растворов самых верхних горизонтов морских осадков, хотя разброс значений здесь намного больше, чем в водной толще [4, 5].

Концентрация растворенных фосфатов также не постоянна и изменяется, как правило, от 2–3 мкМ в придонных водах до 300–500 мкМ в поровых растворах осадков высокопродуктивных районов океана [2, 12]. Однако расчет равновесной активности $UO_2^{2-}$ может быть произведен для ситуации, когда активность ионов $PO_4^{3-}$ задается растворимостью апатитовых фаз фосфоритов. Такая постановка задачи наиболее близко соответствует условиям накопления урана в фосфоритах. В морской воде и слабо метаморфизованных поровых растворах морских и океанских осадков среди фосфатов кальция устойчивой фазой является фторкарбонатапатит $Ca_{10}(PO_4)_{4.98}(CO_3)_{1.5}F_{2.06}$, термодинамическое произведение растворимости которого $L^0_{FCA} = 10^{-105.2}$ [11]. Отсюда равновесная активность ионов $PO_4^{3-}$ может быть определена по уравнению

$$\lg a_{PO_4^{3-}} = \frac{\lg L^0_{FCA} - 10\lg a_{Ca^{2+}} - 1.5\lg a_{CO_3^{2-}} - 2.06\lg a_{F^-}}{4.98}.$$

При принятых выше значениях активностей ионов $Ca^{2+}$, $F^-$ и $CO_3^{2-}$ получим активность фосфат-ионов в условиях равновесия морской воды с фторкарбонатапатитом: $a_{PO_4^{3-}} = 10^{-12.11} = 7.8\times10^{-13}$ М. При этой активности ионов $PO_4^{3-}$, pH = 7.7 и константе третьей ступени диссоциации фосфорной кислоты $K^0_{3(P)} = 4.22\times10^{-13} = 10^{-12.375}$ [11] активность ионов $HPO_4^{2-}$ ($a_{HPO_4^{2-}}$) составит $3.7\times10^{-8} = 10^{-7.435}$ М.

В табл. 1 приведены величины произведений растворимости труднорастворимых соединений шести- и четырехвалентного урана, а также равновесные активности $UO_2^{2+}$ и $U^{4+}$, вычисленные для принятых выше значений параметров водной среды. Среди труднорастворимых соединений урана (VI) наименьшую растворимость имеют $UO_2(OH)_2$ и $UO_2NH_4PO_4$, для которых равновесная активность $UO_2^{2+}$ равна соответственно $1.6\times10^{-10}$ и $8.9\times10^{-11}$ М. Среди соединений урана (IV) самая низкая активность $U^{4+}$ равна $2.3\times10^{-35}$ для $USiO_4$ и $1.8\times10^{-36}$ для $UO_2$. Концентрация растворен-ного кремния в поровых растворах нередко повышается до 1 мМ, поэтому активности $U^{4+}$, равновесные с $USiO_4$ и $UO_2$, могут быть близки.

Таблица 1. Произведения растворимости ($L^0$) труднорастворимых соединений урана и равновесные активности ($a$) ионов $UO_2^{2+}$ и $U^{4+}$ в морской среде [6, 15, 16]

| Соединение | $-\lg L^0$ | $-\lg a$ |
|---|---|---|
| Уран (VI) | | |
| $UO_2(OH)_2$ | 22.40 | 9.80 |
| $UO_2CO_3$ | 14.49 | 8.94 |
| $UO_2HPO_4\cdot4H_2O$ | 11.87 | 4.44 |
| $(UO_2)_3(PO_4)_2\cdot6H_2O$ | 50.29 | 8.69 |
| $UO_2KPO_4$ | 23.11 | 8.80 |
| $UO_2NH_4PO_4$ | 26.36 | 10.05 |
| Уран (IV) | | |
| $U(OH)_4$ | 54.2 | 29.00 |
| $UO_2$ | 60.94* | 35.74 |
| $U(HPO_4)_2\cdot4H_2O$ | 21.19 | 6.32 |
| $USiO_4$ | 7.83** | 34.63 |

* Для реакции $UO_2 + 2H_2O = U^{4+} + 4OH^-$.

** Для реакции $USiO_4 + 4H^+ = U^{4+} + H_4SiO^0_4$.

## 3. МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ УРАНА В ФОСФОРИТАХ

В морской воде уран присутствует в основном в форме комплексов: карбонатных для $UO_2^{2+}$ и гидроксильных для $U^{4+}$ [17]. В табл. 2 приведены константы устойчивости комплексных соединений $UO_2^{2+}$ и $U^{4+}$, а также расчетные значения отношений активностей комплексов и свободных ионов. Растворенный шестивалентный уран представлен комплек-сами $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ (2%) и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (98%); уран (IV) практически на 100% находится в форме одного комплекса $U(OH)_4^0$. С учетом этих оценок при активностях $UO_2^{2+}$ и $U^{4+}$, приведенных в табл. 1, общие концентрации растворенного

урана (VI) и урана (IV) будут равны соответственно $1.0\times10^{-5}$ М (320 мкг U/л) и $1.1\times10^{-14}$ М (0.026 нг U/л). Первая величина в 100 раз превышает концентрацию урана в морской воде, вторая – в 100 раз ниже него. Таким образом, обогащение ураном морских фосфоритов может происходить только в форме соединений четырехвалентного урана. Этот вывод подтверждается результатами экспериментов [9] по изучению поглощения урана (VI) современными морскими фосфори-тами, показавшими усиление иммобилизации с увеличением содержания органического вещества (рис. 1).

Таблица 2. Константы устойчивости комплексных соединений урана и отношения активностей комплексов и свободных ионов $UO_2^{2+}$ и $U^{4+}$ в морской среде [6, 15, 16]*

| Реакция | $\lg K_r^0$ | $\lg(a_{UO_2L_n}/a_{UO_2^{2+}})$ | $\lg(a_{UL_n}/a_{U^{4+}})$ |
|---|---|---|---|
| Уран (VI) | | | |
| $UO_2^{2+} + OH^- = UO_2OH^+$ | 8.75 | 2.45 | |
| $UO_2^{2+} + 2OH^- = UO_2(OH)_2^0$ | 15.85 | 3.25 | |
| $UO_2^{2+} + 3OH^- = UO_2(OH)_3^-$ | 21.75 | 2.85 | |
| $UO_2^{2+} + 4OH^- = UO_2(OH)_4^{2-}$ | 23.60 | –1.6 | |
| $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = UO_2CO_3^0$ | 9.94 | 4.39 | |
| $UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$ | 16.61 | 5.51 | |
| $UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}$ | 21.84 | 5.19 | |
| $UO_2^{2+} + PO_4^{3-} = UO_2PO_4^-$ | 13.23 | 1.12 | |
| $UO_2^{2+} + HPO_4^{2-} = UO_2HPO_4^0$ | 7.24 | –0.2 | |
| $UO_2^{2+} + H_2PO_4^- = UO_2H_2PO_4^+$ | 1.12 | –6.81 | |
| $UO_2^{2+} + H_4SiO_4^0 + OH^- = UO_2H_3SiO_4^+ + H_2O$ | 12.16 | 2.86 | |
| Уран (IV) | | | |
| $U^{4+} + OH^- = UOH^{3+}$ | 13.35 | | 7.05 |
| $U^{4+} + 2OH^- = U(OH)_2^{2+}$ | 25.40 | | 12.8 |
| $U^{4+} + 3OH^- = U(OH)_3^+$ | 36.20 | | 17.3 |
| $U^{4+} + 4OH^- = U(OH)_4^0$ | 47.0 | | 21.8 |
| $U^{4+} + 4CO_3^{2-} = U(CO_3)_4^{4-}$ | 35.22 | | 13.02 |
| $U^{4+} + 5CO_3^{2-} = U(CO_3)_5^{6-}$ | 34.10 | | 6.35 |

* В [15] указывалось на существование очень прочных комплексов $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ и $Ca_2UO_2(CO_3)_3^0$, однако этот вопрос нуждается в более детальном изучении.

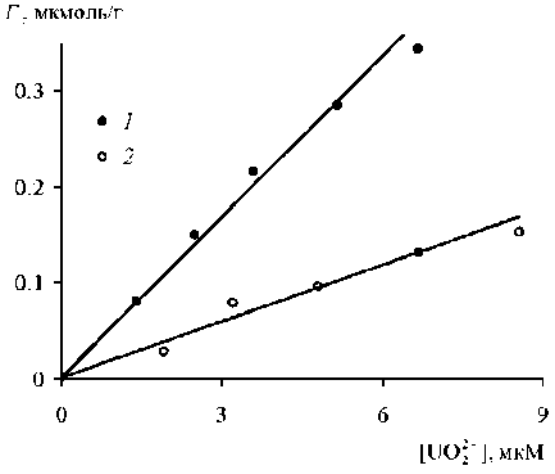



Рис. 1. Зависимость удельного поглощения урана океанскими фосфоритами от равновес-ной концентрации уранил-ионов в морской воде: *1* – фосфатизированный копролит с шельфа Намибии ($C_{орг}$ = 0.80 масс. %, U = $6\times10^{-3}$ масс. %), *2* – фосфатизированный известняк с подводных гор Тихого океана ($C_{орг}$ = 0.15 масс. %, U = $6\times10^{-4}$ масс. %).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчетных оценок форм нахож-дения урана (IV) и (VI) в придонной морской воде и поровых растворах верхних слоев морских осадков, а также активностей ионов $U^{4+}$ и $UO_2^{2+}$ в равновесии с устойчивыми в этой среде соединениями урана установлен механизм обогащения ураном морских фосфоритов. Основным условием накопления урана является присутствие в фосфоритах органического вещества в количествах, способных создавать восстановительную обстановку, в которой будет происходить образование оксидов и силикатов четырехвалентного урана с растворимостью примерно в 100 раз ниже его содержания в морской воде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. – М.: Атомиздат, 1975. – 152 с.
2. Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. – М.: Наука, 2004. – 464 с.
3. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
4. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. – Т. 1. – М.: ГЕОС, 2003. – 332 с.
5. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. – Т. 2. – М.: ГЕОС, 2007. 450 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
8. Покровский О.С., Савенко В.С. Общий коэффициент активности кальция в морской воде // Океанология. 1996. – Т. 36. № 1. – С. 57–60.
9. Савенко А.В., Батурин Г.Н. Экспериментальное изучение поглощения уранил-ионов океанскими фосфоритами // Радиохимия. 2002. – Т. 44. № 5. – С. 443–444.
10. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 77 с.
11. Савенко В.С., Савенко А.В. Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфо-ритообразования. – М.: ГЕОС, 2005. – 142 с.
12. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.
13. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса // Труды Геологического ин-та. Вып. 574. – М.: ГЕОС, 2006. – 608 с.
14. Bruland K.W. Trace elements in sea water // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157–220.
15. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. Review of uranyl mineral solubility measurements // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. № 3. – P. 335–352.
16. Hummel W., Berner U., Curti E. et al. Technical report 02-16. Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. 2002. – 565 p.
17. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. An equilibrium speciation of dissolved components in freshwaters and seawater at 25ºC and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 6. – P. 855–881.


## ON THE PHYSICOCHEMICAL MECHANISM OF URANIUM ACCUMULATION IN PHOSPHORITES


**Savenko V.S., Savenko A.V.**
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*



ABSTRACT: According to the results of physicochemical calculations of the solubility of various hardly soluble compounds of tetra- and hexavalent uranium in the marine environment, possible physicochemical mechanisms of uranium accumulation in marine phosphorites at the stage of early diagenesis were considered. It was shown that uranium accumulation in phosphorites occurs as a result of reducing action of organic matter, leading to the formation of oxides and silicates of tetravalent uranium, the solubility of which is about 100 times lower than its content in seawater.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-178-185

# ФИЛОСОФИЯ ГЕОЛОГИИ. ФОРМЫ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ

**Сальников В.Н.[1], Миронов В.А.[2], Черных Е.С.[1]**
[1]*Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, salnikov-40@mail.ru, alenachernykh999@mail.com*
[2]*Томский государственный университет, г. Томск, Россия, mironovv@mail2000.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе изложены основные взгляды на классификацию форм движения материи. Детально рассмотрены проблемы, связанные с выделением геологической форм движения материи. Предложено принять современную классификацию форм движения материи, как окончательный вариант на основе работы Фридриха Энгельса, дополненный современными философами, для философского описания природных и социальных явлений.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Геология – наука о строении Земли, ее происхождении и развитии. Изучение Земли проводится всеми доступными методами с привлечением данных астрономии, астрофизики, физики, химии, биологии и других наук. Первые труды, касающиеся философско-методологического осмысления геологического знания, начинают появляться в XIX веке в научной среде геологов. Анализ основных философских проблем в геологии представлены в работе [1]. Данная особенность философского осмысления отдельной отрасли естествознания (геологии) не философами заключается в том, что, философы в силу специфичности геологического знания обошли стороной проблематику геологического познания. Такая особенность философских исследований остается актуальной и сегодня, о чем пишет американский философ Фродеман: «За небольшим исключением – революцией тектоники плит, две основные школы современной философии, аналитическая и континентальная, проигнорировали геологию» [6].

Нас будет интересовать в первую очередь философско-методологическая проблематика геологии и геологического познания XX века. Прежде чем приступить к философскому исследованию геологии нам стоит прояснить, что представляет собой геологическое знание сегодня. В современной российской академической философской среде марксистская философия утратила свою популярность и, в некотором смысле, ее терминологический аппарат предан забвению, однако, по нашему мнению, ее достижения в философско-методологических исследованиях геологии и геологического познания имеют значительную ценность при осмыслении современного состояния геологического знания. Преобладающая часть конкретных вопросов, решаемых в настоящее время геологией, относится к поверхностным частям планеты, ограниченным глубинами 10-15 км. Многие геологические процессы, непосредственно наблюдаемые на земной поверхности, имеют глубинное происхождение. Чтобы правильно понять их нужно выяснить, чем сложена и как устроена Земля. Однако точных однозначных сведений по этим вопросам нет. О внутреннем строении Земли имеются лишь отдельные гипотетические умозаключения, достоверность которых пока не может быть доказана. Более детально изучены внешние оболочки Земли: атмосфера, пояса частиц и полей. Различные уровни организации материи из работы А.С. Поваренных (1999) представлены на рисунке 1. С целью изучения глубоких недр Земли ставится вопрос о необходимости создания объединенной науки о Земле, в которой слились бы геология, геофизика и геохимические методы (Геономия). К объединенной науке можно отнести и геоэкологию, которая занимается изучением взаимосвязи геологических процессов с природно-техногенными системами.

## 2. ФИЛОСОВСКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМАТИКА ГЕОЛОГИИ

Основные вопросы геологии:

1. Земля в космическом пространстве, происхождение солнечной системы, строение земного шара и планет земной группы; 2. Земная кора, ее состав и строение; 3. Возраст земной коры; 4. Геологические процессы; 5. Эндогенные процессы; 6. Экзогенные процессы; 7. Главные структурные элементы тектоносферы; 8. Основные представления о причинах и закономерностях развития земной коры; 9. Самоорганизация геологических процессов.

Проблемы геологии:

1. Происхождение человека и его место на Земле.

2. Геология антропогенеза и техногенеза.

3. Геоактивные зоны на Земле:

а) геопатогенные зоны; б) комфортные зоны.

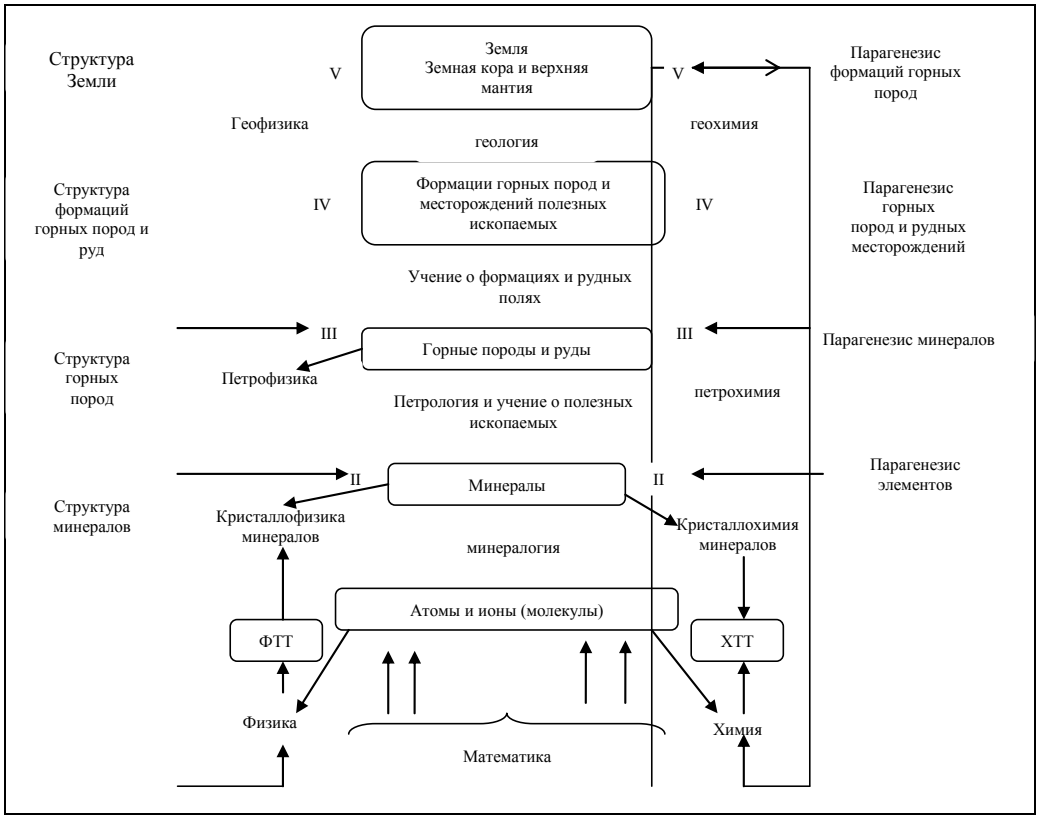



Рис. 1. Схематическое изображение части иерархической лестницы различных уровней организации материи (по работе академика А.С. Поваренных).

4. Геологические проблемы прогноза природных и техногенных катастроф.

5. Образование воды на планете и её роль в геологической истории Земли.

6. Биоминералогия как часть геологии:

а) камни в почках, мочевом пузыре, в желчном пузыре, зубы и кости; б) петрофицированная ревесина (метасоматоз);

в) камни – живые организмы?

7. Особую актуальность исследований геологической среды представляют проблемы в геологии связанные с освоением месторождений полезных ископаемых.

Рассмотрим формы движения материи. Кроме, собственно, геологических исследований для понимания роли и места геологии в научном мире и жизни общества стоит обратить внимание на философские традиции, специфика которых заключалась в философско-методологических исследованиях геологии. Как отмечает Миронов В.А., в XX веке можно выделить два направления, исследующих философские проблемы геологии, а именно «отечественное (советское и российское) и представленное в англоязычной литературе (преимущественно английское и американское) [2]. В данной работе мы постараемся как можно детальнее исследовать отечественное направление, которое «рассматривает геологию как направление исторических и экспериментальных наук о Земле, методологической специфичности которой является комплексность», а объектом исследования геологии, в терминологии отечественной традиции, является геологическая форма движения материи.

Ф. Энгельс выделил следующие формы движения материи [5]:

1. Механическая – оперирует категорией «количество движения».

2. Физическая – оперирует категорией «энергия».

3. Химическая – оперирует категорией «соединения» (молекулы).

Биологическая – оперирует категорией «вид».

В 60-х годах прошлого столетия классификация форм движения материи Ф. Энгельса была дополнена геологической и социальной:

1. Механическая.
2. Физическая, в которую входят ядерная, электромагнитная и др.
3. Химическая.
4. Геологическая (эта форма движения оперирует категорией «геологическая формация»).
5. Биологическая.

Социальная – оперирует категорией «общественно-экономическая формация».

Дадим определение категориям геологической и социальной формам движения материи. Формация (formatio – образование, вид). Геологическая формация (по Ф. Шахову) – это естественные комплексы, сообщества или ассоциации горных пород, отдельные части которых тесно парагенетически связаны друг с другом, как в возрастном (переслаивание, последовательность), так и в пространственном отношении (фациальные смены и др.). Общественно-экономическая формация – ступень в развитии человеческого общества, определяемая способом производства, системой производственных отношений, обусловленной уровнем развития производительных сил.

Согласно классификации А.Д. Московченко формы движения материи будут классифицироваться следующим образом: механическая, физическая, химическая; кибернетическая, космическая, геотехника, биотехника.

Как следует из определения формации, категория «вид» возникает в биологической форме движения материи на фундаменте геологии и почвоведения при наличии солнца, воздуха и воды. Отсюда и появились автотрофные и гетеротрофные растения и животные. При формировании разума у Homo Sapiens возникает социально-экономической категория, которая определяет социальную форму движения материи. А.Д. Московченко (1999) составил свою классификацию форм движения материи, куда вводит галактическую, планетную и кибернетическую форму. Какими категориями оперируют такие формы движения, как кибернетическая, геотехника и биотехника, в его классификации, не поясняется. В приведённой А.Д. Московченко классификации форм движения материи отсутствуют биологическая и социальная формы. Здесь нарушается один из законов философии – высшие формы движения материи включают низшие формы, но не сводятся к ним.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геологическая форма движения не совокупность химической, физической и механической форм движения, а исторически самостоятельная форма существования материи. Советский философ Б.М. Кедров в 1958 году предложил ввести геологическую форму движения материи. Он пишет, что при линейном расположении наук для геологии нет места в этом ряду, так как поставить её перед биологией нельзя. Это означало бы признание того, что живое возникло из мёртвого камня. Формы движения материи рассматривались им как дихотомирующие категории (дихотомирование – раздвоение). Он ставит геологию симметрично биологии и считает оправданным признания такой формы движения. Поэтому, как он полагает, Ф. Энгельс не мог указать место геологии в своей линейной системе наук. С появлением экологии встал вопрос о ее месте в ряду форм движения материи. Если стать на позицию Б.М. Кедрова, то целесообразнее между линиями геология и биология поставить экологию, а точнее, геоэкологию (рис. 2).

Рис. 2. Схемы форм движения материи (по Б.М. Кедрову) представлены с добавлениями авторов.

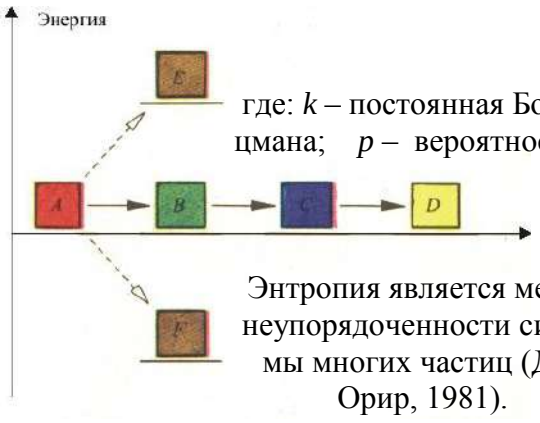
Связь между геологией и биологий должна осуществляться через почву. Это поверхностный слой земной коры, несущий растительность суши и обладающий плодородием. Почва состоит из нескольких горизонтов, возникающих в результате сложного взаимоотношения материнских горных пород, или подпочвы, климата, растительных и животных организмов (особенно бактерий), рельефа местности. Геология и биология являются основой существования одного из видов обезьян (Homo Sapiens), в который вселился «Разум». В.И. Вернадский ввел понятие о «живом» веществе, как геологическом деятеле. Геохроны – это пленки живого вещества на суше нашей планеты. Только геология дает понять человеку бренность его существования. Термин «геоэкология» был введён немецким географом К. Троллем в 1939 году для обозначения экологической дисциплины в географии. Понятие геоэкология, или ландшафтная экология, по своему содержанию уже понятия биологической экологии считает С.Н. Кирпотин (2002). При решении вопросов биологической экологии применяется термин

геологическая среда. По Н.Ф. Реймерсу (1992): «Среда геологическая – комплекс геоморфологических, геофизических и геохимических условий, в которых существует организм (в том числе человек и его хозяйство)» Каким образом эти условия изменяются при воздействии окружающей среды на человека в отдельных ландшафтах геоактивных зон? Ландшафт – это система географическая. Часть проблем, затронутых в наших исследованиях, относятся к ландшафтной экологии. В работе [4] изложены основы нового научного направления «синергетики среды обитания человека». Отмечены свойства её нелинейности, способности к самоорганизации подсистем с пониженной энтропийностью внутри хаоса окружающей среды. Мананковым А.В. (2012) приведены и охарактеризованы источники и причины негативных антропогенных и техногенных факторов. Определены порождённые ими проблемы геосферной безопасности и возможные разномасштабные, глобальные последствия. Если по Ф. Энгельсу жизнь возникла химическим путем, то места геологии между химией и биологией нет. Тем более, как он считает что, живая материя воспроизводит сама себя, а неживая нет. Но последние исследования говорят о наличии обмена веществ в неживой природе (минералах и горных породах) и о порождении самим подобных в течение десяток или сотен миллионов лет [7]. Установлено, что минералы и горные породы хранят информацию, которая была записана на ионной системе кристалла во время его зарождения последующей эволюции и может считываться в виде электрических и электромагнитных сигналов при возбуждении кристаллов тепловым полем. Облучение различными видами ионизирующего излучение усиливает электромагнитную эмиссию на 2-3 порядка.

В 1949 году Гросс высказал ряд предложений о природе электретного эффекта. Электретное состояние определяется остаточной поляризации. Твердые тела при образовании заряжаются вследствие несовершенства кристаллических решеток, кроме того, под действием облучения они могут накапливать объемный заряд, удерживая его длительное время. При облучении диэлекриков часть энергии излучения превращается в энергию электрического поля. Заряженные таким образом диэлектрики, длительное время способные удерживать электрическое поле в окружающем пространстве, называют радиоэлектретами. Речь может идти как о палеоэлектричестве, то есть электретном эффекте, возникающем в процессе кристаллизации горных пород, тепловом прогреве при метаморфизме или облучении, так и возможности минералов после воздействия физических полей фиксировать события на дефектах кристаллической решетки (сохранять память). Стенина Н.Г. утверждает, что известные природные соединения рождаются из аква-комплекса – своеобразной минеральной ДНК [3]. Изученные ею свойства аква-комплекса дают основания определить его как универсальный геохимический квант, ответственный, как и биологическое ДНК, за закон развития, то есть эволюцию минерального вещества. Поэтому вода, связанная в матрице $SiO_2$ с разными химическими элементами в виде аква-комплексов, отвечает за широкое разнообразие минералов кремнезема в природе. Опубликована работа Кулина Е.Т. о иной теории электретного состояния воды (elektretstateofwater.blogspot.com /2015/07/blog-post.html). Теория основана на факте существования в воде неизвестных ранее нано-частиц воды, названных ионными диполями. Уникальным свойством ионным диполем является долговременная генерация ими сильного электростатического поля. Источником этого поля в ионных диполях является входящий в их состав катион-анионные пары: гидротированный гидрооксид-гидрат ($H_2O\cdot HO^-$) и гидротированный катион, названный гидроксонием ($H_2O\cdot H^+$). Ионные диполи непрерывно генерируют электрическое поле. При упорядоченной расположении ионных диполей вследствие суперпозиции их полей образуется сильная интегральная электрическое поле (электретное поле). Одновременно с процессом образования квазидиполий протекает процесс их уничтожения в результате рекомбинации их ионов и, соответственно прекращается генерация поля. Превалирования образования квазидиполей над их уничтожением является необходимым условием при которым водный кластер осуществляет неограниченную во времени генерацию электрического поля, то есть характерное проявление электретного состояния вещества и как утверждает Кулин Е.Т. это позволяет идентифицировать водный кластер как нано-электрет. Электретное состояние диэлектриков является одним из фундаментальных свойств. Напряженность поля электретов достигает значений порядка $10^7$В/м, а его генерация длится десятилетиями. Экспериментально установлено, что молекулярная основа электретного состояния минералов, поли-

меров и биополимеров является содержащаяся в них структурированная вода.

Живой природе не нужно было изобретать механизм питания для строительства тела и скелета, он был взят в готовом виде, как процесс метасоматического замещения в геологических телах и гидротермального роста минералов. По-видимому, она (мембранная форма метасоматоза) является первичным источником жизни на Земле. Боковиков А.А. (2000) доказывает, что агаты (полосчатая разновидность халцедона) не мертвые камни, а живые организмы со многими признаками, свойственными белковой форме жизни. Он считает, что на планете Земля одновременно с белковой формой жизни живёт и процветает кремневая форма, которую он предложил назвать «Крей». Поэтому обменные процессы в силикатных образованиях, хотя и более медленные, чем в углеродных, могут иметь место и рассматриваться как истоки живого, если быть на позиции Г.А. Поспелова (1973) о мембранном метасоматозе и электропереносе в геологических процессах, в том числе и экзогенных. Рассмотрим зарождение минералов из разрушенных горных пород: магматических, метаморфических и осадочных. При разрушении горных пород энтропия системы растет и доходит до максимума при формировании терригенных, хемогенных и органогенных осадков. Естественные процессы сопровождаются возрастанием энтропии вселенной. Энтропия равна произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм вероятности того, что система имеет определённое распределение (рис. 3). Затем, в этом хаосе различных осадков при диагенезе, катагенезе, метагенезе и метаморфизме возрождаются те же самые минералы, которые были разрушены вследствие выветривания. Они рождаются вновь из хаоса, это те же самые минералы и этот процесс подобен процессу воспроизводства самих себя в живой материи. Нужно согласиться с мнением И.Ф. Зубкова (1973), что только разрешив труднейшую проблему науки, проблему происхождения и сущности жизни, можно понять связь геологической формы движения с биологической. Однако, переходы системы в состояния, которые отличаются по энергии от их исходных состояний (символически изображенные коричневыми квадратами) противоречат первому началу термодинамики (П. Эткинс, 1987).




где: $k$ – постоянная Больцмана; $p$ – вероятность.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы многих частиц (Дж. Орир, 1981).

Энтропия (S) системы определяется как: $S \equiv k \cdot \ln p$

Рисунок 3. Изолированная система может в принципе перейти из данного состояния в любые другие состояния с той же энергией (символически изображенные цветными квадратами в горизонтальном ряду)

Мы полагаем, что взаимосвязь биологической формы движения материи с социальной формой осуществляется через «Разум» (рис. 4). Вероятно природа, ни один раз пыталась «создать» Разум на Земле, выбирая разные биообъекты (пресмыкающихся, насекомых, млекопитающих).

Рис. 4. На переднем плане диназавроид, позади него Stenonychosaurus inegualis, близкий по размеру к человеку тероподный динозавр. Гипотеза основывана на представлениях Дэйла Рассела, как мог бы выглядеть небольшой разумный двуногий динозавр, если бы эти рептилии не вымерли в конце мезозойкой эры (собственность Д.Рассела). Из работы К.Л. Фентон и М.А. Фентон, 1997

На основании второго закона термодинамики в открытой системе, которой является наша Земля, самоорганизация материи привела к новой фазе, с более низкой энтропийностью и более устойчивой в изменяющейся атмосфере и

литосфере, способной в своем развитии стать второй геологической силой (в лице человека), направленной на увеличение хаоса, который ее и породил. Подробней рассмотрим рождение минералов в стадиях образования и изменения осадочных горных пород.

**Стадии образования и изменения осадочных горных пород**

Стадию гипергенеза ввел Ферсман в 1934 г. По способу образования осадочные горные породы могут быть разделены на три группы:

1) Терригенные – образуются путем накопления обломков ранее существующих пород.

2) Хемогенные – породы образуются из осадков, выпавших из растворов.

Органогенные – возникают за счет жизнедеятельности организмов.

Выделяют три стадии изменения осадочных пород:

1. Стадия диагенеза (перерождение, преобразование).
2. Стадия катагенеза (эпигенеза).
3. Стадия метагенеза: а) ранний или начальный, б) поздний.

Рис. 5. Схема образования осадочных горных пород.

Рассмотрим подробнее стадии образования осадочных горных пород (рис. 5).

**1. Стадия диагенеза.** Изменения, происходящие в осадке, называют диагенезом (ввел Gumbel, 1888; затем Walter, 1893). Свежевыпавший осадок насыщен водой, обладает высокой пористостью и незначительной плотностью. Кроме обломочных частиц, а также биохимически и химически осажденных компонентов, в осадке обычно имеется некоторое количество кислорода, растворы гидроокислов кремния, железа, марганца, живые бактерии и органическое вещество. Осадок представляет собой сложную неуравновешенную многокомпонентную систему, подверженную различным изменениям. В стадии диагенеза происходит уплотнение осадка и уменьшение его влажности, образование и старение коллоидного раствора, образование новых минералов из иловых растворов, разложение одних минералов и возникновение других, перераспределение вещества в осадке – его перемещение и концентрация. Наиболее распространенными минералами стадии диагенеза являются: сульфиды железа (пирит, марказит), окислы и гидроокислы (опал, халцедон), сульфаты (барит $BaSO_4$). Минералы имеют малые размеры. Оолиты, сферолиты неправильные зерна и агрегаты, образующие цемент, конкреции. Большое значение имеют сульфатредуцирующие бактерии, восстанавливающие сульфаты иловых вод до сероводорода. Среда восстановительная.

**2. Стадия катагенеза.** Изменения осадочных пород в стратисфере называют катагенезом. Иногда эту стадию именуют эпигенезом – явление произошло после чего-то. Термин «катагенез» выделен Ферсманом в 1922 году. Катагенез – процесс, протекающий в земной коре, при низкой температуре и давлении. Катагенез, в отличие от диагенеза, процесс неорганический (физико-химический и физико-механический). Бактерии на этой стадии не играют существенной роли. Наиболее распространенными минералами стадии катагенеза являются: сульфиды железа и тяжелых металлов (пирит, марказит, галенит, сфалерит и др.), окислы (халцедон, кварц, гематит, рутил, анатаз, брукит), сульфаты (барит, ангидрит), карбонаты (кальцит, доломит, сидерит), силикаты (гидрослюды, каолинит, хлориты, полевые шпаты, эпидот, сфен, турмалин и др.). Минералы имеют значительные размеры (медленная и длительная кристаллизация).

**3. Стадия метагенеза.** Метагенез происходит в платформенных областях при мощности осадочной толщи свыше 7000-8000 м, давлении 2000-3000 атм., температуре 200-300°С и наличии минерализованных растворов. Выделяют две стадии метагенеза: 1) ранний или начальный – глубина 7000-8000 м, t – 200–300 °С, Р – 2000-3000 атм. 2) Этап поздний – глубина – 9000-10000 м, t – 300 °С и выше, Р – 3000 атм. и выше. Это начало стадии регионального метаморфизма. Одним из важных факторов метагенеза является стресс.

Метагенез – процесс физико-химический. При катагенезе пористость достигает 2-3 %, поэтому уплотнение при метагенезе не играет существенной роли. В зоне метагенеза широко развиты процессы растворения и регенерации, перекристаллизации, привнос и вынос вещества – метасоматоз. Метасоматоз – понятие, введенное Нуманном в середине 18-го столетия в качестве разновидности псевдоморфизма, протекающего в условиях химического взаимодействия раствора с замещаемым минералом. Лингрен (1933) определил метасоматоз как «процесс практически одновременного капиллярного растворения и отложения, с помощью которого новый минерал, имеющий частично или полностью иной химический состав, может расти в теле исходного минерала или минерального агрегата, при этом минерал всегда остается в твердом состоянии. При метагенезе появляются мелкая трещиноватость и поверхности скольжения. Создаются пути миграции растворов. Циркуляции растворов способствует высокая температура. В результате осадочные породы переходят в метаморфические. Имеет место явление катаклаза (разрушаю), частичное раздробление минерала. В матрицах пластов горных пород образуются окислы (кварц, анатаз, рутил, брукит, гематит, магнетит), карбонаты (кальцит, анкерит, доломит), силикаты (мусковит, хлорит, альбит, эпидот и др.). Поэтому можно считать, что минералы рождаются вновь в слоях матрицы, сложенной из разрушенных минералов, т.е. они сами производят себе подобных, как и биообъекты.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общественно-экономическая категория социальной формы движения материи заставляет не только жить в среде обитания, но и мыслить. Мыслить и быть – сущность геофилософии. В.В. Мантатов (2016) определяет понятие геофилософии как онтологический поворот мысли к Земле, как новое осознание пространства Земли в космической перспективе. Геофилософия включает в план мышления, прежде всего Землю и направляет общество на гармонию с ней. Геофилософия определяет национальные особенности цивилизованного развития народов мира. Существенными чертами русского евразийства являются решительный отказ от евроцентризма и констатация русского национально-культурного и эколого-географического своеобразия. Гносеологическая роль концепта «месторазвития» состоит в том, что ориентирует на синтез наук как методологической основы создания теории евразийской экологической цивилизации. В географии выделяют два континента Европу и Азию. Этногенез это форма существования культурного человечества, где носителями этногенеза является совокупность индивидов, то есть этнос. Этногенез характеризуют три ярковыраженные стадии: стадия зарождения, стадия устойчивого существования и деструктивная стадия. Этногенез есть естественно – (природно) – социальное явление. Биосоциальную энергию, необходимую для включения процесса зарождения этногенеза, Гумилев Л.Н. назвал пассионарностью. Судьба всех этносов – постоянный переход к этноландшафтному равновесию. Уничтожив природный ландшафт, исчерпав продовольственные ресурсы и не имея новых энергоносителей, цивилизации прекращали свое существование. Этносы, которые нашли дополнительные энергоресурсы (уголь, нефть, ядерное топливо), стали развиваться, иногда утрачивая связь с природной средой. Человек в техногенезе теряет наиболее типичные человеческие черты, становится хуже адаптированным к своей среде или «месторазвитию». Идея «месторазвития» и евразийская концепция России и эколого-географические взгляды русских евразийцев являются актуальными в настоящее время. Байкальская природная территория является уникальным «месторазвитием». Необходимы специальные социальные исследования в этой области для прогноза развития этногенеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Курнаковская Е.А., Фурманов Г.Л. Философские проблемы геологии. – Москва.: МГУ, 1975. – 139 с.
2. Миронов В.А. Характеристика геологического познания с точки зрения нарротологии // Философия науки, 2017. – №1 (72). – С. 61-74.
3. Стенина Н.Г. Своя «ДНК» есть и у минерального вещества Земли// Универсум, 2004. – №5 (12). – С. 14-15.
4. Экология человека в изменяющемся мире / Колл. авторов. УрО РАН,2006. – 562 с.
5. Энгельс Ф. Диалектика природы. М.: Госполитиздат, 1946. – 338 с. [Электронный ресурс]: userdocs.ru/geografiya/1072
6. Frodeman R. Hermeneutics in the field: The philosophy of geology// In: Ginev D. (Ed.) – The multidimensionality of hermeneutic phenomenology. Springer, Berlin, 2014. – P. 69-79.
7. Salnikov V., Mironov V., Chernykh E. The forms of matter motion and the geofilosophy of Eurasia // Scientific light (Wroclaw, Poland), 2017. – Vol. 1. – №9. – P. 13-22.

# PHILOSOPHY OF GEOLOGY. FORMS'S MOTION OF MATTER

**Salnikov V.N.[1], Mironov V.A.[2], Chernykh E.S.[1]**
[1]*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, salnikov40@mail.ru, alenachernykh999@mail.com*
[2]*Tomsk State University, Tomsk, Russia, mironovv@mail2000.ru*

ABSTRACT: The article outlines the main views on the classification of matter motion forms. The problems connected with the allocation of geological matter motion forms were considered in detail. It was proposed to adopt a modern classification of matter motion forms, as the final version based on the work by Fridrih Engels, supplemented by philosophers of the last century, for the philosophical description of natural and social problems.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-186-189

# ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И НАНОПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БИОГЕННУЮ МИНЕРАЛИЗАЦИЮ И ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

**Седаева К.М.** [1], **Клеменкова З.С.** [2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, sedaeva-mgu@mail.ru*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия, zklem@ineos.ac.ru*

АННОТАЦИЯ В работе рассматривается механизм влияния воды и нанопримесей переходных металлов на биоминерализацию и осадкообразование. По мнению авторов, ведущую роль в этом играют металлоорганические соединения и комплексы железа, являющиеся носителями магнетизма [6], и вода с ее изменением структурно-текстурных особенностей самих водородных связей и их сетки под влиянием нанопримесей и геомагнитных возмущений Земли с возникновением спонтанной намагниченности, влияющей на образование биоминералов, органо-минеральных агрегатов, осадка, породы.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В зоне биогенного осадкообразования, являющейся зоной взаимообусловленных взаимодействий гидросферы, литосферы и живого вещества, происходит формирование органических минералов и органо-минеральных агрегатов. Влияние воды на биоминерализацию и на осадкообразование в целом в зависимости от ее структуры, свойств и состояния пока слабо изучено. Вода является обязательным компонентом всех живых организмов и часто – средой, в которой происходит зарождение и образование органических минералов и органо-минеральных агрегатов, которые в дальнейшем являются «квантами», т.е. кирпичиками начала формирования осадочных образований. В воде присутствуют в виде примесей различные элементы и органические вещества абиогенной, биогенной и техногенной природы, играющие каталитические и ингибирующие роли при возникновении биоминералов того или иного генезиса при конверсии исходной органической некромассы прокариот и эукариот, и при их вторичном (наложенном) преобразовании в литосфере, в верхней ее части – стратисфере.

## 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Благодаря современным достижениям в области микробиологии, биохимии, биоорганической и элементоорганической химии, установлено, что в биосистемах постоянно присутствуют разного ранга металлоорганические соединения и комплексы в виде разных металлосвязующих белков (металлопротеиназ, металлотионеинов ферритиноподобных белков), природных ферментов (монооксигеназ, метанооксигеназ, и др.). В их активных центрах есть комплексы железа, способные катализировать эффективное окисление C–H связей. К этой группе относятся также металлопорфирины (типа гемоглобина или миоглобина), содержащие ГЕМ-протопорфириновый комплекс железа. Эти металлоорганические соединения и комплексы в биосистемах прокариот и эукариот играют важную роль при обмене веществ, морфогенезе и миграции. При детальных биохимических и микробиологических исследованиях выяснилось, что ведущим веществом-носителем, веществом-концентратором и аккумулятором переходных и тяжелых металлов (Mn, Hg, Ni, Co, Pb, Cu, Zn, Cd и др.) являются железоорганические (Fe-органические) соединения и комплексы. Они присутствуют в биосистемах и осадочных породах и минералах биогенной природы в виде нано- и микропримесей [1]. Повсеместное их присутствие в гидросфере, биосфере и в зоне осадкообразования вызвано, с одной стороны, широкой распространенностью в природе железа (4-е место), с другой, – особенностью строения электронной оболочки его атомов. Специфическое строение оболочки атомов Fe позволяет им быть активным центром формирования своего окружения при тех или иных условиях, вследствие взаимодействия локализованных на его атомах магнитных моментов через делокализованные орбитали ns-np типа. Делокализованная орбиталь – это промежуточный фрагмент двух, трех, четырех и более локальных совместных орбиталей [2–4]. При увеличении числа фрагментов за счет перекрывания внешних, совместных локальных орбиталей происходит возникновение зоны, т.е. системы диффузных уровней, обуславливающей самоорганизацию. Зоны такого типа легко поляризуются, их внедрение в систему атомов с некомпенсированным магнитным моментом приводит, на наш взгляд, к са-

моорганизации материи различной природы. Вследствие этого образуются самоорганизующиеся системы. Эти системы состоят из атомов железа и металлов переходной группы (Co, Ni, V, Ti и др.), внедрившихся в матрицу определенных типов биосистем и биоминералов, и создающих, таким образом, свои кластерные системы, обладающие электрической и магнитной анизотропией [2]. При этом в кластерах железа присутствуют ионы как $Fe^{+2}$, так и $Fe^{+3}$, которые являются носителями магнетизма [6].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами были поставлены модельные реакции [2–3], которые показали, что взаимодействие с атомарным железом приводит к формированию структур, свойства которых связаны с влиянием магнитного поля Земли. Это позволяет предположить модель образования биоминерального мира, осадка, породы под влиянием внешних воздействий, наподобие влияний на поведение и физиологию прокариот и эукариот изменений геомагнитного поля Земли, на состояние и жизнедеятельность всего живого вне зависимости от его морфологической организации и строения его биосистемы. В биоорганических соединениях, с определенными ограничениями Fe-органические образования вместе с переходными элементами можно рассматривать как аморфный сплав, в котором ионы Fe являются носителями магнетизма, а органические образования – не магнитны. Такой сплав может обладать спонтанной намагниченностью и магнитной анизотропией [7], а магнитная составляющая внешних воздействий может, таким образом, влиять на образование биоминералов, осадка, породы. Это дало основание предположить, что биоминерализация, а также осадко- и породообразование есть следствие разрушения биосистемы (прокариот и эукариот) под влиянием внешних физических (электромагнитных, гравитационных и др.) и последующих бактериальных воздействий. Здесь атомы Fe выступают в роли своеобразного «наномагнита», на котором возникают локальные магнитные моменты под влиянием внешних электромагнитных и геомагнитных возмущений. Их воздействие приводит в дальнейшем к образованию «микро- и /или макросистем» за счет динамического переноса электронов через легко поляризуемую матрицу органического окружения на большие расстояния (8–10$A^o$ вместо 0,5–1,5 $A^o$), взаимодействуя «попутно» с легко поляризуемыми оболочками атомов окружения (Cu, V, C, S, N и др.), находящихся вокруг металлосодержащихся органических соединений и комплексов, создавая свои кластерные системы, обладающие неодинаковыми размерностью и электрической и магнитной анизотропией. Далее они образуют при различных изменениях среды и биосферы гетерогенные кластерные структуры, в которые входят кластеры Fe и атомы переходных элементов и тяжелых металлов. Образованные кластеры являются «пассионарными» элементами, несмотря на то, что их присутствие в воде, минералах и биосистемах составляют часто тысячные доли процентов, и они выступают как нанопримесь. Процесс самоорганизации минерального вещества начинается с уровня электронной системы атома, структур кластеров, наночастиц железа и переходных атомов, и т.д., а его динамическая составляющая определяется геомагнитными флуктуациями и другими переменными факторами, влияющими на структуру, намагничивание и магнитную анизотропию.

Помимо нанопримесей переходных элементов в биосистемах важную роль играет вода, которая является протоматрицей и через нее осуществляется передача регуляторных сигналов в организме, быстрое их восприятие и распространение информации по тканевой структуре. Об этом косвенно свидетельствует присутствие в живых организмах так называемых «регуляторных белков» – гликопротеинов [4 и др.], влияние которых на структуру воды сохраняется не только при обычных концентрациях, но и при сколь угодно больших разбавлениях (n x $10^{-8}$ *M*) до «мнимых» концентраций (n x $10^{-23}$ *M*). Для понимания природы уникальных свойств растворов этих «регуляторных» белков исследовалась структура воды в их присутствии в малых и сверхмалых концентрациях с помощью методов ИК- и ближней ИК-спектроскопии.

Вода, являясь одним из самых устойчивых минеральных образований в природе, со структурно-текстурной точки зрения представляет собой сетку водородных связей, образующих собой полностью водородо-связанную систему. Изменение ее структуры подразумевает изменение характера водородных связей между молекулами воды, а их ориентация в плоскости слоя в одном (доминирующем) направлении является ее текстурной особенностью. Было установлено, что полоса поглощения в области

200 $см^{-1}$ (трансляционное колебание $v_T$), обусловленная наличием водородной связи, чувствительна к изменению структуры Н-связей, вызванной разными добавками. Под влиянием присутствия гликопротеина в воде в наноконцентрациях (от $10^{-8}$ до $10^{-22}M$) в ИК-спектре наблюдается упорядочение водородных связей (образование доминирующего их направления), которое обеспечивается переходом к дальнему протонному порядку. Полоса в области 700 $см^{-1}$ (либрационное колебание $v_L$), которая характеризует проявление межмолекулярной водородной связи в ИК-спектре воды, чувствительна к изменению структуры ее водородной связи, вызванной различными органическими и неорганическими добавками. Особенно обращает на себя внимание сходство проявления $v_T$ в различных системах, например, как в случае углеводородов (циклобутана, циклопентана), так и в неорганических системах с водородной связью ($KH_2PO_4$). Во всех случаях это широкая слабая полоса с максимумом поглощения около 200 $см^{-1}$. Возможно, в нашем случае упорядочение водородных связей обеспечивается переходом к дальному протонному порядку под влиянием «регуляторных» белков [4]. В случае углеводородов (циклобутана, циклопентана) и в неорганических системах с водородной связью ($KH_2PO_4$) наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения около 200 $см^{-1}$ [4 и др.]. При этом выяснилось разное состояние сетки водородных связей не только от соотношения молекул воды и вещества, но и от расположения молекул воды, входящих в состав комплексов. Молекулы воды, входящих в состав этих комплексов располагаются на поверхности водных кластеров или в дефектах сетки Н-связей, или входят в состав молекулы $H_2O$, оторванной от сетки Н-связей воды [5] и в связи с этим комплексы с разным структурно-текстурным строением сетки водородных связей обладают разными свойствами и характеристиками.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вода опосредованно влияет на биоминерализацию, образуя протоматрицу будущего минерала, а наличие самих нанопримесей переходных металлов в воде можно рассматривать как начало возникновения зачаточных форм кристаллов – кристаллитов, из которых в дальнейшем формируются органические минералы и органо-минеральные агрегаты, и под влиянием которых происходит начало осадко- и породообразование. Ведущую роль в этом играют ионы железа (растворенные в воде) и их металлоорганические соединения и комплексы, являющиеся носителями магнетизма [6]. Вероятнее всего, они могут располагаться вместе с молекулами $H_2O$, на поверхности водных кластеров или в дефектах сетки водородных связей, или входить в состав молекулы воды, оторванных от сетки водородных связей, что ранее было установлено в системе вода – деметилсульфоксид [5]. Вода с ее изменением структурно-текстурных особенностей водородных связей и их сетки под влиянием нанопримесей и геомагнитных возмущений Земли (с возникновением спонтанной намагниченности) влияет, таким образом, на образование органических минералов, органо-минеральных агрегатов, осадка и на его литификацию с образованием породы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Седаева К.М. Железоуглеродные соединения как источники самоорганизующихся минеральных систем и как причина биологической активности живых организмов // Тез. докл. «Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия» – Сыктывкар: Геопринт. 1996. – С. 75-76.

2. Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Седаева К.М. Образование минерального вещества, его структурная упорядоченность, индивидуализация и агрегация как следствие возникновения электрических и магнитоупорядоченных кластеров переходных металлов // Матер. Межд. Минер. семин.: Структура и эволюция минерального мира – Сыктывкар: Геопринт. 1997. – С. 8-9.

3. Антипов Б.Г., Седаева К.М., Клеменкова З.С. Атомы переходных элементов как катализаторы и центры осадочного минерало- и породообразования // Матер. к II Уральск. кристаллогр. совещ. «Теоретическая, минералогическая и техническая кристаллография» – Сыктывкар: Геопринт, 1998. – С. 43-44.

4. Клеменкова З.С., Антипов Б.Г., Ямсков И.А. ИК-спектроскопическое доказательство влияния на структуру воды органических нанопримесей (исследование в области трансляционных и либрационных колебаний // Матер. IV Межд. симп. «Минералогические музеи» (26-30 июня 2002 г.), организованного на базе каф-ры минералогии геолог. ф-та СПбГУ. – СПб.: НИИЗК СПбГУ, 2002. – С. 283-284.

5. Кононова Е.Г., Клеменкова З.С. Изучение системы вода–диметилсульфоксид методами ИК- и ближней ИК-спектроскопии // Тез. докл. XV симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (14-18 июня 2010 г., Петрозаводск) – Петрозаводск, Ин-т биологии Кар НЦ РАН, МГУ им. Ломоносова, 2010. – С. 33.

6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ. 2003. – 287 с.

7. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

# EFFECT OF WATER AND NANOADMIXTURES OF TRANSITIONAL ELEMENTS ON BIOGENIC MINERALISATION AND SEDIMENTOGENESIS

**Sedaeva K.M.[1], Klemenkova Z.S.[2]**

[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: sedaeva-mgu@mail.ru*

[2]*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences(INEOS RAS), Moscow, Russia, E- mail: zklem@ineos.ac.ru*

ABSTRACT: The article considers a mechanism of the effect of water and nanoadmixtures of transitional metals on biomineralization and sedimentogenesis. In the opinion of the authors, the key role in the process is played by organo-metallic compounds and iron-complexes that carry magnetism [6], and water with a change of its textural-structural characteristics of its own hydrogen bonds and its lattice under the influence of nanoadmixtures and geomagnetic fluctuations of the Earth with the appearance of spontaneous magnetization, which affects the formation of biominerals and organo-mineral aggregates, sediments and rocks.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-190-193

# ОЦЕНКА НЕКАНЦЕРОГЕННОГО РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ СОДЕРЖАНИЯХ Fe И As В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ (НА ПРИМЕРЕ ГРУНТОВЫХ ВОД РАЙОНА ОЗ. ПОЯНХУ, КИТАЙ)

**Солдатова Е.А.[1], Дребот В.В.[1], Майер С.Э.[1], Сунь Чж.[2]**
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, E-mail: soldatovaea@tpu.ru*
[2]*Восточно-Китайский технологический университет, Наньчан, Китай, E-mail: zhxsun@ecit.edu.cn*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены вопросы оценки возможности развития негативных эффектов у населения от потребления вод с повышенными концентрациями Fe и As на примере грунтовых вод района оз. Поянху (Китай). Рассмотрены особенности миграции и возможные причины накопления упомянутых элементов в грунтовых водах. В пределах района исследований выделены территории, подверженные наибольшей опасности развития негативных неканцерогенных эффектов у населения.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема качества питьевых вод остро стоит во многих странах мира, и Китайская Народная Республика (КНР) не является исключением. Согласно наблюдениям, проведенным в 2000–2002 гг. Министерством Водных Ресурсов КНР, около 40% ресурсов подземных вод загрязнены и не пригодны для целей питьевого водопользования. Согласно данным Zhang et al. [7] 75 % сельского населения КНР использует подземные воды в питьевых целях, половина из них пользуются нецентрализованными источниками водоснабжения, и только 5% при этом применяет системы водоподготовки. Особенное остро стоит проблема загрязнения грунтовых вод, поскольку их использование не контролируется из-за отсутствия общенациональной системы мониторинга ресурсов подземных вод в сельской местности. Район оз. Поянху является примером подобной ситуации. Основными загрязнителями грунтовых вод здесь являются продукты сельскохозяйственной деятельности – соединения азота, однако наблюдаются превышения допустимых концентраций и по другим компонентам, например, Fe и As, которые способны провоцировать развитие негативных неканцерогенных эффектов. Следует отметить, что мышьяк воздействует на организм человека не только по некацерогенному механизму, но и является канцерогеном [2], однако вопрос развития канцерогенных эффектов в данной статье не рассматривался.

Одним из методов оценки качества воды и рисков для здоровья населения, связанных с ее потреблением, является методика оценки рисков, разработанная Американским агентством по охране окружающей среды, которая используется в данной работе для оценки рисков развития неканцерогенных эффектов у населения района оз. Поянху в связи с потреблением грунтовых вод с повышенными концентрациями Fe и As.

## 2. ОБЪЕКТЫ

Район исследований расположен в провинции Цзянси, юго-восточный Китай. Он занимает северную часть бассейна оз. Поянху и является не только уникальной водно-болотной экосистемой, но и важным сельскохозяйственным районом. Население ведет сельскохозяйственную деятельность на данной территории уже в течение нескольких тысячелетий. Сельхозугодья являются одним из наиболее распространенных видов земель вокруг оз. Поянху. Также следует упомянуть, что район исследований характеризуется достаточно высокой плотностью населения, среди которого превалирует сельское.

Объектом исследования являются неглубокозалегающие (2–20 м) грунтовые воды, которые в сельской местности используются населением в питьевых и хозяйственно-бытовых целях. Грунтовые воды характеризуются низкими значениями минерализации (17–768 мг/л). Значения pH вод варьируют от 4,5 до 7,7, со средним значением 6,2, преобладают слабокислые и нейтральные воды. В природных условиях грунтовые воды являются $HCO_3$–Ca и $HCO_3$–Ca–Na. Однако в некоторых случаях химический тип изменяется вплоть до $SO_4$–$HCO_3$–Ca, $HCO_3$–Ca–K, Cl–Na–Ca и даже Cl–$NO_3$–Na. Подобные вариации химического состава указывают на влияние антропогенных факторов на формирование состава грунтовых вод. Окислительно-восстановительные потенциал варьирует значительно от −91 до 382 мВ, однако преобладает окислительная обстановка с Eh > 100 мВ. Грунтовые воды, характеризующиеся восста-

новительной обстановкой и окислительной обстановкой с Eh < 100 мВ залегают преимущественно к западу от оз. Поянху в районе нижнего течения рр. Ганьцзян и Сюшуй.

## 3. МЕТОДЫ

В течение трех полевых сезонов (2013-2015 гг.) было отобрано 67 проб грунтовых вод из частных и общественных колодцев и скважин, являющихся источниками питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения для местного населения. Быстроменяющиеся параметры (pH, Eh, температура) измерялись *in situ*. Анализ химического состава производился в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета.

Риск развития неканцерогенных эффектов у мужского и женского населения в результате хронического потребления грунтовых вод оценивался на основе значений коэффициента опасности (HQ) по методике, разработанной Американским агентством по охране окружающей среды (US EPA):

$$HQ = CDI / RfD \quad (1)$$

где CDI – доза хронического ежедневного поступления потенциально опасного компонента в организм человека, мг/кг*сут; RfD – референтная доза (максимальное безопасное значение концентрации потенциально опасного компонента), мг/кг*сут. Референтная доза выбиралась согласно методике US EPA [6].

Среднее хроническое ежедневное поступление оценивалось по следующей формуле:

$$CDI = (C*WI*EF*ED) /(BW*AT) \quad (2)$$

где C – концентрация химического элемента в воде, мг/л; WI – суточное потребление воды, л/сут, принято равным 2 л/сут согласно статистическим данным [5]; EF – частота воздействия, сут/год, принято равным 350 сут/год согласно рекомендациям US EPA [5]; ED – продолжительность воздействия, лет, US EPA [5] рекомендует принимать данное значение равным 30 годам для взрослого населения, принимая во внимание миграцию населения; BW – масса тела, кг, согласно статистическим данным принята равной 66,2 и 57,3 кг для мужчин и женщин, соответственно; AT – величина, характеризующая осреднение по времени, дней, рассчитывается как ED*365 дней.

Для оценки суммарного (кумулятивного) риска развития неканцерогенных эффектов от одновременного воздействия нескольких потенциально опасных компонентов на организм человека использован индекс опасности (HI):

$$HI = \Sigma HQ_i, \quad (3)$$

где $\Sigma HQ_i$ – сумма коэффициентов опасности отдельных компонентов, объединенных в группы согласно механизму их воздействия на организм человека.

Если значение HQ и/или HI менее 1, риск развития неканцерогенных эффектов у населения в результате воздействия потенциально опасного компонента и/или группы компонентов маловероятен. Развитие неканцерогенных эффектов у населения вероятно при значении HQ (HI) равном 1 и более, при этом риск растет пропорционально значению HQ (HI).

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержания Fe в исследуемых грунтовых водах варьируют от 0,01 до 64,4 мг/л (табл. 1). Превышение концентраций Fe относительно стандарта КНР для питьевых вод [3] наблюдается в 13 точках опробования из 67. Повышенные относительно фоновых концентрации Fe распределены по всей территории района исследований, однако наиболее высоких значений они достигают в районе распространения грунтовых вод с восстановительной обстановкой, т.е. в нижнем течении рр. Ганьцзян и Сюшуй, поскольку именно восстановительная обстановка способствует накоплению Fe в растворенной форме, в то время как в окислительной обстановке Fe склонно осаждаться в форме оксидов и гидроксидов.

Концентрации As в исследуемых грунтовых водах изменяются от 0,00002 до 0,079 мг/л (табл. 1).

Таблица 1. Концентрация Fe и As в грунтовых водах района оз. Поянху

| Элемент | Концентрация, мг/л | | |
|---|---|---|---|
| | Min | Max | Фоновая |
| Fe | 0.01 | 64.40 | 0.07 |
| As | 0.00002 | 0.07912 | 0.00063 |

Превышение концентраций As относительно стандарта КНР для питьевых вод [3] характерно для 7 точек опробования из 67. Повышенные относительно фоновых концентрации As также приурочены к грунтовым водам, залегающим в районе нижнего течения рр. Ганьцзян и Сюшуй, и коррелируют с высокими концентрациями Fe (рис. 1), что подтверждается статистически зна-

чимой величиной коэффициента ранговой корреляции Спирмена ($r_s$ = 0.68 при $p < 0.05$). Это свидетельствует о взаимосвязи механизмов, контролирующих обогащение и накопление Fe и As в грунтовых водах изучаемой территории.

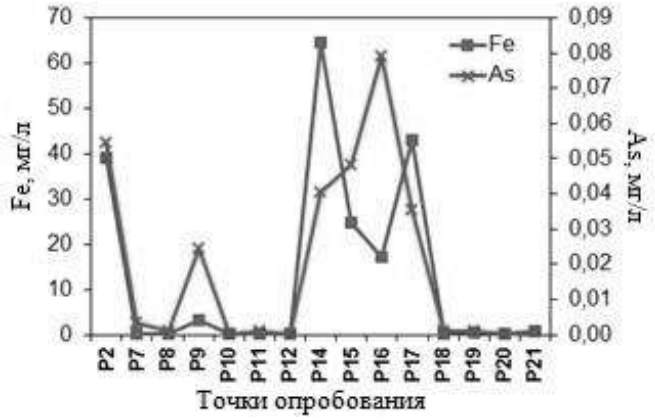



Рис. 1. Концентрации Fe и As в грунтовых водах в районе нижнего течения рр. Ганьцзян и Сюшуй.

Таким образом, повышенные концентрации As накапливаются в условия с Eh < 100 мВ, а значит можно предположить, что As мигрирует в грунтовых водах в трехвалентной форме, скорее, чем в форме $As^{5+}$ [1, 2]. Причиной накопления As в восстановительной обстановке, вероятно, является высвобождение сорбированного As при растворении оксидов Fe, как показано в работе Gräfe and Sparks [4]. Таким образом, мобилизация As будет сопровождаться накоплением Fe в двухвалентной форме. Следует отметить, что в восстановительных условиях с Eh < 0 преобладающей формой мышьяка будет $As^{3-}$ [1], которая характеризуется повышенной биологической доступностью [2].

Высокий риск развития неканцерогенных эффектов (табл. 2) от воздействия мышьяка, наблюдается в 7 точках опробования из 67, как для мужчин, так и для женщин, и приурочен нижнему течению рр. Ганьцзян и Сюшуй.

Таблица 2. Значения коэффициента опасности (HQ) при потреблении грунтовых вод района оз. Поянху

| Элемент | HQ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Мужчины | | Женщины | |
| | min | max | min | max |
| Fe | 0,00085 | 6,22 | 0,00098 | 7,18 |
| As | 0,0016 | 7,64 | 0,0019 | 8,83 |

Значения коэффициента опасности для Fe (табл. 2), превышающие единицу, наблюдается в лишь 5 точках опробования из 67. Следует отметить, что высокий риск развития негативных эффектов в результате воздействия Fe, содержащегося в питьевых водах, наблюдается в районе нижнего течения рр. Ганьцзян и Сюшуй и практически совпадает с территорией распространения повышенных неканцерогенных рисков от воздействия As.

Поскольку Fe и As имеют сходный механизм воздействия на организм человека, вызывая заболевания кожных покровов и оказывая негативное воздействие на иммунную систему [6], целесообразно рассчитать суммарный риск развития неканцероганных эффектов у населения от их совокупного поступления в организм человека с питьевыми водами. Значения индекса опасности (HI) при этом изменяются от 0,005 до 10,1 и от 0,006 до 11,7, для мужчин и женщин, соответственно. Распределение неканцерогенных рисков от суммарного воздействия Fe и As, содержащихся в питьевых водах, показано на рис. 2.

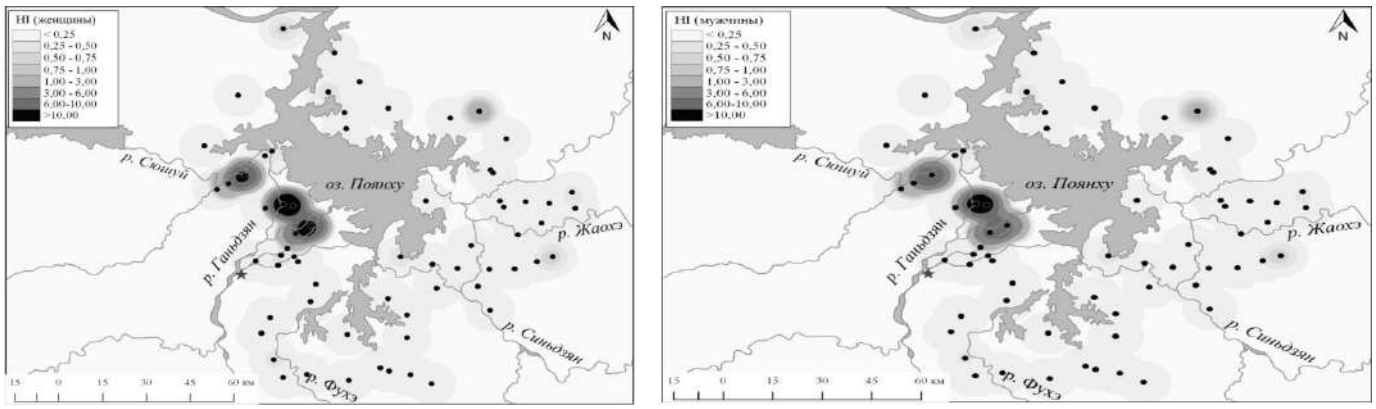



Рис. 2. Распределение неканцерогенных рисков от суммарного воздействия Fe и As, содержащихся в грунтовых водах района оз. Поянху: а) для женщин; б) для мужчин.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Накопление повышенных концентраций Fe и As в грунтовых водах района исследований связано с формированием восстановительной обстановки в водоносном горизонте в районе нижнего течения рр. Ганьцзян и Сюшуй. Здесь наблюдаются превышения ПДК для питьевых вод и повышенный риск развития неканцерогенных эффектов у населения. Количественная оценка риска с использованием коэффициента опасности позволила выделить в пределах района исследований поля распределения потенциальных рисков. Кроме того, неоспоримым преимуществом использованной методики оценки неканцерогенных рисков US EPA является возможность расчета суммарных рисков при повышенных концентрациях нескольких потенциально опасных компонентов, характеризующихся сходным механизмом воздействия на организм человека.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 17-77-10017.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путилина В.С. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция: аналит. обзор / В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2011. – 249 с.

2. ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Arsenic. – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007.

3. GB 5749-2006. Standards for drinking water quality. National standard of the People's Republic of China, 2006. [in Chinese].

4. Gräfe, M., Sparks, D .L. Solid phase speciation of arsenic. In R. Naidu et al (Eds): Managing arsenic in the environment. From soils to human health. – Collingwood, Australia: CSIRO Pub., 2006. – P. 75-92.

5. US EPA. United States Environmental Protection Agency. Region 4 Human Health Risk Assessment Supplemental Guidance. – Washington, 2014.

6. US EPA. United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS), 2015.

7. Zhang, R., Li, H. X., Wu, X. F., Fan, F. C., Sun, B. Y., Wang., Z. S., Zhang, Q., Tao, Y. Current situation analysis on China rural drinking water quality // Journal of Environment and Health. – V. 26. – 2009. – P. 3-5. [in Chinese].

## NON-CARCINOGENIC HEALTH RISK ASSESSMENT OF FE AND AS IN DRINKING WATER: A CASE STUDY OF SHALLOW GROUNDWATER IN THE POYANG LAKE AREA, CHINA

**Soldatova E.A.[1], Drebot V.V.[1], Maier S.E.[1], Sun Zh.[2]**
*[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, E-mail: soldatovaea@tpu.ru*
*[2]East-China University of Technology, Nanchang, China, E-mail: zhxsun@ecit.edu.cn*

ABSTRACT: The paper considers the issues of assessing the possibility of development of negative effects for human health due to the consumption of water with high concentrations of Fe and As on the example of shallow groundwater of the Poyang Lake area, China. Features of migration and possible causes of accumulation of the above mentioned elements in the shallow groundwater are considered. Areas that are most at risk of developing negative non-carcinogenic effects for human health are allocated within the Poyang Lake area.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-194-197

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОЗЕР ГУСИНООЗЕРСКОЙ ВПАДИНЫ

**Хажеева З.И., Санжанова С.С.**
*Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Sanzhanova7@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе приведены результаты исследований химического состава воды озер Гусиноозёрской впадины. Установлено, что в лесостепных ландшафтах Забайкалья на небольшой территории процессы формирования природных вод происходят по- разному, что отражается в смене химических типов воды малых озер. Проведен анализ миграции химических элементов в системе вода-почва на основе коэффициента геохимической подвижности.

Геохимические процессы и ландшафтные условия определяют миграционные потоки элементов и формируют их региональные фоновые уровни. Закономерности распределения и концентрирования химических элементов в разных ландшафтных обстановках в процессе осадкообразования в малых озерах обнаруживают широкие вариации химического состава вод. Содержание элементов в воде озер зависит от степени их извлечения из горных пород, контролируемое процессами взаимодействия вода-порода, эвапоритизации, физико-химическими свойствами самих элементов и геохимической обстановкой.

Объектами исследования настоящей работы являются озёра гусино-убукунской группы. Название дано по двум главным водоемам – оз. Гусиное и р. Убукун [1, 2]. Основой для такого объединения послужило расположение их в пределах Гусиноозёрской межгорной тектонической впадины мезозойского возраста, ограниченной на северо-западе Хамбинским, а на юго-востоке Моностойким хребтами (рис. 1).

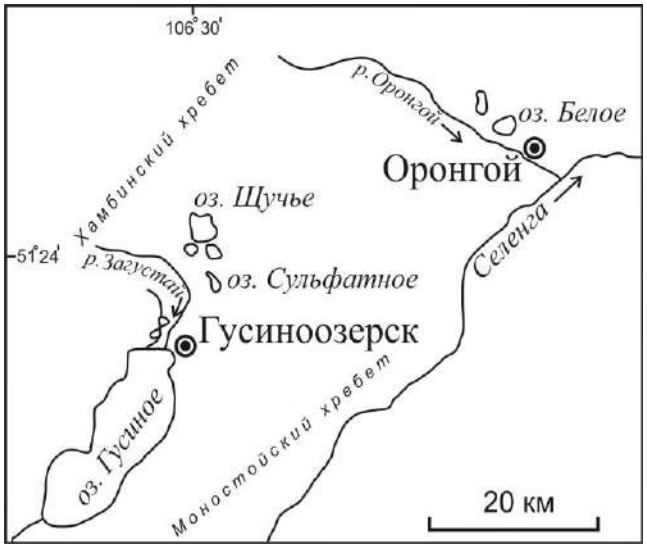



Рис. 1. Схема расположения исследованных озер Гусиноозерской впадины.

Морфометрические характеристики исследованных озер приведены в табл. 1.

Таблица 1. Морфометрические характеристики исследованных озер Гусиноозерской впадины

| Озеро | *H*,м | Глубина, м | $S_o$ |
|---|---|---|---|
| Белое | 525 | 1-2 | 0,7 |
| Сульфатное | 650 | До 2 | 0,76 |
| Гусиное | 549,5 | 20-25 | 164 |
| Щучье | 651 | 22-23 | 4,6 |

Примечание. *H* – абсолютные высоты, $S_o$ – площадь водного зеркала озер, км$^2$.

Гусиноозёрская котловина сложена породами различного возраста и генезиса. Изверженные породы представлены преимущественно гранитами (палеозой-мезозойский возраст) и эффузивами триаса и верхнего палеозоя. Среди метаморфических наиболее распространены гнейсы и кварциты докембрийского возраста, среди осадочных – континентальные отложения юрско-мелового возраста, а также рыхлые четвертичные образования [3]. Котловины всех озер заполнены континентальными осадками. В их составе принимают участие литологически различные породы – от крупно-галечных конгломератов и разнозернистых песчаников до алевритов и углей [4, 5].

Все озера гусино-убукунской группы находятся в идентичных климатических условиях. Резко континентальный климат озерной котловины характеризуется отрицательными показателями среднегодовых температур (-2, -3$^o$C), коротким периодом безморозных дней (95-100), сравнительно небольшими горными осадками (200-300 мм), 50% которых приходится на июль-август и лишь 15% - на холодный период года. Из-за сильных морозов зимой (отрицательная среднемесячная температура воздуха сохраняется в течение 6 мес.) отмечается ко-

роткий безледный период, озера промерзают на значительную глубину (до 1,2–1,4 м) [6].

Озера, расположенные в Гусиноозерской впадине, по концентрации солей отличаются широкой вариабельностью – от пресных с количеством 0,31–0,44 г/л до сульфатных озер с минерализацией 7,1–18,2 г/л. Максимальная концентрация солей отмечена в оз. Сульфатное (табл. 2). Геохимическая среда характеризуется значениями pH от 6,5 до 9,1, воды околонейтральные, слабощелочные и щелочные. Общая жесткость изменяется в широких пределах – от 1,3 до 38,5 мг-экв/дм$^3$. Минимальные значения жесткости 1,3–1,9 характерны для озер Гусиное и Щучье, максимальные – 22–38,5 мг-экв/дм$^3$ для Сульфатное и Белое.

Таблица 2. Химический состав воды исследованных озер

| Название озер | Ед. изм. | Белое | Сульфатное | Гусиное | Щучье |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCO^{3-}$ | мг/л | 1251 | 1617.0 | 183 | 195 |
| CO3- | -//- | 0 | 210.04 | | 0 |
| $SO_4^{2-}$ | -//- | 3350 | 6453.9 | 32.0 | 17.8 |
| $Cl^-$ | -//- | 347 | 2765.7 | 13.8 | 9.93 |
| $Na^+$+K | -//- | 1560 | 4764.4 | 34.4 | 60.9 |
| $Ca^{2+}$ | -//- | 16.0 | 36.07 | 26.1 | 13.0 |
| $Mg^{2+}$ | -//- | 458 | 432.35 | 15.8 | 7.90 |
| $F^-$ | -//- | 2.6 | 5.1 | 2.1 | 1.74 |
| $SiO_2$ | -//- | 15.7 | 2.19 | 3.0 | 14.1 |
| $NO^{3-}$ | -//- | 1.6 | 3.19 | 10.4 | 0.9 |
| ПО | -//- | 24.0 | 25.53 | 3.31 | 4.31 |
| TDS | г/л | 6.98 | 16.28 | 0.3 | 0.3 |

В анионном составе воды озер Гусиное и Щучье преобладают гидрокарбонатные ионы $HCO_3^-$ (74–83 %-экв.), на долю сульфат-иона и хлор-иона приходятся 7-16 %-экв. По анионному составу вода озер Гусиное и Щучье относится к гидрокарбонатному типу. Воды оз. Сульфатное и Белое характеризуются максимальной долей сульфат-иона $SO_4^{2-}$ (54–58 %-экв.) и (67–69 %-экв.) соответственно. В воде оз. Сульфатное доля хлор-иона $Cl^-$значительна и составляет 32–33 %-экв, доля гидрокарбонатных ионов минимальна 9-11%-экв. Воды оз. Сульфатное по анионному составу относится к сульфатно-хлоридному типу. В воде оз. Белое доля гидрокарбонатных ионов возрастает до 19-21 %-экв., доля хлор-иона составляет 9–11%-экв, сульфат-ионов – 67–69%-экв. По анионному составу вода озера Белое является преимущественно сульфатной.

Катионный состав озер также характеризуется разнообразием. Воды оз. Гусиное характеризуется практически равными долями кальция, магния и натрия (по 30-34 %-экв.), которые являются ведущими в ионном составе. В катионном составе озер Щучье, Сульфатное, Белое доля натрия преобладает и составляет 62-64, 89-91 и 60-62 %-экв. соответственно. В составе озера Белое возрастает доля магния до 36 %-экв. и характеризует, что воды относятся к магниево-натриевому типу. Воды озера Щучье характеризуются равными долями ионов кальция и магния (15,2–16,1 %-экв.), а озера Сульфатное – $Ca^{2+}$ (0,8–1,0 %-экв.), $Mg^{2+}$ (7,1–8,2 %-экв.). По катионному составу воды озера Сульфатное натриевого, а Щучье – натриево-кальциевого типов. Натрий является доминирующим катионом в воде озер с минерализацией выше 0,4 г/л. Таким образом, на исследуемой территории развиты пресные (оз. Гусиное, Щучье) и сульфатные воды (оз. Белое и Сульфатное).

Концентрации микрокомпонентов варьируют в широких пределах. В воде оз. Гусиное содержание большинства микроэлементов различаются на один-два порядка (табл.3). Максимальные концентрации в пределах n·100 наблюдаются для Sr, содержания в пределах одного порядка n·10 отмечаются для Li, B, Al, Mo, Ba, в пределах n- n·0,1 мкг/л – для P, V, Fe, Cu, Zn, As, Rb, U, Cr, Mn, Ni, Se, Sb, W, Pb. Остальные проанализированные элементы присутствуют в количествах, не превышающих n·0,01 мкг/л. Аналогичные содержания отмечены в воде оз. Щучье.

В воде оз. Сульфатное и Белое содержания микроэлементов различаются на 4-5 порядков. Максимальные значения в пределах n·1000-n·100 мкг/л характерны для Sr, Li, B, P, содержания Fe, Ba составляют десятки мкг/л. В отличии от других озер, в оз. Сульфатное содержания As, Mo, Sb, U возрастают до n·10 мкг/л. Содержания в пределах n- n·0,1 мкг/л характерны для Ti, V, Cr, Co, Se, Rb, Y, Zr, Sn, Sb, Hf, W, Pb, Th, La, Ce, Pr, Nd. Содержания остальных проанализированных элементов не превышают n·0,01 мкг/л.

В целом, содержания большинства проанализированных микроэлементов обнаруживают тенденцию к увеличению концентрации с ростом общего количества растворённых солей. Наиболее четкая корреляция между минерализацией и концентрацией элемента в воде озер

характерна для Li, B, Ti, V, As, Rb, Sr. Zr, Sb, Pb, U, La, Ce, Pr, Nd с коэффициентом корреляции 0,72-0,86. Окислительные условия и щелочная среда способствуют их миграции в водной среде сульфатных озер. Элементы, на миграцию которых влияют процессы гидролиза, соосаждения и сорбции в данной геохимической обстановке Al, Mn, Ni, Cu, Ga, Cd, наоборот, уменьшают концентрацию с ростом минерализации воды.

Таблица 3. Микроэлементный состав воды исследованных озер, мкг/л

| Элемент | Белое | Сульфатное | Гусиное | Щучье |
|---|---|---|---|---|
| Li | 649.6 | 1499 | 32.02 | 48.4 |
| Be | 1.06 | 0.09 | 0.044 | 0.02 |
| B | 506.8 | 641.33 | 46.9 | 52.1 |
| Al | 6.3 | 5.5 | 5.7 | 6.2 |
| P | 2.98 | 412.14 | 5.121 | 6.2 |
| Sc | 0.036 | 0.0046 | 0.0031 | 0.0042 |
| Ti | 2.82 | 5.64 | 0.079 | 0.084 |
| V | 5.62 | 4.15 | 1.03 | 1.16 |
| Cr | 4.49 | 0.9 | 0.08 | 0.24 |
| Mn | 0.22 | 0.18 | 6.9 | 5.4 |
| Fe | 88.8 | 93.12 | 7.6 | 6.31 |
| Co | 0.11 | 0.89 | 0.028 | 0.031 |
| Ni | 0.2 | 0.24 | 0.42 | 0.51 |
| Cu | 5.14 | 1.12 | 1.27 | 2.23 |
| Zn | 1.52 | 1.68 | 1.44 | 1.92 |
| Ga | 0.0058 | 0.0061 | 0.0042 | 0.0038 |
| Ge | 0 | 0.086 | 0.037 | 0.042 |
| As | 7.047 | 37.3 | 1.54 | 1.28 |
| Se | 0.08 | 2.37 | 0.12 | 0.14 |
| Rb | 3.23 | 7.39 | 1.46 | 1.72 |
| Sr | 5193 | 3656.2 | 931.1 | 928.6 |
| Y | 0.11 | 0.09 | 0.025 | 0.031 |
| Zr | 2.28 | 7.44 | 0.0014 | 0.0024 |
| Nb | 0.015 | 0.047 | 0.0014 | 0.0021 |
| Mo | 6.39 | 11.02 | 19.43 | 18.6 |
| Ag | 0.11 | 0.0012 | 0.0061 | 0.0058 |
| Cd | 0.05 | 0.047 | 0.088 | 0.061 |
| Sn | 1.217 | 0.33 | 0.019 | 0.024 |
| Sb | 1.17 | 11.1 | 0.18 | 0.16 |
| Cs | 0.086 | 0.038 | 0.0086 | 0.0078 |
| Ba | 17.79 | 44.61 | 29.39 | 28.6 |
| Hf | 0.1 | 0.15 | 0.0012 | 0.0011 |
| W | 0.39 | 3.56 | 0.46 | 0.32 |
| Tl | 0.0214 | 0.0082 | 0.0024 | 0.0019 |
| Pb | 8.68 | 3.68 | 0.65 | 0.58 |
| Bi | 0.022 | 0.018 | 0.0029 | 0.0022 |
| Th | 0.166 | 0.115 | 0.0082 | 0.0076 |
| U | 5.73 | 33.42 | 2.38 | 2.16 |

Сопоставление концентраций микроэлементов в воде оз. Сульфатное и Гусиное обнаруживает существенное обогащение микроэлементами воды оз. Сульфатное. Наибольшая степень концентрирования в воде оз. Сульфатное характерна для литогенных элементов Zr, Ti Li, Hf, Nb, тогда как ряд элементов демонстрируют снижение содержаний Ni, Mo, Cd в 1,5- 3 раза, Mn в 38 раза. Столь существенное повышение концентрации перечисленных литогенных элементов, характерных региональному геологическому строению, связано с выветриванием горных пород как естественного этапа эволюции системы вода-алюмосиликаты, который наступает с момента достижения равновесия воды с кальцитом [7].

Для оценки интенсивности миграции был рассчитан коэффициент геохимической подвижности по формуле, приведённой в работе [8], позволяющий оценить долю выноса элементов в раствор относительно доли, связываемой вторичными минералами. Анализ коэффициента геохимической подвижности, представленного в табл. 4, позволяет выявить процессы перераспределения в системе вода – донные отложения в озерах Гусиноозёрской впадины.

Таблица 4. Коэффициент геохимической подвижности химических элементов в озерах Гусиноозерской впадины

| Элемент | Коэффициент геохимической подвижности, $K_п$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Сульфатные озера | | Пресные озера | |
| | Белое | Сульфатное | Гусиное | Щучье |
| Na | 42.17 | 59.49 | 38.77 | 36.721 |
| K | 0.29 | 0.35 | 0.97 | 0.67 |
| Mg | 10.34 | 4.05 | 8.33 | 7.283 |
| Ca | 0.15 | 0.16 | 8.00 | 6.461 |
| Sr | 2.47 | 0.74 | 10.34 | 7.12 |
| P | 0.0005 | 0.031 | 0.0213 | 0.018 |
| Ti | 8.78E-05 | 7.5E-05 | 5.8E-05 | 5.2E-05 |
| Zr | 0.0011 | 0.0015 | 0.0002 | 0.0002 |
| Li | 3.10 | 3.07 | 3.55 | 3.31 |
| B | 7.26 | 3.93 | 23.65 | 20.42 |
| Mn | 2.5E-05 | 8.6E-06 | 0.0037 | 0.0017 |
| Al | 1.10E-05 | 4.8E-06 | 0.0007 | 0.0006 |
| Fe | 0.0003 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 |
| Zn | 0.0049 | 0.0020 | 0.36 | 0.28 |
| Cu | 0.036 | 0.0028 | 0.71 | 0.68 |

Из приведенных данных видно, что в изученных озер больше всех тенденцию к накоп-

лению в воде имеет натрий, причём с ростом минерализации его подвижность увеличивается. В пресных озерах по результатам расчета процессы перераспределения больше способствуют концентрированию в воде Ca, Sr, B, Mn, Zn, Cu, Al, Zr. Вместе с тем, экспериментальные данные показывают, что концентрации Li, B, Sr в воде сульфатных озёр на один-два порядка больше, чем в пресных озерах. Полученные коэффициенты геохимической подвижности хорошо соответствуют перераспределению Al, Mn, Zn, Cu в системе вода-донные отложения изученных озер.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пределах Гусиноозёрской впадины на небольшой территории, характеризующейся сходными ландшафтными и гидрографическими условиями, распространены малые озера с широкой вариацией минерализации и химического состава. Накопление микроэлементов в воде озер определяется питающими подземными водами, а дальнейшее их концентрирование процессами эвапоритизации, физико-химическими свойствами элементов и геохимической обстановкой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1.Захваткин А.А. Материалы по изучению озер Гусино-Убукунской группы. – М.: Изд-во АН СССР, 1932. – С. 201-228.

2. Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Новосибирск: Наука, 1984. – 151 с.

3. Колдышева Р.Я. Многолетнемерзлые породы. // Гидрогеология СССР. Т. XXII. Бурятская АССР. – М.: Недра, 1970. – С. 67-88.

4. Очиров Ц.О. Геология Гусино-Иволгинской части Бурятии. – Улан-Удэ, 1964. – 156 с.

5. Лунина О.В., Гладков А.С. Разломно-блоковое строение и напряженное состояние земной коры Гусиноозерской впадины и прилегающей территории (Западное Забайкалье). – Геотектоника. – 2009. – №1. – С. 78-96.

6. Мельничук Н.Л. Физико-географические условия. // Гидрология СССР. Т. XXII. Бурятская АССР. – М.: Недра, 1970. – С. 18-37.

7. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: Т.2.: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.

8. Щварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998.– 366 с.


## GEOCHEMICAL FEATURES OF REDISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE WATER-BOTTOM SEDIMENTS OF THE LAKES OF THE GUSINOOZERSKY DEPRESSION


**Khazheeva Z.I., Sanzhanova S.S.**
*Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude*



ABSTRACT: The results of investigations of the chemical composition of water of the lakes of the Gusinoozersk depression are presented. It is established that in the forest-steppe landscapes of Transbaikalia in a small area the processes of formation of natural waters occur in different ways, which is reflected in the change in the chemical types of water in small lakes. The migration of chemical elements in the water-soil system is analyzed on the basis of the coefficient of geochemical mobility.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-198-200

# ФОРМИРОВАНИЕ ЗАКОЛЬМАТИРОВАННЫХ ЗОН В ОКОЛОСКВАЖИННОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОЙ СРЕДЕ

**Цымбалов А.А.**
*ООО Группа компаний «Архимед», Саратов, Россия, E-mail: arhimed64@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе выделены причины явления кольматации околоскважинных зон источников подземных вод. Рассмотрены циклы формирования кольматационного осадка. Сделан вывод о том, что знание механизма зарождения осадка кольматанта в околоскважинной зоне, направления распространения фронта роста осадка имеет применимость в разработке низкоэнергетических методов (МРС-СИЦА) по декольматации водопроницаемых грунтовых сред. Работа выполнена в рамках Программы НИР ООО «Архимед» Arh. № ТЭР-R 642012-0001.000 «Исследование процессов кольматации околоскважинной среды и разработка методов декольматации водопропускных устройств: п.п. «а» - «е»; разд. 1, разд. 2.» .

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кольматация околоскважинных зон водозаборных скважин является основной проблемой работоспособности городского и сельского водоснабжения из подземных вод. По экспертным оценкам ежегодные потери в РФ от явления кольматации скважин на воду составляют до 2 млрд рублей [4].

Формирование кольматации околоскважинных зон водозаборных скважин происходит при определенных условиях и имеет несколько этапов. Описание разрушения твердого кольматанта в лабораторных условиях может позволить выработать методику декольматации.

## 2. ОСОБЕННОСТИ КОЛЬМАТАЦИИ ОКОЛОСКВАЖИННЫХ ЗОН

Выделим причины, по которым при эксплуатации скважин на воду не выполняются мероприятия по борьбе с кольматацией водопропускных элементов: 1.Отсутствие достоверного мониторинга за состоянием скважины органами технического контроля и сбора информации по результатам плановых (одиночных) обследований.

2. Отсутствие инженерной культуры технических работников, отвечающих за эксплуатацию водозаборных сооружений на промышленном (гражданском) объекте.

3. Отсутствие у проектировщика знаний о возможности возникновения кольматации в период эксплуатации скважины и мер по ее предотвращению предусмотренные им в рабочем проекте буровых работ.

Современное состояние изученности процесса кольматации и осадкообразования в околоскважинной зоне (ОСЗ) свидетельствует о практическом отсутствии, как исследований, так и приемов, позволяющих управлять генезисом кольматации водозаборной скважины на научной основе. С момента описания этого явления (Избаш С.В.,1933) и до настоящего времени нет единой точки зрения на механизм кольматации водонасыщенной грунтовой среды [18]. Недостаточная изученность кольматации грунтов и пород объясняется трудностью моделирования этого физического процесса. Моделирование процесса кольматации не претерпело дополнений с момента исследований фильтрации малоконцентрированных суспензий, связанных с началом развития мелиорации и гидротехники в СССР [1,2].

Наше видение процесса кольматации в околоскважинной зоне основано на научных материалах выполненных в смежных отраслях и работах автора [3–7], в которых описаны состав и структура кольматанта, условия и виды кольматации водозаборных скважин. Практика наших исследований связанна с отбором образцов твердого кольматанта из прифильтровых зон закольматированных скважин (Саратовская обл.) и изучением их по шлифам (СГУ, СГТУ) и ренгенотомографическим слайдам (РГУ НиГ, МГУ, ВСЕГИНГЕО) [3]. Экспериментальная работа позволила нам раскрыть влияние кольматации на проницаемость грунтовой водной среды. По результатам этих исследований и с учетом обобщенного опыта других специалистов автор в данной работе предлагает схематичную физическую картину кольматации ОСЗ в водозаборной скважине.

Кольматация в ОСЗ происходит с момента начала эксплуатации скважины и ее первоначальные очаги зарождаются одновременно в различных местах по всему объему (внешнему и внутреннему) околоскважинного пространства и фильтрационной колонны скважины. Интенсивность роста и направление фронта ро-

ста осадка формируется в зависимости от температурного градиента, химического состава подземных вод, геологического состава эксплуатационного горизонта, остаточного фильтрата в пласте и кольматационного экрана в приствольной зоне скважины после ее промывки.

Росту кольматанта и объемному обрастанию в ОСЗ способствуют карманы, застойные зоны фильтрации и консолидация гравийной обсыпки. Карманы образуются при гидравлической трамбовке обсыпки. Застойные зоны фильтрации получаются от эксцентриситета обсадной трубы относительно контура цилиндрической поверхности скважины. Консолидация ОСЗ - от нагрузки вышележащих слоев ненарушенного массива пласта, депрессии пласта от импульсов водозаборного устройства в момент пускового режима, способствующих смещению обсыпки.

Подземная вода представляет собой многокомпонентную жидкую систему, куда входят газы, микроорганизмы, минеральные и органические вещества. Она может находиться в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Большую роль и влияние на генезис кольматации подземных вод играет её минерализация (катионно-анионный состав). Формирование очаговых центров первичного слоя осадка на перфорации, ячейках поверхности (металл, пластик) фильтрации зависит от температурного градиента и определяет скорость фазовых переходов на границе раствор-осадок.

Образование осадка кольматанта включает четыре цикла (рис.).

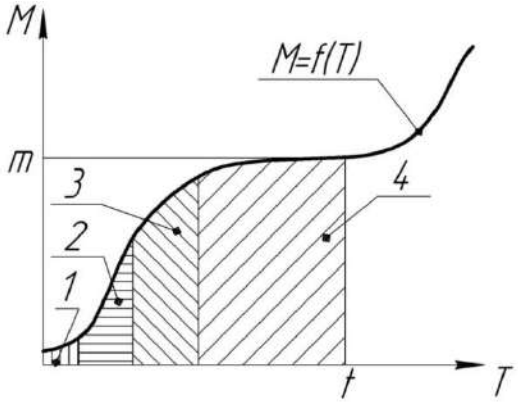



Рис. Циклы процесса образования кольматационного осадка:

1-индукция, 2-осаждение, 3-созревание осадка, 4-уплотнение структуры, M – общая масса кольматационного осадка в ОСЗ, m – текущая масса кольматационного осадка в ОСЗ, T – общее время образования кольматационного осадка в ОСЗ, t – текущее время образования кольматационного осадка в ОСЗ.

Для первого цикла (1) характерны: а) образование начального элемента осадка в результате химических реакций, б) кристаллизация соединений кольматанта, в) адсорбция на поверхности твердой фазы (зерна ОСЗ, обсадной трубы) с образованием двойного электрического слоя. На втором цикле (2) может происходить коагуляция, солеотложение, биообрастание. На третьем (3) – твердая фаза способствует созреванию осадка кольматанта. На четвертом (4) цикле рекристаллизация упорядочивает кристаллическую решетку осадка кольматанта и происходит его уплотнение и упрочнение (коксование и полимеризация).

## 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из предложенной схемы следует, что кольматационный осадок в межзерновом пространстве и поровых каналах имеет дифференцированный характер, состоящий в виде жидкости с дисперсными включениями, гелеобразного вещества и твердой субстанции.

Как показали наши обследования извлеченных закольматированных фильтров скважин на воду, фронт нарастания кольматационного осадка формируется в них от наружной стенки обсадной трубы по радиусу в направлении пласта.

Таким образом, на основании представленного материала можно сделать выводы:

1. Механизм зарождения осадка кольматанта в ОСЗ, фронт распространения его роста позволят разрабатывать новые и совершенствовать существующие (ВИГДОС-СИЦА [6]) низкоэнергетические методы декольматации водопроницаемых грунтовых сред МРС-СИЦА [4, 5].

2. Стадии формирования генезиса кольматации в ОСЗ могут иметь применимость и в смежных отраслях.

*Работа выполнена в рамках программы НИР ООО «Архимед» Arh. № ТЭР-R 642012- 0001.000 «Исследование процессов кольматации околоскважинной среды и разработка методов декольматации водопропускных устройств: п.п. «а» –«е»; разд. 1, разд. 2».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куприна Г.А. Кольматация песков/ Г.А. Куприна; под ред. Е.М. Сергеева. – М.: Изд-во МГУ, 1968. – 175 с.

2. Орнатский Н.В.,Сергеев Е.М., Шехтман Ю.М. Исследование процесса кольматации песков / Н.В. Орнатский, Е.М. Сергеев, Ю.М. Шехтман. – М.: Изд-во МГУ, 1955. – 183 с.

3. Цымбалов А.А. Влияние открытия кольматации водонасыщенных сред на развитие основ декольматации околоскважинных зон / А.А. Цымбалов // Яковлевские чтения [Электронный ресурс]: сб. докл. XII межд. науч.-техн. конф., посвящ. памяти акад. РАН Сергея Васильевича Яковлева (г. Москва, 15 марта 2017 г.). – М.: Изд-во Нац. иссл. Моск. гос. строит. ун-та, 2017. – С. 210-216.

4. Цымбалов А.А. Метод наилучших доступных технологий в регенерации закольматированных водозаборных скважин / А.А. Цымбалов // Сергеевские чтения. Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых: материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (г.Москва, 4-5 апреля 2017 г.). Вып. 19. – М.: РУДН, 2017. – С. 434-439.

5. Цымбалов А.А. Предпосылки к разработке метода ремонтно-восстановительных работ скважинных водозаборов в условиях биохимической кольматации / А.А. Цымбалов // Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии; под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко [и др]: сб. науч. тр. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова по материалам 34-ой всероссийской конференции с международным участием (г. Москва, 29-30 июня 2016 г.). – М.: Макспресс, 2016. – С. 272-279.

6. Цымбалов А.А. Регенерация подземных источников при проведении восстановительных работ после чрезвычайных ситуаций / А.А. Цымбалов // Анализ, прогноз и управление природными рисками в современном мире: сб. науч. тр. РАН, Ин-т геоэк. РАН, Всерос. НИИ по проб. ГО и ЧС по материалам 9-ой междун. науч.-практ. конф. «Гео риск-2015» в 2-х т., Т. 2.; под ред. акад. РАН В.И. Осипова. – М.: РУДН, 2015. – С. 415-419.

7. Цымбалов А.А. Роль сейсмогидрогеологических эффектов в решении проблем декольматации околоскважинных зон: предразрушение и разрушение. Ч.1. / А.А. Цымбалов // Актуальные проблемы современной сейсмологии: сб. науч. тр. Академии наук РУз, Ин-т сейсм. АН РУз по материалам международной конференции, посвященной 50-летию Института сейсмологии АН РУз (г. Ташкент, 14-16 октября 2016 г.). – Ташкент: ООО «Mukriddin Press», 2016. – С. 117-118.

## FORMATION OF ZAKOLMATIZED ZONES IN THE NEAR WELLBORE WATER-SATURATED MEDIUM

**Tsymbalov A.A.**
*LLC Group of companies «Archimedes», Saratov, Russia, E-mail: arhimed64@mail.ru*

ABSTRACT: The causes of the phenomenon of the colmatation of the wellbore zones of groundwater sources are highlighted. We consider cycles of colmatational growth on the filtration surface. The conclusion is made that the knowledge of the mechanism of nucleation of the sediment of the colmatant in the near wellbore zone, the direction of propagation of the sediment growth front, is applicable in the development of low-energy methods (MRS-SITSA) for decolmatizing water-permeable ground media. The work was carried out within the framework of the Research Program of LLC «Archimedes» Arh. № TER - R 642012-0001.000 «Investigation of the processes of colmatization of the well-well environment and the development of methods for decolmatizing water-penetration devices: p. «a» - «e»; Section 1, Section 2.».

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-201-204

# СИЛА РАЗУПЛОТНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДЫ И ЕЕ РОЛЬ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ПРОЦЕССАХ

**Шабалин Л.И.**
*Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск, Россия, e-mail: shabalinli@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: Показана роль открытой автором и экспериментально подтвержденной силы разуплотнения поверхностного слоя веществ (в первую очередь воды) в образовании месторождений полезных ископаемых и магматических пород. Она также проявляется во множестве других физических процессов, связанных с поверхностью веществ.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вода является важнейшим компонентом, участвующим в геологических процессах на поверхности Земли и в земной коре. Особенно существенную роль играет поверхностный слой воды, так как он непосредственно контактирует с поверхностью горных пород, где осуществляются все процессы их преобразования.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Автором сделана заявка на открытие новой неизвестной ранее фундаментальной силы, названной сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ, сокращенно СРПС [1]. Сущность ее заключается в том, что в период образования новых участков поверхностного слоя (возникновения трещин, растекания воды и т.д.) эти участки разуплотняются и расширяются с силой, равной силе температурного расширения для веществ в целом (температурная составляющая) и с силой осмотического давления для растворенных в них веществ (осмотическая составляющая в жидкостях, в первую очередь в воде)) [2, 3, 4, 5]. Проведены простейшие эксперименты, подтверждающие существование этой силы. В частности показано, что вода, растекающаяся вдоль микропор при смачивании сухих семян растений (гороха) создает огромную силу, которая способна поднять вес около 60 т, т. е. равный весу четырех груженных камазов на площадке в 1 м$^2$. Аналогичная и даже большая сила проявляется при разбухании в воде древесины. Эксперименты со смачиванием слюды – флогопита подтверждают величину действия этой силы [6]. Ни одна из известных человеку действующих в воде сил – поверхностное натяжение, капиллярное поднятие, осмос, расклинивающее давление Дерягина не способны создать такое давление, так как являются очень слабыми. Растворенные в воде вещества, благодаря действию осмотической составляющей СРПС, создают осмотическое давление и избирательную проницаемость мембран, жизненно необходимых для существования растений и живого мира на Земле. Поверхностный слой веществ является важнейшей природной наноструктурой [4].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на выдвинутых представлениях об осмотической составляющей СРПС (О-СРПС) автором выдвинута идея о существовании неизвестного ранее физического эффекта, названного микропородиффузионным каталитическим эффектом (МДК-эффект), играющего важную роль в геологических процессах. Сущность его заключается в том, *что в ультратонких порах (микропорах) диаметром меньше двух средних расстояний между молекулами растворенного в воде вещества происходит одновременно два процесса: 1) ускорение движения этих молекул к выходу из микропор за счет действия осмотической составляющей СРПС как силы, выталкивающей молекулы из нее; 2) ускорение химического взаимодействия каждой отдельной растворенной молекулы со стенками микропор за счет более частого соударения с ним.* Чем тоньше миропора, тем быстрее эти процессы, тем больше ускоряются химические реакции внутри микропор. Все это подтверждено проведенными автором экспериментами по коррозии металлов.

На основании этих представлений автором предложен механизм преобразования геологической материи в земной коре, который назван механизмом диффузионного флюидозамещения. Он определяется как процесс зарождения прожилково-жильных минеральных образований в деформированных растворонасыщенных породах с диффузионным перемещением химических компонентов из зон сжатия в зоны растяжения при существенном роли МДК-

эффекта, метасоматоза и коллоидных или полимеризованных растворов.

Выделяются два типа диффузионного флюидозамещения: 1) магматическим расплавом, 2) высококонцентритрованным гелеобразным (магмоподобным) флюидом существенно кварцевого, карбонатного, сульфидного, окиснорудного, флюоритового и тому подобного состава после его затвердевания, относимого обычно к продуктам гидротермальной деятельности или диагенеза. Первый тип образуется на больших глубинах в области высоких температур и давлений, а второй – ближе к поверхности земли, где формируются рудные месторождения и происходят диагенетические преобразования пород.

Осмотическая составляющая СРПС в виде МДК-эффекта играет решающую роль в поддержании постоянной проницаемости горных пород земной коры при осуществлении метасоматических процессов, рудо- и магмообразовании. МДК-эффект способствует ускорению движения всех растворенных молекул по мере сужения микропоры или микротрещины, когда ее диаметр становится меньше среднего расстояния между молекулами. При метасоматозе в тонкой флюидной пограничной пленке между растущими кристаллами и вмещающей породой – разновидностью микропоры – имеются растворенные компоненты как привносимые извне, так и растворяемые здесь же из вмещающей породы. Все они с одинаковой силой будут стремиться удалиться за пределы этой пленки в более широкие ее участки, если толщина этой пленки будет уменьшаться по каким-либо причинам: или вследствие ее сжатия горным давлением, или в результате ускоренного роста метасоматических кристаллов и замедленного растворения вмещающей породы. Значит в этом случае растворение минералов вмещающей породы будет ускоряться, так как будет уменьшаться концентрация растворенных компонентов. При этом рост метасоматических кристаллов будет замедляться, так как уменьшится привнос нового вещества извне для его образования. Чем меньше толщина флюидной пленки, тем больше ускорятся эти процессы в соответствии с действием МДК-эффекта и, значит, тем быстрее стенки будут стремиться к расширению, противодействуя сжимающим их силам. Когда, наконец, действие МДК-эффекта достигнет такой величины, что вызванная им скорость расширения стенок флюидной пленки превысит скорость действия факторов, способствующих уменьшению ее толщины, т.е. горного давления или физико-химических факторов, ведущих к закупорке пленки осаждающимися компонентами. Начиная с этого момента толщина пленки вновь начнет уменьшаться до определенного стабильного размера, когда действие сжимающих ее факторов выранивается с действием расширяющих ее. Кроме того, особенностью МДК-эффекта является, как отмечено выше, ускорение химических реакций в миропорах за счет увеличения частоты соударения каждой из молекул со стенками микропор. Иначе говоря, каждая молекула за счет более частого соударения со стенками флюидных пленок стремится быстрее встроиться в кристаллическую решетку растущего метасоматического кристалла. Причем это делают молекулы, как привнесенные извне, так и растворенные из вмещающей породы. В результате этого быстрее растет метасоматический кристалл и быстрее растворяется и ускоряются метасоматические процессы по преобразования одной породы в другую. Таким образом, МДК-эффект, созданный за счет действия О-СРПС, способствует поддержанию постоянной проницаемости горных пород и определенной толщины межзерновых флюидных пленок в течение всего хода метасоматических процессов. Он инициируется за счет тектонических подвижек, создающих трещинные пустоты, куда «складируются» все избыточные компоненты химических реакций при метасоматозе с образованием здесь гидротермальных образований – рудных, кварцевых, карбонатных и другого типа прожилков и жил. Эти явления составляют только одну из сторон действия механизма диффузионного флюидозамещения при образовании гидротермальных месторождений и магматических пород.

Деятельности одного МДК-эффекта недостаточно для осуществления залечивания «ран» в толще земной коры, нанесенных тектоническими подвижками. Если выносимые в трещины химические компоненты будут быстро повышать свою концентрацию и, достигнув пересыщения раствора, сразу же осаждаться на стенках трещин в виде минеральных слоев, то они практически сразу же перекроют все подводящие каналы метасоматоза и он быстро прекратится, едва успев начаться. Но есть единственная возможность для его продолжения, если вынесенные химические компоненты будут образовывать коллоидные или полимеризованные частицы. Это связано с тем, что с появ-

лением этих частиц становится возможным образование высококонцентрированного гелеобразного флюида в пустотах за пределами микропор. Этот флюид не препятствует деятельности МДК-эффекта вплоть до того, как будут достигнуты его общая высокая концентрация и вязкость, поскольку сам раствор, в котором взвешены коллоидные частицы, имеет сравнительно невысокую концентрацию за счет постоянного образования этих частиц из отдельных молекул растворенного в нем вещества. Тем самым постоянно поддерживается способность раствора принимать компоненты, выносимые из микропор, до почти полного исчезновения этого раствора, вытесняемого коллоидными, полимеризованными или комплексными частицами. В результате этого завершается активная фаза метасоматического процесса, так как в условиях большой вязкости диффузионная подвижность компонентов снижается до минимального уровня. Процессы обычной объемной диффузии и инфильтрации способствуют в основном выравниванию концентрации компонентов во флюидах, но не служат главной причиной их образования.

Формирование частиц коллоидных размеров обусловлено действием температурной составляющей СРПС (Т-СРПС), которая образует поверхностную пленку с некоторыми свойствами твердого тела, которая определяет их размер и препятствует слипанию и выпадению в осадок. Следовательно, в формировании механизма диффузионного флюидозамещения участвуют как температурная, так и осмотическая составляющие СРПС.

После формирования высококонцентрированного флюида происходит его кристаллизация с формированием различных гидротермальных жильных образований в близповерхностных зонах земной коры при сравнительно невысоких температурах. На больших глубинах земной коры в условиях высоких температур осуществляется подобный же механизм диффузионного флюидозамещения, но с образованием больших масс силикатных горных пород в виде магматических пород – кислых, средних, основных и ультраосновных, которые внедряются в виде крупных интрузий, или изливаются на поверхность в виде вулканических образований. В связи с тем, что кремнезем и щелочные компоненты, образующие кислые породы обладают гораздо большей растворимостью по сравнению с основаниями, масштабы формирования кислых магматических пород намного превосходят таковые основных и ультраосновных пород, поэтому именно ими обогащается в первую очередь верхняя часть земной коры в ходе дифференциации первичного вещества земных оболочек.

Автором также показана роль СРПС в ряде других геологических процессов: содействие СРПС перекристаллизации и пластическим деформациям пород при динамометаморфизме и складчатости, регулирование механизмом диффузионного флюидозамещения землетрясений в земной коре (автором, основываясь на этих идеях, получен патент на способ предотвращения катастрофических землетрясений, патент РФ № 2140492 от 24.06.98), в генезисе нефтяных месторождений, в гидрогеологических процессах, инженерной геологии, геокриологии и осадочных процессах [5].

Действие СРПС проявляется в жидких, твердых и газообразных веществах, участвуя во множестве других физических процессов, например осмосе, избирательной проницаемости мембран, создании силы роста корней и стволов растений, поверхностное натяжение, гетерогенное горение, кавитация и еще более 30 процессов, что описано в моих предыдущих работах.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная информация свидетельствует о том, что сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ является фундаментальным явлением природы и необходимо привлечение всей мировой науки к ее дальнейшему исследованию и использованию в практической деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды как фундаментальное явление природы, создающее обмен веществ (заявка на открытие). – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2000. – 151 с.

2. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ. 2001. – Новосибирск: СНИИГГиМС. – 192 с.

3. Шабалин Л.И. Введение в молекулярную физику поверхности. – Новосибирск: СНИИГиМС, 2007. – 256 с.

4. Шабалин Л.И. Поверхностные и собственно наноструктуры жидких твердых и газообразных веществ. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2009. – 315 с.

5. Шабалин Л.И. Генезис агатов, гидротермальных месторождений и магматических пород как результат действия СРПС. СНИИГГиМС. – Новосибирск, 2013. – 292 с.

6. Шабалин Л.И. Куда идет человечество. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 372 с.

# FORCE DECONDENSATION OF THE SURFACE LAYER OF WATER AND ITS ROLE IN GEOLOGICAL AND OTHERS PROCESSES

**Shabalin L.I.**
*Siberian scientific institute of geology, geophysics and mineral resources. Novosibirsk, Russia*

ABSTRACT: The role of discovered by the author and experimentally confirmed force – force of decondensation of the surface layer of substances (first of all water) in origin of mineral deposits and magmatic rocks is shown. It is also manifested in many others physical processes, the action of which is connected with the surfaces of substances.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-205-206

# ГИДРОХИМИЯ КАРСТОВЫХ ВОД ТУКУРИНГА-ДЖАГДИНСКОГО МАССИВА

**Шестеркин В.П.**
*ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, Россия, E-mail: shesterkin@ivep.as.khb.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены гидрохимические особенности карстовых вод Тугурингра-Джагдинского массива (Зейский район Амурской области). Наибольшие значения pH и минерализации, концентрации катионов кальция, гидрокарбонатного и сульфатного ионов отмечены в воде притоков Зейского водохранилища, наименьшие – рек южных склонов хр. Тукурингра. Повышенные значения pH и концентрации катионов кальция, гидрокарбонатного и сульфатного ионов зафиксированы в речных водах южных склонов хр. Джагды.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Приамурье характеризуется ограниченным распространением карбонатных пород, энергично подвергающихся процессам карстообразования. В Зейском районе Амурской области мраморизованные известняки отмечаются в синийских и девонских образованиях. Мощные залежи известняков приурочены к ольдойской свите девона [3]. В карстовом отношении район слабо изучен [2]. Отсутствует и информация о химическом составе воды малых рек исследуемого района.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на малых таежных реках в бассейнах рр. Тында, Гулик и Арби Зейского района в летнюю межень 2014 г. Аналитические работы осуществляли в Межрегиональном центре экологического мониторинга гидроузлов (№ ROCC RU 0001. 515988) при ИВЭП ДВО РАН по принятым при гидрохимических работах методам.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карстовые воды Тукурингра-Джагдинского массива по химическому составу относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция, первому типу [1]. В солевом составе этих вод в условиях слабого антропогенного влияния отмечаются большие различия, вызванные особенностями состава подстилающих пород.

Воды рр. Широковская и Большой Гармакан (притоков Зейского водохранилища), дренирующих мраморизованные известняки восточных склонов хр. Тукурингра, выделяются максимальными значениями pH и минерализации, концентраций ионов кальция и магния, гидрокарбонатного и сульфатного ионов (табл.). Минерализация вод исследуемых рек превышает 115 мг/дм$^3$. Среди катионов отмечается значительное доминирование иона кальция (68% мг-экв.), второе место занимает магний (21–24 % мг-экв.). В анионном составе преобладает гидрокарбонатный ион (78–79 % мг-экв), существенно меньше доля сульфатного иона (20–21% мг-экв).

В воде р. Малый Гармакан, дренирующей интрузивные породы, содержание кальция и магния, сульфатного иона на порядок ниже (табл.). Меньше значение pH и различия между концентрациями ионов кальция (45 %-мг-экв) и магния (38,0 % мг-экв).

Воды малых рек Гумик, Большая Эракингра, Большая Мокча и др., дренирующих мраморизованные известняки западных склонов хр. Тукурингра, в отличие от рр. Бол. Гармакан и Широковская, характеризуются более низкими значениями минерализации и pH, концентраций ионов кальция и магния, гидрокарбонатного и сульфатного ионов. Среди катионов также доминирует ион кальция (60–66 % мг-экв), более высокой является доля иона магния (25–34 % мг-экв). В составе анионов отмечено значительное преобладание гидрокарбонатного иона (79–92 % мг-экв).

Воды р. Алленга, Тында и др., дренирующих южные склоны хр. Джагды характеризуются повышенными величинами pH, содержанием гидрокарбонатного и сульфатного ионов, ионов кальция. В отличие от ранее рассмотренных участков в катионном составе вод этих рек доля иона кальция является наиболее высокой (70–71 % мг-экв), а магния наименьшей (17–20 % мг-экв). Среди анионов преобладание гидрокарбонатного иона достигает 76 % мг/экв.

Содержание ионов калия и хлоридных ионов в водных объектах исследуемого района распределено относительно равномерно, находится ниже 0,5 мг/дм$^3$.

Концентрации биогенных веществ, за исключением минеральных форм азота, в карстовых водах крайне низкие, изменяются в узких пределах. Наименьшее содержание аммонийного азота отмечается в воде рек с максимальны-

ми величинами pH и минерализации, а наибольшее – в воде рек заболоченных территорий. Среди минеральных форм азота преобладает нитратная, которая достигает 0,23 мг $N/дм^3$. Повышенное содержание этого вещества в воде рр. Широковская, Гулик, Бол. Эракингра и др., также как и в воде таежных рек Сихотэ-Алиня, может быть обусловлено влиянием пирогенного фактора [5].

Таблица. Химический состав вод рек Тугурингра-Джагдинского массива

| Показатель | Малый Гармакан | Большой Гармакан | Широковская | Алленга | Большая Эракингра | Большая Мокча | Гулик |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH, ед. pH | 6,81 | 7,88 | 7,83 | 7,51 | 6,95 | 7,32 | 7,18 |
| $Na^+$, мг/$дм^3$ | 1,2 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 1,2 | 1,8 | 2,5 |
| $K^+$, мг/$дм^3$ | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 |
| $Ca^{2+}$, мг/$дм^3$ | 2,9 | 19,7 | 23,0 | 16,8 | 11,9 | 9,0 | 18,1 |
| $Mg^{2+}$, мг/$дм^3$ | 1,5 | 4,2 | 4,2 | 3,0 | 4,0 | 2,7 | 4,2 |
| $HCO_3^-$, мг/$дм^3$ | 18 | 73 | 82 | 58,0 | 60 | 41 | 82 |
| $SO_4^{2-}$, мг/$дм^3$ | 2,8 | 14,9 | 17,5 | 14,1 | 4,7 | 7,8 | 5,4 |
| $Cl^-$, мг/$дм^3$ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| $N-NH_4^+$, мг/$дм^3$ | 0,19 | 0,06 | 0,08 | 0,22 | 0,05 | 0,14 | <0,05 |
| $N-NO_3^-$, мг/$дм^3$ | < 0,04 | 0,07 | 0,20 | 0,06 | 0,17 | 0,03 | 0,23 |
| P, мг/$дм^3$ | 0,005 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,001 | 0,003 | 0,003 |
| $Fe_{общ}$, мг/$дм^3$ | 0,20 | 0,02 | <0,02 | 0,04 | <0,02 | 0,03 | <0,02 |
| Минерализация, мг/$дм^3$ | 27,2 | 116,3 | 131,2 | 95,7 | 83,4 | 63,2 | 113,9 |
| Si, мг/$дм^3$ | 3,8 | 3,6 | 3,9 | 3,4 | 3,1 | 3,8 | 4,8 |

Сравнение карстовых вод Тукурингра-Джагдинского массива и Сутарского хребта [4] свидетельствует о более высоком содержании ионов натрия и сульфатного ионов, низком – ионов магния и кальция в водах рек исследуемого района. Более заметны в карстовых водах массива и различия между концентрациями кальция и магния.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карстовые воды Тукурингра-Джагдинского массива отличаются широкой амплитудой колебаний концентраций ионов кальция, гидрокарбонатного и сульфатного ионов. Максимальное их содержание отмечается в воде притоков Зейского водохранилища, минимальное – в воде рек южных склонов хр. Тукурингра.

Различия в содержании ионов натрия, калия и хлоридного иона, кремния, железа и фосфора отсутствуют, содержание аммонийного азота определяется ландшафтными условиями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоиздат. 1970. – 444 с.
2. Берсенев Ю.И. Карст Дальнего Востока. – М.: Наука. 1989. – 172 с.
3. Геологическая карта СССР масштаба. 1:200000. Серия Амуро-Зейская. Лист N-52-XIX. Объяснительная записка. – М.: “Недра”. 1966. – 80 с.
4. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Характеристика химического состава карстовых вод Сутарского хребта // «Современные проблемы регионального развития». Тезисы VI Междунар. науч. конф. – Биробиджан: ИКАРП. 2016. – С. 175-178.
5. Форина Ю.А., Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Таловская В.С. Гидрохимия вод малых рек западного склона Сихотэ-Алиня // Биогеохимические и геоэкологические параметры наземных и водных экосистем. – Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. – С. 125-135.


## HYDROCHEMISTRY OF KARST WATERS OF TUKURINGA-JAGDINSKY MASSIF


**Shesterkin V.P.**

*Institute of water and Ecology problems Feb RAS, Khabarovsk, Russia, shesterkin@ivep.as.khb.ru*



ABSTRACT: The hydrochemical features of the karst waters of the Tugurin-Jagdinsky massif (Zeysky district of the Amur region) are considered. The highest values of pH and mineralization, the concentration of calcium cations, hydrocarbonate and sulphate ions were in the water of the Zeya reservoir tributaries, the smallest – in the rivers of the southern slopes of the Tukuringra Ringe. High pH values and concentrations of calcium, hydrocarbonate and sulfate were in river waters of the southern slopes of the Jagdy Ringe.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-207-209

# ГИДРОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАССЕЙНА р. БОТЧИ

**Шестеркин В.П., Костомарова И.В.**
*ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, Россия, shesterkin@ivep.as.khb.ru*
*ФГБУ Государственный природный заповедник «Ботчинский», Советская Гавань, Россия*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены гидрохимические особенности подземных вод бассейна р. Ботчи (Хабаровский край). Воды рек, дренирующих вулканогенные отложения, характеризуются гидрокарбонатно-кальциевым составом, низким содержанием сульфатных и хлоридных ионов, минерализацией менее 50 мг/дм$^3$, повышенными концентрациями фосфора и кремния. Воды термального источника «Ботчи» выделятся высоким значением pH, гидрокарбонатно-натриевым составом, повышенными концентрациями сульфатного иона и кремния (> 15 мг/дм$^3$), минерализацией более 120 мг/дм$^3$.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ботчинский субаэрально-субаквальный вулканогенный гидрогеологический бассейн Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканогенного пояса расположен в междуречье Коппи и Ботчи. Большое развитие здесь получили водоносные комплексы олигоцен-миоценовых вулканогенных образований (базальты, андезиты) с пластово-поровыми, пластово-трещинными и трещинно-жильными (в зонах тектонических нарушений), преимущественно напорными водами. В зонах тектонических нарушений формируются значительные ресурсы трещинно-жильных подземных вод [2]. Изученность химического состава подземных вод данной территории низкая. Данная работа восполняет этот пробел.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в 2010–2012, 2018 гг. в бассейне р. Ботчи в верхнем течении руч. Солончаковый и Моховой и др., не замерзающих зимой, а также на источниках термальных вод. Аналитические работы осуществляли в Межрегиональном центре экологического мониторинга гидроузлов при ИВЭП ДВО РАН по принятым при гидрохимических исследованиях методам.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Малые реки бассейна р. Ботчи, дренирующие вулканогенные образования, по химическому составу воды относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция, первому типу [1]. По величине минерализации они ультрапресные (< 50 мг/дм$^3$), по pH – слабощелочные, по жесткости – мягкие. Содержание главных ионов в воде рек невысокое (табл. 1). Среди катионов доминирование иона кальция выражено не сильно (48 % мг-экв). Второе место в руч. Моховой и Солончаковый занимает ион магния (32,7 % мг-экв). В руч. Подземный и Теряющийся различия в содержании между ионами натрия (до 23 % мг-экв) и магния (27 % мг-экв) не большие. Содержание хлоридных и сульфатных ионов, ионов калия находится предела обнаружения.

Таблица 1. Химический состав вод руч. бассейна р. Ботчи

| Показатель | Солончаковый n=8 | Моховой, n=7 |
|---|---|---|
| pH, ед. pH | 6,50−7,55<br>7,05 | 6,70-7,90<br>7,31 |
| $Na^+$, мг/дм$^3$ | 2,2−2,8<br>2,5 | 2,2-3,2<br>2,6 |
| $K^+$, мг/дм$^3$ | <1,0 | <1,0 |
| $Ca^{2+}$, мг/дм$^3$ | 5,5−6,7<br>6,3 | 5,5−6,9<br>6,4 |
| $Mg^{2+}$, мг/дм$^3$ | 2,2 − 3,0<br>2,5 | 2,2 − 3,1<br>2,5 |
| $HCO_3^-$, г/дм$^3$ | 33,0−36,6<br>36,0 | 30,5−38,0<br>35,2 |
| $SO_4^{2-}$, мг/дм$^3$ | <2,0 − 4,2<br><2,0 | <2,0 |
| $Cl^-$, мг/дм$^3$ | <2,0 | <2,0 |
| $NH_4^+$, мг/дм$^3$ | <0,04 | <0,04 |
| $NO_3^-$, мг/дм$^3$ | < 0,04-0,66<br>0,032 | 0,13-0,62<br>0,48 |
| $HPO_4^{2-}$, мг/дм$^3$ | 0,102−0,160<br>0,126 | 0,077−0,246<br>0,126 |
| $Fe_{общ}$, мг/дм$^3$ | <0,02−0,05<br>0,02 | <0,02−0,03<br>0,02 |
| M, мг/дм$^3$ | 28,2−50,7<br>44,1 | |
| Si, мг/дм$^3$ | 8,5−9,9<br>9,3 | 9,5−10,5<br>9,7 |
| ПО, мг O/дм$^3$ | 0,6−3,5<br>1,8 | 0,6−4,6<br>2,1 |

Сезонные отличия в содержании основных ионов отсутствуют, что свидетельствует о большом влиянии подземных вод на их сток.

Среди биогенных элементов выделяются фосфаты, максимальное содержание которых составляет 0,45 мг/дм$^3$. Подстилающие породы оказывают также большое влияние на концентрацию кремния, максимум которого достигает 14 мг/дм$^3$.

Преобладающей формой азота является нитратная форма, содержание которой изменяется в широких пределах (табл. 1) и нередко повышено из-за влияния пирогенного фактора [5]. Концентрации нитритного и аммонийного находятся ниже предела обнаружения.

Содержание общего железа в основном находится ниже 20 мкг/дм$^3$, меди и молибдена – 1 мкг/дм$^3$, цинка – 5 мкг/дм$^3$, кадмия, кобальта и свинца – 0,01 мкг/дм$^3$.

Концентрация органического вещества в воде крайне низкая: цветность воды не превышает 5$^o$, значение перманганатной окисляемости – 5,0 мг О/дм$^3$.

Таблица 2 Химический состав источников термальных вод бассейна р. Ботчи

| Показатель | Источник«Ботчи» | | Источник «Иха» |
|---|---|---|---|
| | 15.01.17 | 8.02.18 | |
| pH, ед. pH | 9,27 | 9,76 | 7,2 |
| $Na^+$, мг/дм$^3$ | 13,0 | 29,3 | 10,3 |
| $K^+$, мг/дм$^3$ | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| $Ca^{2+}$, мг/дм$^3$ | 1,5 | 1,5 | 4,0 |
| $Mg^{2+}$, мг/дм$^3$ | < 1,0 | < 1,0 | 1,2 |
| $HCO_3^-$, г/дм$^3$ | 88 | 57 | 41,5 |
| $SO_4^{2-}$, мг/дм$^3$ | 17,0 | 20 | 2,6 |
| $Cl^-$, мг/дм$^3$ | 4,0 | 3,5 | <2,0 |
| $NH_4^+$, мг/дм$^3$ | 0,05 | 0,07 | < 0,04 |
| $NO_3^-$, мг/дм$^3$ | – | 0,14 | 0,62 |
| $HPO_4^{2-}$, мг/дм$^3$ | – | 0,052 | 0,069 |
| $Fe_{общ}$, мг/дм$^3$ | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| M, мг/дм$^3$ | 126,6 | 124,7 | 62,0 |
| Si, мг/дм$^3$ | 32,7 | 19,3 | 11,4 |
| ПО, мг О/дм$^3$ | – | 1,6 | – |

Более высокие значения pH и минерализации отмечаются в воде источников термальных вод (табл. 2). В воде источника «Ботчи», расположенного на правом берегу р. Ботчи выше впадения руч. Угарный, приуроченного к тектоническим нарушениям глубокого залегания. Температура воды достигает 44$^o$. По химическому составу она относится к гидрокарбонатному классу, группе натрия, первому типу [1]. Среди катионов доля иона натрия достигает 78 % мг-экв, остальных катионов – менее 10 % мг-экв.

Сравнение материалов исследований за 2009 и 2018 гг. свидетельствует о более высоких концентрациях ионов кальция, сульфатного и фосфатного ионов в воде этого источника в 2009 г. Гидрокарбонатно-натриевый состав и более низкая минерализация характерна для вод остальных термальных источников «Иха», «Чиполи», «Тутто» и др. [3, 4]. Термальные воды выделяются крайне низким содержанием минеральных форм азота и фосфора, более высокой концентрацией кремния.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, воды малых рек бассейна р. Ботчи, дренирующих зимой вулканогенные отложения, характеризуются гидрокарбонатно-кальциевым составом, низким содержанием сульфатных и хлоридных ионов, аммонийного азота и органического вещества. Отмечено повышенное содержание фосфора и кремния.

Термальные воды выделяются гидрокарбонатно-натриевым составом, повышенными значениями pH и минерализации, содержанием сульфатных ионов и кремния, крайне низкой концентрацией ионов кальция и магния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 444 с.

2. Болдовский В.В. Подземные воды Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканогенного пояса. – Владивосток: Дальнаука. 1994. – 224 с.

3. Завгорудько В.Н., Завгорудько Т.И., Сидоренко С.В. Горячие воды холодного побережья. – Хабаровск: Изд-во ДВГМУ. 2012. – 168 с.

4. Кулаков В.В., Сидоренко С.В. Минеральные воды и лечебные грязи Приамурья. – Хабаровск: ДВГМУ. 2017. – 474 с.

5. Форина Ю. А., Шестеркин В. П. Особенности химического состава речных вод восточного макросклона Северного Сихотэ-Алиня // География и природные ресурсы. – 2010. – № 3. – С. 81-87.

6. Форина Ю.А., Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Фосфор в воде таежных рек северного Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32. – № 1. – С. 116–119.

# GROUNDWATER HYDROCHEMISTRY OF THE BOTCHI RIVER BASIN

**Shesterkin V.P., Kostomarova I.V.**
*Institute of water and Ecology problems Feb RAS, Khabarovsk, Russia, shesterkin@ivep.as.khb.ru*
*Botchinsky state nature reserve, Sovetskaya Gavan, Russia*

ABSTRACT: The paper considers the hydrochemical features of the groundwater of the Botchi River basin (Khabarovsk Region). The waters of the rivers draining in the winter volcanogenic deposits are characterized by hydrocarbonate-calcium composition, low content of sulfate and chloride ions, mineralization less than 50 mg/dm3, high concentrations of phosphorus and silicon. The waters of the Botchi hot spring are characterized by high pH, hydrocarbonate-sodium composition, increased concentrations of sulfate ion and silicon (> 15 mg/dm$^3$), and mineralization was more than 120 mg/dm$^3$.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-210-213

# ВЛИЯНИЕ МЕЖГОДОВОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ РЕЧНОГО СТОКА НА ГЕОХИМИЮ ЭСТУАРНЫХ И ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

**Шулькин В.М.[1], Струков А.Ю.[2]**
[1]*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: shulkin@tig.dvo.ru*
[2]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены межгодовые вариации гранулометрического состава, концентрации $C_{орг}$ и геохимических форм нахождения Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg в верхнем слое донных отложениях эстуария р.Раздольная и прилегающих морских акваторий в периоды с более чем 6 кратной разницей в объеме твердого речного стока. В сочетании с данными по вертикальному распределению геохимических параметров по колонкам современных донных отложений длиной 20-26 см и возрастом 40-50 лет, это позволяет оценить динамику накопления загрязняющих веществ в донных отложениях, а также прогнозировать отклик прибрежно-морских экосистем на возможные изменения стока рек в результате климатических изменений и антропогенной нагрузки.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема влияния климатических изменений на биогеохимические процессы на водосборах бореальной зоны, а также на количественные и качественные характеристики речного стока и состояние прилегающих морских экосистем привлекает особое внимание последние 20 лет. В результате потепления прогнозируется увеличение среднего стока рек в XXI веке на 15-26% [2], хотя существуют и более консервативные оценки [1]. Для характеристики масштабов возможного влияния этой долговременной тенденции на прилегающие морские акватории, можно попробовать использовать оценку влияния межгодовой изменчивости речного стока, которое даже для крупных рек Амура, Лены, Енисея может составлять 100–150%, а для средних и малых рек достигает 200–300% [1]. При этом необходимо учитывать и сезонную изменчивость водного и твердого стока, которая характерна для рек бореальной зоны Евразии, где сток во время зимней межени на 1-2 порядка меньше, чем в период высокой воды. Это затрудняет использование вариаций гидрохимических параметров прибрежных акваторий для оценки влияния многолетних изменений речного стока. Более перспективным может оказаться использование современных донных отложений, при образовании которых со скоростью 1–5 мм/год вероятно происходит нивелирование большей части сезонной изменчивости в поставке терригенного материала с речным стоком.

Можно предположить, что межгодовые вариации твердого стока рек отражаются в изменении характеристик морских донных отложений, образованных за счет его трансформации, и оценка масштаба этих изменений позволит прогнозировать влияние изменения климата на речной сток и процессы в прибрежных экосистемах.

Целью работы является характеристика вариаций механического и химического состава верхнего слоя донных отложений эстуария р. Раздольная и прилегающей морской акватории в связи с межгодовой изменчивостью речного стока.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Раздольная – типичная река юга Приморского края с площадью водосбора $16.8*10^3$ км$^2$ и среднемноголетним стоком 2.27 км$^3$ (рис. 1). Климат водосбора муссонный с выпадением 90% осадков с апреля по октябрь, и соответственно, неравномерным гидрографом речного стока и выраженными дождевыми паводками. Кроме сезонной изменчивости, для стока р. Раздольная характерны значительные межгодовые вариации, в частности, с 2014 по 2016 водный сток увеличился в 2.6 раз с 1.90 до 4.89 км$^3$. Увеличение твердого стока реки за этот же период превысило 6 раз: с 60 до 400 тыс.тонн (рис. 1А, В). Донные отложения были отобраны с помощью гравитационной трубки «Kadjak» на одних и тех же 14 станциях 2-10 июля 2015 до прохождения летних паводков и 22-23 июня 2017. Анализировался верхний слой отложений толщиной 1-1.5 см. Кроме того в колонках длиной 20-30 см, отобранных в июле 2015 на станциях R3 и R10, были определены вариации химического состава, и скорость накопления осадков по $^{210}$Pb. Анализ $^{210}$Pb проводился в лаборатории геоморфологии и палеогеографии СПбГУ.

Гранулометрический состав определяли во влажных пробах на приборе Fritsch Analysette-22, концентрацию $C_{орг}$ – на Shimadzu TOCvnp, концентрацию металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd,

Ni) – методом атомной абсорбции на Shimadzu 6800 F/G после полного кислотного разложения высушенных и растертых проб смесью минеральных кислот (HF-$HClO_4$-HCl). Кроме того, в поверхностном слое донных осадков определяли содержание подвижных форм металлов, извлекаемых 0.5 М HCl.

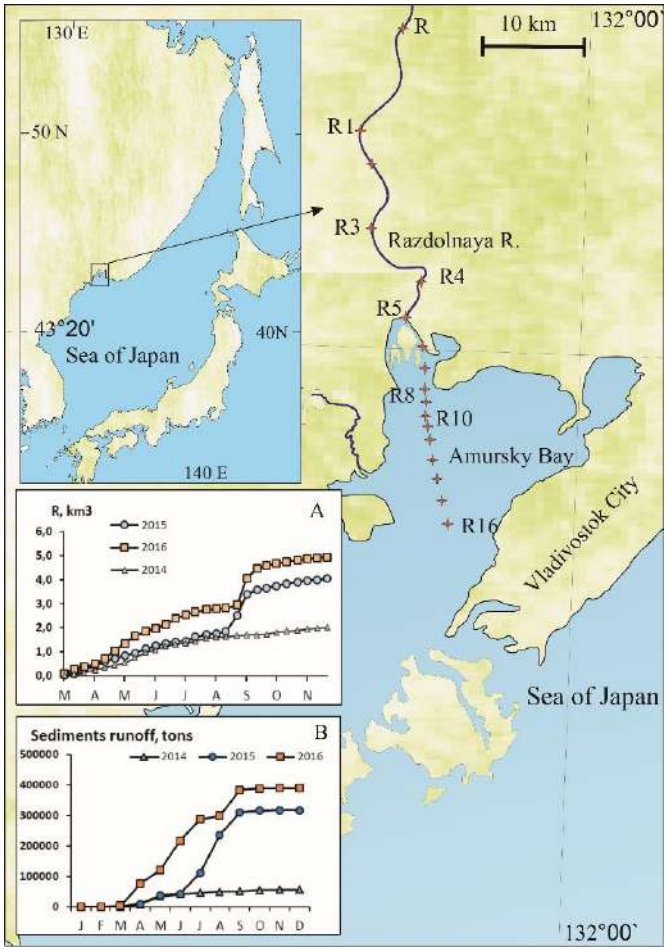



Рис. 1. Схема района работ. $R_i$– станции отбора донных отложений. Сезонное изменение накопленного водного стока (А) и твердого стока (В) р. Раздольная в 2014-2016 гг.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В речной части эстуария р. Раздольная (R1-R7) доминируют алевропелитовые отложения, сменяющиеся вблизи устья песчанистыми илами и песками на устьевом баре (R8). В мористой части эстуария (R9-R16), расположенной в северной части Амурского залива, также доминируют алевропелиты (рис.2). Особенностью речной части эстуария является значительная межгодовая динамика русловых процессов: в 2017 после двух лет повышенной водности глубина фарватера нижнего течения реки увеличилась с 5-6 до 9.8 м, хотя положение мелководья с песчаными осадками вблизи устья сохранилось. В мористой части профиль дна практически не изменился (рис. 2).

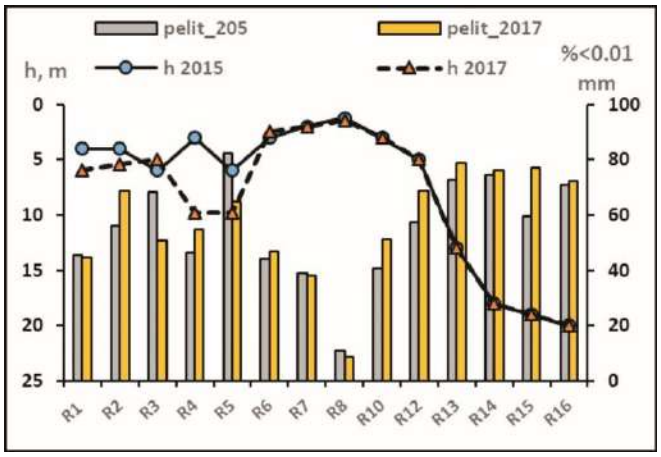



Рис. 2. Изменение глубины (h) эстуария р. Раздольная по профилю опробования и содержание пелитовых фракций в донных отложениях в 2015 и 2017 гг.

Межгодовые вариации крупности донных отложений речной части эстуария, где наблюдаются изменения глубин, значительны (до ±15-20% фракции < 0.01 мм), но незакономерны. Донные осадки мористой части эстуария, напротив, демонстрируют систематически повышенное в среднем на 10% содержание пелитовых частиц в отложениях 2017 г. по сравнению с осадками, отобранными в 2015, т.е. до периода повышенного речного стока (рис. 2).

Очевидно, что это 10% увеличение заиленности донных отложений кутовой части Амурского залива отражает наблюдавшееся в 2015–2017 гг. 6–7-кратное возрастание твёрдого стока реки по сравнению с 2014 г. и среднемноголетними показателями. Влияние этих межгодовых вариаций на гранулометрический состав донных отложений ограничивается северной частью Амурского залива, поскольку уже на станции R16 в центре залива разница в содержании пелита в пробах, отобранных в 2015 и 2017 гг., становится незначимой (рис. 2).

Разница в концентрации металлов в поверхностном слое отложений отобранных в разные годы определяется с одной стороны изменчивостью содержания пелитовых фракций, а с другой – фактом техногенного загрязнения донных отложений центральной части Амурского залива Zn, Pb, Cu, Cd со стороны г. Владивостока. Поэтому при повышенном твердом стоке р.Раздольная выносимый флювиогенный материал является «разбавителем» и наблюдается снижение концентрации Cu и Pb в алевропели-

тах северной части Амурского залива. По средней доле подвижных форм, извлекаемых 1M HCl, металлы образуют ряд Ni (0.07) – Fe, Zn (0.14-0.18) – Mn, Cu (0.29-0.3) – Pb (0.53) – Cd (0.72). Концентрация $C_{орг}$ в донных отложениях на разрезе река море также контролируется гранулометрическим составом вследствие повышенного содержания органического вещества в пелитовых фракциях, а также примесью техногенного материала в отложениях, находящихся под влиянием загрязнения со стороны г. Владивостока.

Постоянная концентрация $^{210}$Pb в верхнем 5 см слое донных отложений в речной части эстуария р. Раздольная (R3) отобранных летом 2015, указывает на преобладание латерального транспорта осадочного материала в пределах верхнего слоя отложений. В тоже время, нижележащий 7–9 см слой демонстрирует устойчивое осадконакопление со скоростью 1.55± 0.12 мм/год за последние 45±5 лет.

В донных отложениях северной части конуса выноса твердого стока р. Раздольная (ст. R10) скорость осадконакопления по $^{210}$Pb летом 2015 удалось оценить только для верхнего 4 см слоя: 1.2±0.7 мм/год за последние 21±6 лет. Нижележащие слои донных отложений имеют близкую концентрацию $^{210}$Pb, вследствие активной биотурбации, что подтверждается её следами в структуре отложений. В центре Амурского залива в районе ст. R16 скорость осадконакопления по $^{210}$Pb и $^{137}$Cs составляет 3.6-4.2 мм/год [3].

Информация о скорости осадконакопления является критичной для корректной интерпретации изменения химического состава отложений по колонкам. В частности, очевидно, что увеличение Fe и Zn, и уменьшение Hg в верхних 5 см осадков на ст. R3 при наблюдаемом постоянстве возраста обусловлено прежде всего динамической дифференциацией пелитовых и алевритовых фракций в пределах подвижного верхнего слоя (слой 1, рис. 3) и не связано с изменением состава речного стока. В тоже время снижение количества илистого материала в нижележащих 7-9 см слое (2), вероятно отражает постепенное увеличение его роли в твердом стоке р. Раздольная за последние 40-50 лет. Нижележащий слой (3) не содержит избыточного $^{210}$Pb, и не связан с современным эстуарным седиментогенезом, а представлен русловыми или пойменными отложениями с возрастом более 150 лет. $C_{орг}$ в отличие от металлов демонстрирует почти монотонное снижение в пределах слоев (1) и (2) (рис. 3), что отражает масштаб и динамику деструкции органического вещества (ОВ) в ходе восстановительного диагенеза в современных донных отложениях. Несмотря на то, что в поверхностных донных осадках $C_{орг}$ демонстрирует зависимость от содержания пелита, в распределении по колонкам очевидна ведущая роль деструкции ОВ. Вариации P в донных отложениях контролируются Fe, с которым фосфор тесно связан при восстановительно-окислительном диагенезе, а также деструкцией ОВ и потерями связанного с ним фосфора.

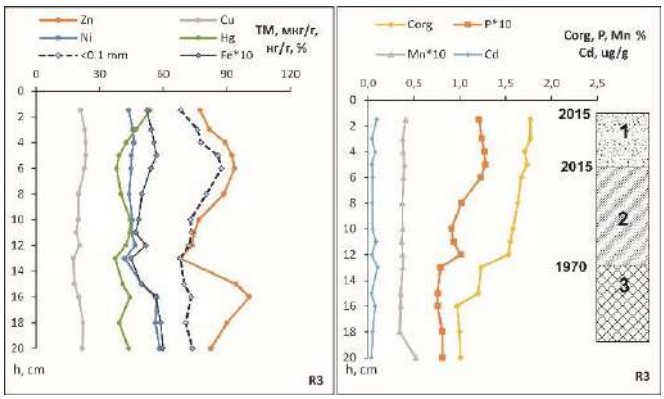



Рис. 3. Распределение содержания химических элементов и пелитовых частиц по датированной колонке донных отложений в речной части эстуарии р. Раздольная (ст. R3). 1 – бурый обводненный ил, 2 – серо-черный пластичный ил, 3 – серый плотный ил

Mn в отличие от других параметров, содержится в толще отложений эстуария р. Раздольная на равномерно низком уровне 350-520 мкг/г (рис. 3), что как минимум в 2 раза меньше, чем в исходном осадочном материале паводковой взвеси, и отражает динамичное поведение Mn при седиментогенезе.

Снижение концентрации $C_{орг}$, P, Mn в верхнем 4 см слое отложений мористой части эстуария (ст.R10) также указывает на их потери в твердых фазах при диагенезе за последние 21±6 лет. Однако и в остальной части этой колонки, где, судя по равномерному распределению $^{210}$Pb, происходила активная биотурбация, также наблюдается значительная изменчивость химического состава, обусловленная вариациями минерального и гранулометрического состава (рис. 4).

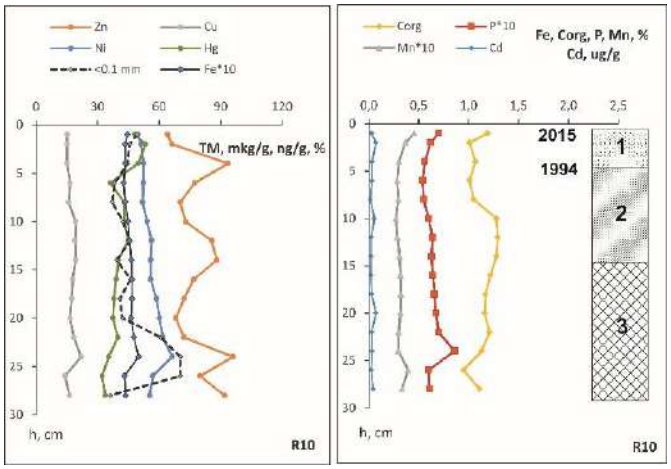



Рис. 4. Распределение содержания химических элементов и пелитовых частиц по датированной колонке донных отложений в мористой части эстуария р. Раздольная (ст. R10). 1 – черно-серый пластичный ил, 2 – черный ил с бурыми пятнами следов илоедов, 3 – черный однородный ил.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение речного стока сопровождается усилением русловых процессов во внутренних частях эстуария и возрастанием заиления во внешних. Наблюдается нивелирование влияния межгодовых вариаций стока на состав донных отложений: 6-7 кратное возрастание твердого стока ведет лишь к 10-15% увеличению доли пелитовых фракций в отложениях внешнего эстуария. Только привлечение данных по распределению $^{210}$Pb позволяет выявить и оценить процессы, ведущие к изменению геохимических показателей в колонках отложений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чон В.Ч., Мохов И.И.., Гидрологический режим бассейнов крупнейших рек Северной Евразии в XX–XXI в. // Водные ресурсы, 2012. – Т. 39, № 1. – С. 312.

2. Nohara D., Kitoh A., Hosaka M., Oki T. Impact of river discharge projected by multimodel ensemble // J. of Hydrometeorology, 2006 – V. 7. – P. 1076-1089.

3. Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И., Дарьин А.В. Геохмические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях // Геохимия, 2015. – №4. – С. 387-392.

## INFLUENCE OF INTER-ANNUAL VARIABILITY OF RIVER RUNOFF ON THE GEOCHEMISTRY OF ESTUARINE AND COASTAL BOTTOM SEDIMENTS

**Shulkin V.M.[1], Strukov A.Yu.[2]**
[1]*Pacific Geographical Institute FEBRAS*
[2]*Far Eastern Federal University*

ABSTRACT: Paper presents inter-annual variability of grain size, Corg, concentration and geochemical forms of Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg in the upper layer of bottom sediments in the periods with rather different river water and suspended solids runoff at the example of Razdolnaya R. estuary and adjoining coastal sea areas. It allows along with distribution of the same parameters in the 20-26 cm sediment cores dated for last 40-50 year to assess dynamic of contaminants accumulation in the bottom sediments, and to discover possible consequences of the climate change and anthropogenic load increase.

# 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-214-218

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ

**Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.**
*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия, e-mail: oshepkova-anasta@mail.ru*

АННОТАЦИЯ. На основе данных химического состава осадков программным комплексом «Селектор» рассчитан минеральный состав донных отложений озер Байкал, Хубсугул и Баунт. Установлены тенденции изменения как соотношений минералов в донных осадках, так и состава самих твердых растворов, совпадающие с геологическими и климатическими изменениями в Центрально-Азиатском регионе в позднем кайнозое. Изучение ассоциации слоистых силикатов позволило определить условия выветривания, преобладающие в различные периоды в водосборном бассейне. На основе идеальной модели твердого раствора получены сводные стехиометрические формулы иллитов, хлоритов, иллит-смектитов, полевых шпатов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение осадков озер Байкальской рифтовой зоны позволяет проследить изменение климата и окружающей среды в позднем кайнозое в Центральной Азии. Многочисленные исследования проводились в рамках программ «Байкал-бурение» и «Хубсугул-бурение» и основной акцент был сделан на расшифровку геолого-геохимических сигналов, записанных в донных осадках озер.

Важной частью комплексного подхода к палеоклиматическим реконструкциям является изучение минерального состава осадочных толщ, в том числе их глинистого компонента. К глинистым минералам следует относить слоистые алюмосиликаты, образующиеся преимущественно при химическом выветривании пород, а также при постседиментационном преобразовании донных отложений.

Установлено, что грубозернистые отложения формируются в периоды похолодания, когда преобладают процессы физической эрозии, в условиях теплого климата активизируются процессы химического выветривания, в которых образуются глинистые минералы, содержание которых в осадках определяются трудоемкими и долговременными методами рентгенофазового или петрографического анализов. Методом математического моделирования рентгеновских дифракционных (XRD) профилей в байкальских донных осадках были обнаружены глинистые минералы: иллит-смектит, иллит, хлорит, мусковит, хлорит-смектит, каолинит; и неслоистые – кварц и плагиоклазы (преимущественно альбит). В следовых количествах встречаются калиевый полевой шпат, амфибол [2, 3]. Было показано, что высокое содержание в осадках обломочных минералов мусковита, хлорита, а также плагиоклазов, свидетельствует о похолодании климата, а возрастание содержания глинистых минералов – иллитов и иллит-смектитов, характерно для теплых климатических эпох. При этом минералогические исследования многометровых осадочных разрезов – очень дорогостоящий и занимающий много времени процесс. К настоящему моменту рентгенофазовым анализом, характеризующим минералогию, исследовано ограниченное число проб [2, 3].

Математические методы позволяют рассчитывать минеральный состав на основании данных химического анализа. Была создана универсальная физико-химическая модель донных осадков, сформированных в котловинах Байкальской рифтовой зоны. Рассчитанный минеральный состав является основой для поиска и расшифровки сигналов, свидетельствующих об изменении климата в прошлом.

### 2. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА

Расчет минерального состава озерных осадков выполнен методом физико-химического моделирования (ФХМ) на программном комплексе (ПК) «Селектор» [4].

Используя принцип частичного равновесия, процесс необратимого растворения и замещения горной породы расчленяется на последовательные элементарные этапы. На каждом элементарном этапе процесса решается одна зада-

ча химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии мультисистемы, характеризующей весь процесс в целом.

Решение задачи начинается с подготовки исходного химического состава пробы донных отложений к расчету. Состав осадка пересчитывается: удаляются такие элементы, как титан, марганец, присутствующие в виде изоморфных примесей, и содержащиеся в долях процента в исходной пробе.

Начальным этапом работы является подбор вероятных минеральных фаз, реализующихся в модели. Сложные по составу слоистые силикаты представлены в модели в виде списков миналов твердых растворов (иллиты, иллит-смектиты, хлориты).

Проведена модификация существующей модели твердых растворов для глинистых минералов, а также разработано специальное дополнение, автоматически вычисляющее стехиометрические формулы и термодинамические параметры моделируемых глинистых минералов.

Для оценки условий выветривания в водосборном бассейне разработан и применен новый критерий – коэффициент обломочности. Коэффициент обломочности (КО) – это отношения суммы минералов-индикаторов теплого климата иллита и иллит-смектита к сумме минералов-индикаторов холодного климата мусковита и хлорита.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Основными объектами исследования явились донные отложения озера Байкал. Также моделировались осадки озер Хубсугул, Баунт и отложения Баргузинской впадины.

ФХМ минерального состава проведено для отложений озера Байкал, полученных при бурении подводных отложений на Академическом хребте (скв. BDP-98) и Селенгино-Бугульдейской перемычки (скв. 24GC).

Установлено преобладание глинистых минералов во всех изученных разрезах. По их соотношению выявлены основные геологические и климатические события в регионе. В изменении соотношения минералов в разрезе скв. BDP-98 отмечаются как климатические события, так и смена геологических условий осадконакопления (рис. 1).

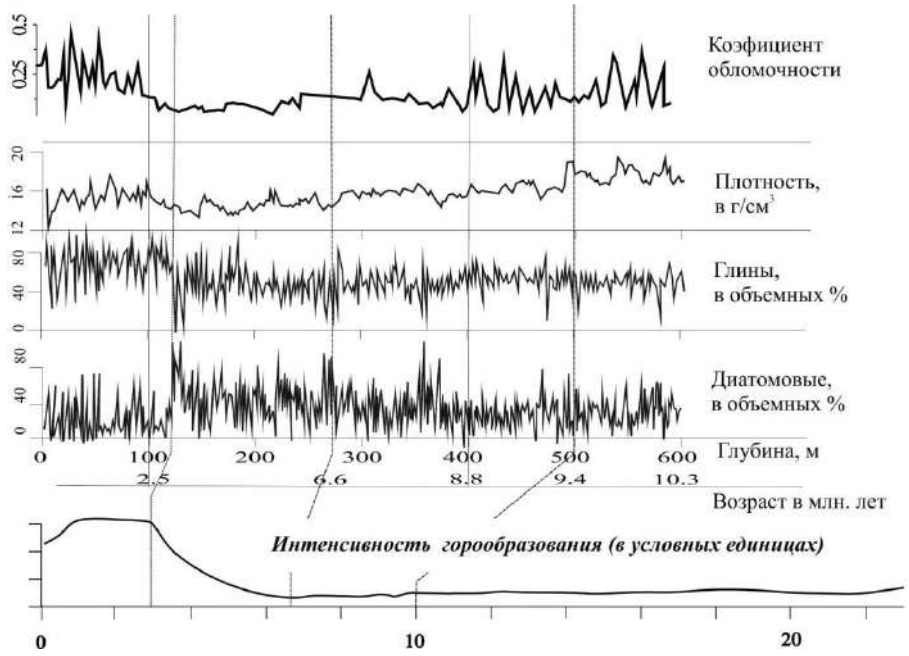



Рис. 1. Схема корреляции орографических движений, вариаций литологического состава отложений и рассчитанного КО в разрезах донных отложений Байкальской впадины.

Для осадков Селенгино-Бугульдейской перемычки (ст. 24GC) отмечен отклик расчетного КО на региональные события на границе плейстоцена-голоцена. Данные моделирования минерального состава сопоставлены с данными рентгенофазового анализа и показали хорошую сходимость.

Рассчитан минеральный состав осадков Баргузинской впадины, вскрытых бурением в 2012 году (скважина 513). Моделирование проведено по 43 пробам. В модель включены карбонаты, отмечающиеся в следовых количествах в нижних интервалах керна. Одной из задач модели-

рования являлось стратиграфическое разделение аносовской и танхойской свит. В результате показано, что микроклин и биотит, являющиеся характерной особенностью аносовской свиты и переходного слоя, отсутствуют в танхойской свите. Результаты ФХМ минеральных фаз подтверждены рентгеновским исследованиями образцов. Результаты расчета приведены на рис. 2.

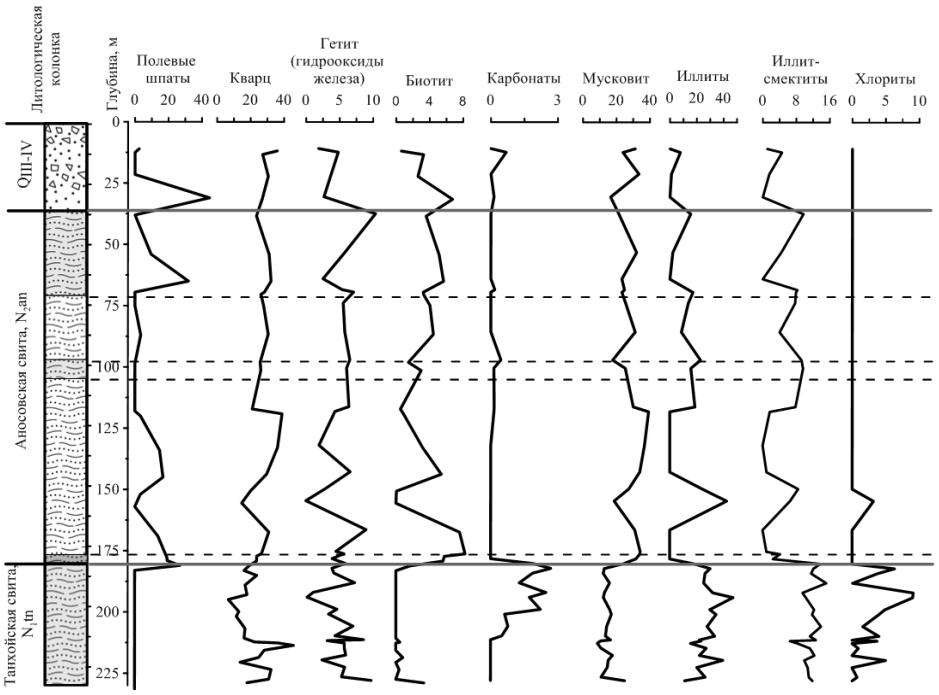



Рис. 2. Изменение минерального состава (вес. %) осадков из скв. 513 в зависимости от глубины.

Преобладание глинистых минералов в осадках характерно и для голоценовых отложений озера Баунт. Изучение его осадков позволяет реконструировать события голоцена на севере Байкальской рифтовой зоны. Рассчитанные данные по соотношению минеральных фаз в осадках использовались как индикатор изменения климата (рис. 3).

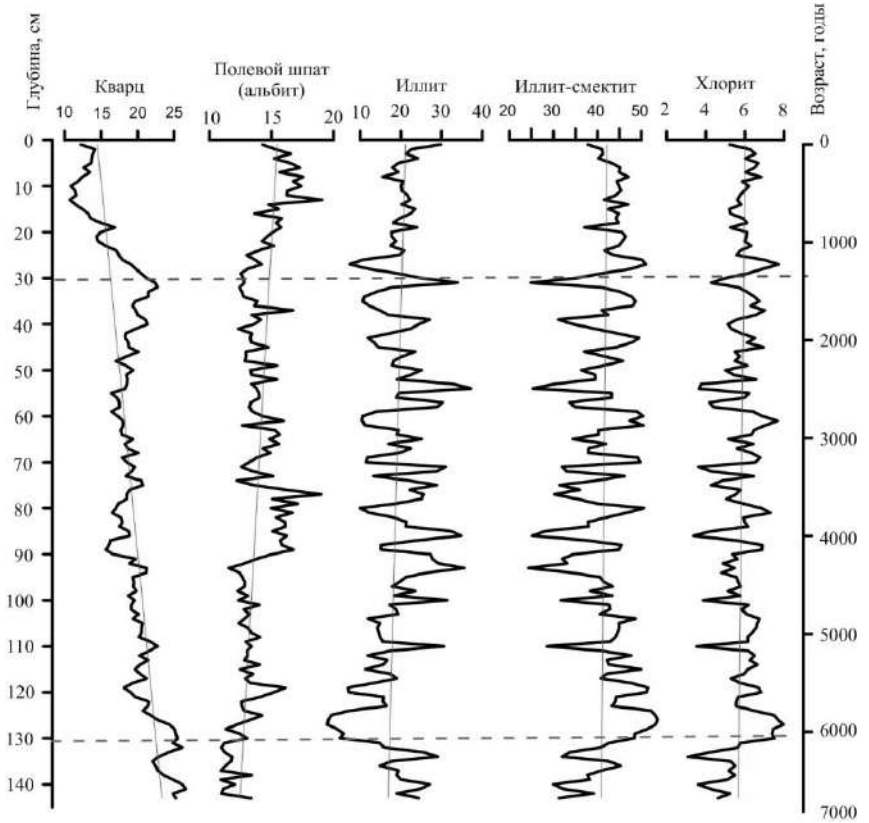



Рис. 3. Распределение минеральных компонентов в осадках оз. Баунт по данным ФХМ (вес. %). Обозначен линейный тренд изменения содержания минералов.

Увеличение доли иллита (продукта разрушения почв) свидетельствует о преобладании химического выветривания и общем потеплении климата. Сопоставление интервалов, выделенных по расчетной минералогии, с данными палинологического исследования [1] позволило подтвердить существование различных по климату периодов в регионе.

Осадки озера Хубсугул представлены керном ст. HSG-01-01. Моделирование проведено по 8 точкам, включающим плейстоценовые глины и голоценовые диатомовые илы.

Установлена следующая закономерность в распределении минеральных фаз: иллит и иллит-смектит преобладают в голоценовой части разреза, их количество изменяется от 25 % в сартанских глинах, залегающих в основании разреза, до 50 % в голоценовых диатомовых илах. Содержание хлорита от 11 % в осадках сартанского оледенения снижается до 2-3 % в голоценовых отложениях. Мусковит присутствует только в нижних интервалах разреза – 2,5 %. Содержание полевых шпатов в карбонатных глинах составляют 16 %, а в диатомовых илах не более 8 %. Карбонаты присутствуют повсеместно, но в голоценовых осадках это терригенный доломит, а в ледниковую эпоху это низкомагнезиальный аутигенный кальцит. О холодном климате свидетельствует наличие в осадках карбонатов, мусковита и хлорита. Изменение КО по разрезу отражает общую тенденцию потепления климата от плейстоцена к голоцену.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленная взаимосвязь вариаций минерального состава осадков с палеоклиматическими событиями свидетельствует о том, что они могут служить неоценимым источником информации об условиях, в которых протекали процессы выветривания, перенос и седиментация вещества в конечных бассейнах сноса, а также диагенетических процессах. Обнаружение таких минералогических индикаторов в летописях осадков – обязательный этап детальной реконструкции палеоклимата. Так, геологические особенности, а именно вещественный состав пород, тектонический режим, отражены на общей структуре и минералогии осадочных разрезов. Однако при неизменном водосборном бассейне климатические изменения оказываются решающим фактором смены минеральной ассоциации.

Оценить изменения минерального состава и выделить наиболее перспективные для дальнейшего изучения интервалы керна позволяет метод ФХМ. С его помощью проанализированы соотношения минералов в осадках озер Байкал, Хубсугул, Баунт. Это позволило выделить основные геологические и климатические события в регионе.

С помощью ФХМ можно получить новую информацию о минеральном составе осадков. Рассчитать общие стехиометрические формулы и определить их термодинамические свойства.

Подобный подход может быть успешно использован для осадочных разрезов любых континентальных водоемов средних и высоких широт, а также для других типов осадочных разрезов. Его применение наиболее перспективно в тех случаях, когда изучаются глубокие, например, нефтеразведочные, скважины и требуется определить источник сноса осадочного вещества.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 16-17-10079) и в рамках выполнения государственного задания по проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безрукова Е.В. Изменение природной среды северо-востока Республики Бурятия в пост-оптимальный период голоцена: первые результаты / Е.В. Безрукова [и др.] // Сибирский экологический журнал – 2017. – № 4. – С. 498-511.

2. Кузьмин М.И. Глинистые минералы донных осадков озера Байкал как индикатор палеоклимата / М. И. Кузьмин [и др.] // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 10. – С. 1347–1359.

3. Солотчина Э. П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания / Э.П. Солотчина. – Новосибирск : Академ. изд-во «Гео», 2009. – 234 с.

4. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко – Новосибирск : Изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

# PHYSICOCHEMICAL MODELING OF THE MINERAL COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS

**Oshchepkova A.V., Bychinskiy V.A., Chudnenko K.V.**
*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkitsk, Russia*

АННОТАЦИЯ. The "Selector" software complex calculates the mineral composition of the bottom sediments of Lake Baikal, Lake Khubsugul and Lake Baunt based on the chemical composition of precipitation. Trends in the ratio of minerals in bottom sediments have been established. It coincides with geological and climatic changes in the Central Asian region in the late Cenozoic. The study of the association of layered silicates made it possible to determine the conditions of weathering prevailing at different periods in the catchment basin. Consolidated stoichiometric formulas of illites, chlorites, illite-smectites, feldspars were obtained. They base on ideal model of a solid solution.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-219-222

# СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Романов А.М.**
*Республиканское государственное предприятие «Институт геофизических исследований», г. Курчатов, Республика Казахстан, E-mail: ramix06@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Экспериментально и теоретически выполнено сопоставление термодинамических и электрических параметров ионных соединений. Показано, что электрические и тепловые параметры определяют соответствующие стороны единого процесса – физико-химического преобразования среды. По предварительным данным электрическая энергия превышает тепловую. Тепловая составляющая влияет на интенсивность движения ионов и молекул, электрическая – направленность процесса. Энтропия является характеристикой, связывающей энергию и структуру вещества. Структурирование обосновывает возможность использования геофизических методов для выделения гидродинамических структур, а энергия – определение мест выщелачивания и отложения веществ при взаимодействии горных пород и вод.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Геосфера включает три фазы: твердую (литосферу), жидкую (гидросферу) и газовую (атмосферу). Естественные физико-химические процессы, происходящие в этих фазах, описываются преимущественно с помощью представлений химической термодинамики. При этом, главным образом, используются параметры:

- химические: растворимость, выщелачивание, концентрация, водородный показатель (кислотность-щелочность), поглотительная (сорбционная) способность;
- физические: температура (показатель теплоты), давление, объем, энтальпия, энтропия, свободная энергия, связанная энергия, удельная теплоемкость;
- смешанные: редокс-потенциал, стандартный электрический потенциал реакции.

## 2. ОБЪЕКТЫ

Автором выполнен анализ применимости этих параметров для общего представления межфазного перехода веществ. При этом используется известное представление межфазного перехода является энтропия, зависимость которой от температуры представлена рисунком 1.

Для настоящей работы выбрано следующее определение: энтропия означает меру неупорядоченности или хаотичности системы: чем меньше элементы системы подчинены какому-либо порядку, тем выше энтропия. Энтропия при нагреве вещества в пределах одной фазы увеличивается экспоненциально (функция насыщения). На участках межфазного перехода она увеличивается скачком (ступенеобразно). Т.е. при плавлении и испарении вещества тепловая энергия расходуется на изменение энтропии без изменения температуры.

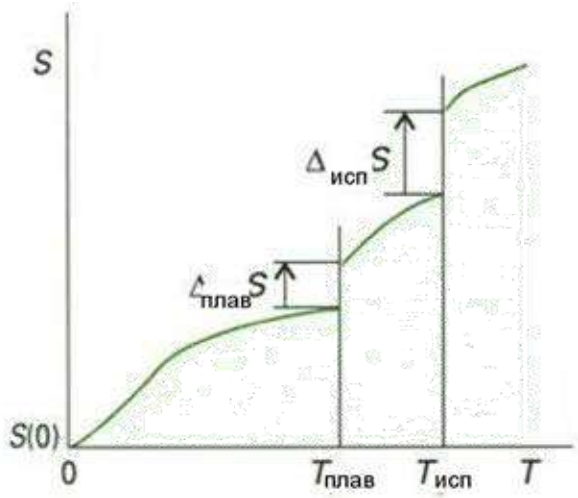



Рис. 1. Зависимость энтропии (S) от температуры (T).

Обычно полагается, что энтропия (S) определяется теплотой (Q) и температурой (T) по следующему соотношению:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

где $dS$ – приращение энтропии, $dQ$ – минимальная теплота, $T$ – абсолютная температура процесса.

В свою очередь, изменения температуры зависят от изменений давления и объема. Кроме того, изменения теплоты и температуры вещества могут быть следствием прохождения через него электрического тока. Возникает вопрос о связи изменения энтропии с электрическими процессами.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Автором проведены опыты по изучению распределения температуры в межэлектродном пространстве электролизной ячейки, заполненной ненасыщенным раствором NaCl. Темпера-

тура замерялась в центре ячейки, а также в приэлектродных зонах. При включении тока происходит нагрев электродов и электролита. Температура возрастала с течением времени. Непосредственно на самих электродах температура изменялась одинаково. Расхождение температуры анода и катода не превышало 0,5°С. В центральной зоне электролизной ячейки, занимавшей участок протяженностью до 70% от межэлектродного расстояния, температура также изменялась одинаково в течение всего опыта. В анодной зоне нарастание температуры электролита происходило быстрее, чем в центральной и катодной зонах (рис. 2).

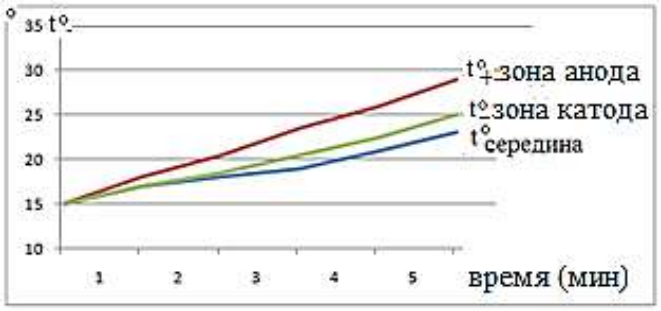



Рис. 2. Различие температуры приэлектродных зон анода и катода.

Закономерность проявления этой особенности подтверждена многократной повторяемостью результатов, а также сохранением распределения температуры при переполюсовке электродов [1].

Электролиты характеризуются ионной проводимостью. При наложении электрического поля ионные диполи ориентируются в едином направлении, противоположном поляризующему. Зависимость между напряжением электрического поля (U), электрическим током (I) и электрическим сопротивлением (R) определяется законом Ома.

Прохождение тока в ячейках сопровождается нагревом электролита. Тепло ($Q_э$), выделяемое за время t, выражается формулой 2:

$$Q_э = R \cdot I^2 \cdot t \qquad (2)$$

Из сопоставления формул (1) и (2) следует интегральная зависимость Q от U при изменяющемся I:

$$Q_э = 2t\int UdI = 2t\int RIdI \qquad (3)$$

Из формулы (3) при соблюдении условия стабилизированного напряжения следует, что увеличение тока должно сопровождаться уменьшением сопротивления. По результатам опыта установлено, что только 20% изменения сопротивления электролита определяется изменением температуры. Отсутствие зависимости электрического сопротивления раствора от вещества, поступающего из анода в межэлектродное пространство, а также малый вклад изменения температуры в уровень сопротивления (20%) указывают на то, что в данном опыте изменение электрического сопротивления преимущественно обусловлено другими причинами [2].

Наиболее вероятной причиной является структурирование электролита в приэлектродной зоне под действием электрического поля [3].

Структурирование происходит в процессе перехода вещества из жидкой фазы в твердую, когда жидкость (или расплав) превращается в кристаллическое образование. Согласно одному определению из множества: «Переход вещества из жидкого состояния в твердое сопровождается уменьшением энтропии». Таким образом, можно принять, что переход от бесструктурного образования к структурному, сопровождается уменьшением энтропии. И наоборот. Ведь энтропия – это мера неупорядоченности вещества.

Процесс структурирования возможен и в пределах одной фазы. Так например, в твердой фазе возможно укрупнение кристаллов, изменение их форм, рассланцевание и трещинообразование. Структурирование в жидких фазах происходит не так явно и может быстро изменяться, что существенно осложняет его регистрацию. Быстро изменяющиеся структуры изучаются на основе инструментальных замеров физических параметров. К особенностям относится возрастание тока в межэлектродном пространстве с течением времени при неизменном напряжении, что свидетельствует об уменьшении электрического сопротивления электролита. Другой особенностью является понижение pH электролита в анодной зоне до значений 2-3, а в катодной зоне – повышение до 9-11. И это при том, что по данным химического анализа наличие кислот и щелочей в этих зонах не устанавливается.

К особенностям также относится различие нагрева электролита в анодной и катодной зонах. Повышенная температура анодной зоны может быть объяснена только понижением энтропии и удельной теплоемкости. При этом возрастает структуризация среды, соответственно выделяется дополнительное тепло и возрастает температура. Итоговым является формализованное представление:

$$Q = 2t\int I \cdot R_0 \cdot (1+\alpha T)dI = t\int TdS \qquad (4)$$

где α – коэффициент, определяющий зависимость сопротивления электролита от его температуры.

Формула (4) представляет в общем виде тепловой процесс в электролизной ячейке при пропускании тока в условиях постоянного напряжения и выражает специфическую особенность распределения температуры в анодной зоне при воздействии электрического поля на электролит. Из этого равенства, после подстановки числовых значений параметров, определяется энтропия процесса. Различие температур электролита в анодной и катодной зонах связывается с различием проявления энтропии.

На примере хлоридов в таблице 1 приведено статистическое сопоставление взаимосвязей термодинамических и электрофизических параметров веществ, а на рисунке 3 – результаты кластерного анализа [2]. Общая энергия (совместно тепловая и электрическая) проявляется через энтропию, а также удельную теплоемкость (которая, вероятно, связана с электропроводностью).

Таблица 1. Корреляционная матрица термодинамических и электрофизических параметров хлоридов

| | $U_{in}$ | $U_{ex}$ | H | S | C | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $U_{in}$ | 1,00 | 1,00 | -0,40 | 0,74 | 0,73 | -0,34 |
| $U_{ex}$ | 1,00 | 1,00 | -0,39 | 0,74 | 0,70 | -0,32 |
| H | -0,40 | -0,39 | 1,00 | -0,34 | -0,46 | 0,99 |
| S | 0,74 | 0,74 | -0,34 | 1,00 | 0,64 | -0,28 |
| C | 0,73 | 0,70 | -0,46 | 0,64 | 1,00 | -0,39 |
| G | -0,34 | -0,32 | 0,99 | -0,28 | -0,39 | 1,00 |

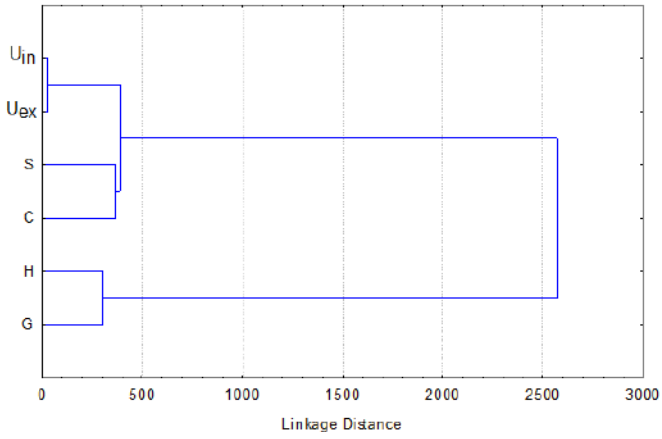



Рис. 3. Кластер-диаграмма термодинамических и электрических параметров ионных соединений.

Различие природы электрического и теплового поля при совместном проявлении обуславливает неизбежность ослабления корреляционных связей энтропии и удельной теплоемкости с термодинамическими и электрическими параметрами, где выделены значимые коэффициенты корреляции, U – электрический потенциал между ионами, G – энергия Гиббса, H – энтальпия, C – удельная теплоемкость, S – энтропия, $U_{ex}$ – внешняя энергия (электрический потенциал) ионных соединений, $U_{in}$ – внутренняя энергия (электрический потенциал) ионных соединений.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление полученных результатов с данными определений термодинамических параметров этих же соединений показывает, что параметры энтропия и удельная теплоемкость характеризуются более тесной связью с энергией электрического поля (внешней и внутренней) чем с энтальпией и свободной энергией Гиббса. Тем не менее, связи термодинамических и электрических параметров в целом характеризуются высокими, значимыми уровнями коэффициента корреляции [2].

Теплота влияет на интенсивность движения ионов и молекул вещества.

Электрическая и тепловая энергии являются составляющими сторонами одного и того же процесса – физико-химического преобразования исследуемой среды. Согласно кластерному анализу связующим звеном сторон является термодинамический параметр – энтропия. В свою очередь, энтропия тесно связана с удельной теплоемкостью.

Наиболее вероятные причины преимущественной связи электрических параметров с энтропией и удельной теплоемкостью:

1) предполагается, что значительная часть энтропии обусловлена протеканием электрического тока, образующегося за счет разности электрических потенциалов реакций. При этом энергия электрического поля расходуется на перераспределение ионов, а также на нагрев реагирующей среды. Эффекты Зеебека и Пельтье свидетельствует о возможности взаимного перехода тепловой и электрической энергии;

2) удельная теплоемкость тесно связана с удельным электрическим сопротивлением веществ. Нагрев веществ обусловлен прохождением электрического тока через среду, характеризующуюся удельным электрическим сопротивлением.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эти результаты относятся к предварительным. Они указывают на то, что термодинамическая и электрическая составляющие являются сторонами единого процесса – ионного обмена. *Особо подчеркивается, что выражение (4) является формульным представлением установленной статистической связи между термодинамическими параметрами (в частности – энтропией и удельной теплоемкостью) и электрическими параметрами взаимодействия веществ.*

Термодинамические параметры используются в практике поисковых работ, но по своей природе (преимущественно химической) они непригодны в качестве физических предпосылок для постановки геофизических методов. Даже такой параметр, как тепло, казалось бы чисто физический, при поисках месторождений с помощью геофизических методов оказался мало результативным. Аналогично, определения изменения давления и объема даже в теории – «ДА», а на практике?

Энтропия определяет связь энергии и структуры вещества. Градиент гидростатического давления обеспечивает течение вод, приводящее к формированию естественного электрического поля, непосредственно влияющего на межфазный переход веществ в литосфере. Это используется для формирования представления о взаимодействии горных пород и вод. Комплекс исследований процесса взаимодействия горных пород и вод наряду с термодинамическими должен также включать другие методы, а именно – электрометрические.

Способ применения термодинамической информации в геофизических исследованиях основан на учете энергии электрического поля от сферических зарядов [3], использованной для вычисления энергии различных соединений ионов, расклассифицированных по анионному остатку. Преимущественная связь термодинамических параметров с электрофизическими обосновывает физико-геологические предпосылки использования электроразведочных методов для дистанционного картирования гидродинамических структур с интенсивным взаимодействием горных пород и вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романов А.М., Марченко И.О., Мельничук М.А. Изменение удельного электрического сопротивления водных растворов под воздействием электрического поля. Вестник НЯЦ РК, 2016. – Вып. 4. – С. 111-114 .

2. Романов А.М. Дополнение термодинамических представлений взаимодействия веществ в геосфере. – Алматы, 2016. – 100 с. – ISBN 978-601-06-3786-3.

3. Романов, А.М. Взаимодействие вод с горными породами / А.М. Романов// Алматы: ИВТ НАК «Казатомпром», 2003. - 247 с. – ISBN 9965-13-902-4.

## COMPARISON OF THERMODYNAMIC AND ELECTRICAL PARAMETERS OF IONIC COMPOUNDS

**Romanov A. M.**

*Republican state enterprise "Institute of geophysical studies", Kurchatov, Republic of Kazakhstan, E-mail: ramix06@mail.ru*

ABSTRACT: Experimental and theoretical comparison of thermodynamic and electrical parameters of ionic compounds is performed. It is shown that electrical and thermal parameters determine the corresponding sides of a single process – the physico-chemical transformation of the substance. The electrical energy exceeds the thermal energy according to preliminary data. The thermal component affects the intensity of the movement of ions and molecules, electric – determines the direction of the process. Entropy is a characteristic that links the energy and structure of a substance. Structuring substantiates the possibility of using geophysical methods for the allocation of hydrodynamic structures, and energy – determination of leaching and deposition of substances in the interaction of rocks and waters.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-223-226

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ СУЛЬФАТОВ В КАРЬЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Русаль О.С.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, sergutskaya@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Приводятся результаты моделирования процессов гипергенного сульфатообразования в карьере Шерловогорского месторождения в диапазоне температур 0-45 °С. Установлено разнообразие сульфатов, очередность их появления и поля устойчивости.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Шерловогорское олово-полиметаллическое месторождение разрабатывалось с 1936 по 1993 год. Итогом деятельности одноименного ГОКа стали оловорудный карьер с техногенным озером, образовавшийся в результате затопления карьера, хвостохранилище, сеть отвалов и складов вскрышных пород и некондиционных руд. Основные рудные минералы месторождения представлены касситеритом, сфалеритом, галенитом, пиритом, пирротином, халькопиритом, арсенопиритом; нерудные – кварцем, хлоритом, турмалином, полевыми шпатами, кальцитом, флюоритом и др. [1].

Гипергенные геохимические процессы в карьере Шерловогорского месторождения развиваются достаточно быстро и охватывают значительную часть территории. Процесс окисления руд и вмещающих пород приводит к появлению большого числа разнообразных минералов групп сульфатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов и др. Сульфаты представлены растворимыми и нерастворимыми формами. Растворимые в основном представлены кристаллогидратами с формулой $Me^{2+}SO4 \cdot nH_2O$. Целью работы является установление минералов, образующиеся на испарительном геохимическом барьере в температурном диапазоне 0-45 °С, условия их образования и стадийность.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования выступают гипергенные минералы класса сульфатов, образующиеся на испарительном геохимическом барьере в карьере Шерловогорского месторождения.

Физико-химическое моделирование процессов образования сульфатов проводилось с помощью программного комплекса «Селектор» [2]. Расчет проводился для системы 24 независимых компонентов: Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Ca, S, Si, Al, Pb, C,

Cl, F, As, N, P, Sn, K, Na, H, O, e. Учитывалось 323 зависимых компонента, в том числе 147 компонента водного раствора, 19 газов и 157 твердых фаз.

Использованы термодинамические базы данных для водных, газовых компонентов и для твердых фаз. Список твердых фаз дополнен согласованными значениями изобарно-изотермического потенциала некоторых возможных минералов сульфатов с кристаллиза-ционной водой, их энтальпией образования из элементов и энтропией в стандартном состоянии (298.15 K; 1 бар).

Модель однорезервуарная, открытая по отношению к атмосфере. Расчёт химического равновесного состава проводился при температурах от 0 до +45 °С и давлении 1 атм. Рассматриваются процессы, происходящие на испарительном барьере в карьере месторождения на контакте порода-поверхностные воды в соотношении 10:1, состав атмосферы С – 0,0104977, N – 54,65, O – 14,61099. Минимальное значение выводимого зависимого компонента $10^{-8}$. Для расчета использовалось среднее значение состава руд и вмещающих пород, отобранных в карьере месторождения.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделируемая система имитирует процесс испарения воды на испарительном геохимическом барьере. В рассматриваемой модели уделяется внимание минералам магния, меди, цинка. При 0 °С первыми в системе появляются сульфаты цинка, меди, магния, кобальта, натрия, свинца, кальция, а также кварц, гематит, алунит. Среди сульфатов магния в модели присутствуют меридианит $MgSO_4 \cdot 11H_2O$, эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, пентагидрит $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot 1H_2O$, а также магнийсодержащий минерал группы галотрихита – пиккеренгит $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$, причем эпсомит появляется при температуре 10 °С, а при 40 °С и пентагидрит, кизерит присутствует в ассоциации с пиккеренгитом, что и наблюдалось при

натурных исследованиях. Меридианит устойчив при низких температурах воздуха. Минералы цинка представлены госларитом $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, бианкитом $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$, ганнингитом $ZnSO_4 \cdot 1H_2O$ и безводным сульфатом цинка $ZnSO_4$. Сульфаты меди: халькантитом $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, боннатитом $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, пуатвенитом $CuSO_4 \cdot 1H_2O$ и безводным сульфатом меди $CuSO_4$.

Изменение концентрации сульфатов в зависимости от температуры и количества воды наглядно представлено на рисунках 1-3. Зависимости для сульфатов меди построены при концентрации воды 0,5 моль, это концентрация при которой в системе присутствуют все 4 сульфата. Для халькантита и боннатита схожи кривые изменения концентрации от температуры. Причем при уменьшении 3-водного сульфата одновременно пропорционально идет увеличение 1-водного (пуатвенита) (рис. 1).

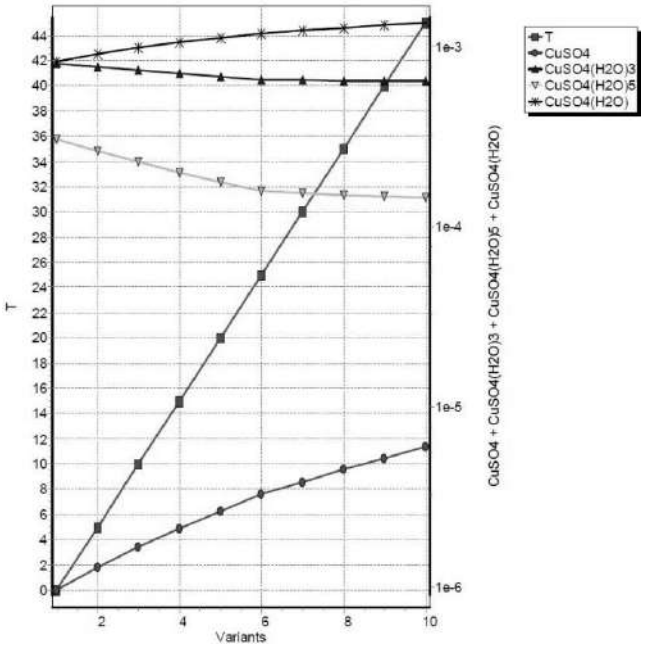



Рис. 1. Зависимость изменения концентрации сульфатов меди от температуры (0,5 моль воды)

Сульфаты магния представлены на 2 графиках, так как поля устойчивости этих минералов разные, при 5 молях воды в системе отсутствует кизерит, а при 0,5 молях меридианит и эпсомит. Одновременно при уменьшении концентрации меридианита растет концентрация пиккеренита, который в в свою очередь уменьшаясь при определенном количестве молей воды дает начало появлению и росту эпсомиту, а эпсомит пентагидриту (рис. 2а). Пентагидрит в свою очередь переходит в кизерит, при этом пиккеренгит в системе остается, хотя концентрация его уменьшается (рис. 2б).

График для сульфатов цинка разделен для наглядности изменения концентрации безводного сульфата (рис. 3 а, б).

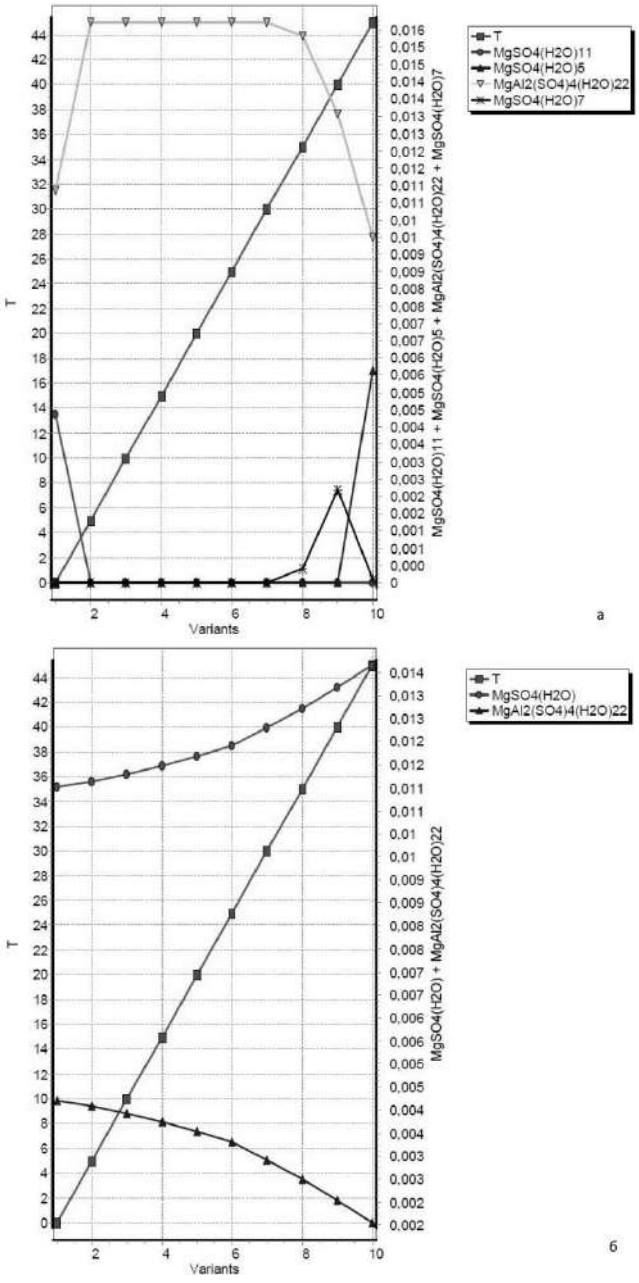



Рис. 2. Зависимость изменения концентрации сульфатов магния от температуры (а – 5 моль воды, б – 0,5 моль воды)

Вообще, присутствие всех 4 сульфатов возможно во всем диапазоне температур и практически при любой концентрации воды от 55 до 0,5 моль, исключение составляет температура 0 °С, при которой $ZnSO_4$ появляется при концентраций воды 0,5 моль, что вполне объяснимо.

Рассмотрение моделируемой системы в диапазоне температур 0-45 °С дает возможность построения рядов сульфатов по стадийности их

образования в зависимости от концентрации воды от 55 до 0,51 моли. Большое разнообразие рядов отмечается для сульфатов магния, поля устойчивости меридианита, эпсомита и пентагидрита ограничены температурой.

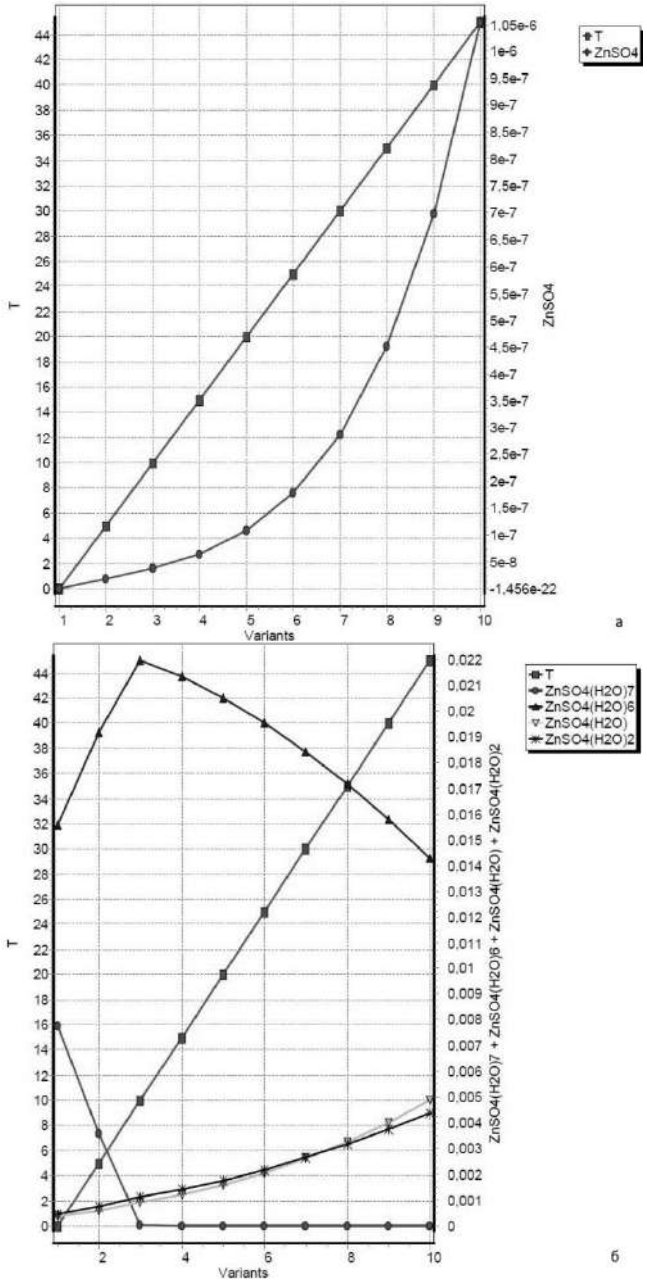



Рис. 3. Зависимость изменеия концентрации сульфатов цинка от температуры
(а – 5 моль воды, б- 0,5 моль воды)

Ряды сульфатов

0-10 °C
$MgSO_4 \cdot 11H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 11H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 1H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
10 °C
$MgSO_4 \cdot 11H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 11H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 1H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
15 °C
$MgSO_4 \cdot 11H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 11H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 1H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
20-35 °C
$MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O \rightarrow MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O + MgSO_4 \cdot 1H_2O$
40 °C
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O \rightarrow MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O + MgSO_4 \cdot 1H_2O$
45 °C
$MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 5H_2O + MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O \rightarrow MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O + MgSO_4 \cdot 1H_2O$
0 °C
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4$
5 °C
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4$
10-15 °C
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4$
20 °C
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4$
25-45 °C
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot 2H_2O + ZnSO_4 \cdot 1H_2O + ZnSO_4$
0-45 °C
$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O + CuSO_4 \cdot 1H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O + CuSO_4 \cdot 1H_2O + CuSO_4$

Несмотря на большое разнообразие сульфатов, образующихся на геохимическом барьере в растворе сохраняется повышенная концентрация цинка, меди, магния и других металлов. Это объясняется нахождением природно-техногенной системы в кульминационной стадии процесса окисления, которая характеризуется наличием большего количества водорас-

творимых сульфатов металлов, сульфиды которых менее устойчивы в окислительных условиях, в первую очередь сфалерит, халькопирит и галенит[4]. Согласно Зверевой В.П. [5] окисление сфалерита приводит к образованию высококонцентрированных растворов, но из них не происходит кристаллизации техногенных минералов, а цинк и сера полностью переходит в раствор. В растворе при малом количестве молей воды содержание цинка, меди и магния и серы достаточно высокое в пределах $n \cdot 10^{-8}$-$n \cdot 10^{-3}$, pH колеблется в пределах 0,48-1,64, Eh = 1,13-1,22.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое моделирование дает возможность рассмотреть процесс образования гипергенных сульфатов, их количество и стадийность появления. Первыми в системе появляются сульфаты магния, цинка и меди. Сульфаты магния неустойчивые во всем диапазоне температур, среди них выделяются низкотемпературные – меридианит и высокотемпературные – пентагидрит. Кизерит присутствует в системе в ассоциации с пиккеренгитом. Сульфаты цинка и меди стабильны во всем диапазоне температур, лишь безводные их члены при низких температурах появляются в системе при малом количестве молей воды. Растворы высокоминерализованные, даже при малом количестве молей воды в модели в растворе присутствует большое количество металлов и серы, которые определяют низкие значения pH и высокую реакционную активность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический альманах: Шерловая Гора. – 2014. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 94-137.

2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

3. Сергутская О.С. Прогноз образования сульфатов магния в карьере Шерловогорского месторождения Забайкальского края // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – № 2 (43). –2013. – С. 67-71.

4. Русаль О.С. Гипергенные сульфаты группы роценита Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Забайкальского края // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 400. – С. 414-419.

5. Зверева В.П., Ястремская Е.А., Лысенко А.И. оценка влияния рудничных вод полиметаллических и касситерит-сульфидных месторождений Дальнегорского района на гидросферу методом физико-химического моделирования // Экологическая химия. – 2014. – 23(3). – С. 159-166.


## PHYSICOCHEMICAL MODELING OF HYPERGENE SULFATE FORMATION PROCESSES IN THE CAREER OF THE SHERLOVOGORSK DEPOSIT


**Rusal Olga S.**

*Institute of natural resources, ecology and cryology of the SB of the RAS, Chita, Russia, sergutskaya@mail.ru*



ABSTRACT: the article present modeling results of processes of hypergene sulfate formation from career of the Sherlovogorsk deposit in the temperature range of 0-45 °C. Set a variety of sulfates, the order of their appearance and the field of sustainability.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-227-230

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БОГАТЫХ ЗОЛОТЫХ РУД В ВУЛКАНИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

**Скворцов В.А.**
*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, E-mail: skv@crustt.irk.ru*

АННОТАЦИЯ: Актуальность исследуемой проблемы заключается в том, чтобы геологи, ведущие поисково-оценочные работы на золото, обогатители и металлурги, занимающие обогащением, извлечением и переработкой высоко кондиционных руд, и горные инженеры, отрабатывающие золоторудные месторождения должны знать условия в которых образуются богатые золотые руды, чтобы сократить возможные потери при их добычи. Цель исследования заключается 88в установлении с помощью имитационного термодинамического моделирования физико-химических условий формирования богатых золотых руд в гидротермально-измененных породах, на разных уровнях эрозионного среза. На основе минимизации изобарно-изотермических потенциалов химических соединений при моделировании в рудах и породах выявлялись равновесные минеральные ассоциации. Впервые, в результате термодинамического моделирования золоторудных месторождений (проведенного на основе объемного минералого-петрографического картирования с количественным определением в пробах состава руд и вмещающих пород) установлены физико-химические условия образования богатых золотых руд. Формирование богатых золотых руд связано с вулканическими аппаратами (трубками взрыва), происходит на больших глубинах (8-12 км), при температурах 600-500 $^0$C и давлениях 500-300 МПа во вмещающих породах (гидрослюдисто-кварцевых и доломит-кварц-иллитовых метасоматитах). Подтверждением высоких температур образования золота является присутствие в ассоциациях санидина (моноклинной высокотемпературной, устойчивой до 900 $^0$C, разновидности калиевого полевого шпата), который встречается в вулканических выбросах, а подтверждением глубины - находки золота с содержанием 78 г/т на глубине свыше 9 км в Кольской сверхглубокой скважине. Материалы статьи могут быть полезными для геологов, минералогов, петрологов, обогатителей и металлургов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Целью работ было физико-химическое моделирование условий при которых образуются руды с высоким содержанием золота. Вначале, на известных месторождениях [1] проводилось минералого-петрографическое картирование, включающее определение количественного минерального состава руд и вмещающих е пород с применением рентгеновского количественного фазового анализа (РКФА) на установке ДРОН [3]. Затем были выбраны наиболее контрастные минеральные ассоциации. и исходя из их химического состава по независимым компонентам сформирована матрица физико-химической модели: H – C – N – F – Na – Mg – Al – Si – S – Cl – K – Ca – Fe – Cu – Zn – As – Aq – Sb – Au – Pb – O. Матрица состоит из 191 зависимого компонента ( 144 катионов, анионов и молекул в водной, 10 – в газовой и 37 минералов постоянного и переменного состава – в твёрдой фазах). Состав растворов, взаимодействующих. с породами, рассчитывали для соответствующих температур и давлений. Наличие газов в модели корректировалось хроматографическим анализом с находящимися в равновесии минеральными ассоциациями, а также данными, полученными при изучении газово-жидких включений в жильных минералах золоторудных месторождений. Используя программу Селектор [4] в режиме изменения температур от 600 до 100 $^0$C и давлений от 500 до 10 МПа проведено имитационное термодинамическое моделирование физико-химических условий формирования различных типов руд и вмещающих их гидротермально-измененных пород с учётом конкретных факторов. Во внимание принимались приуроченность оруденения к вулканическим аппаратам; отложение золота из высокотемпературных парогидротерм, которые поступали непосредственно из магматического очага и содержали повышенные концентрации элемента; накопление золота из гидротермальных растворов, образовавшихся в результате смешивания глубинных магматических растворов с поверхностными и подземными водами, нагретыми до высоких температур (400-500 $^0$C); переотложение золота из конденсированных растворов, с которыми связано образование низкотемпературных (200-100 $^0$C) минеральных ассоциаций в близ поверхностных (в пределах ста метров) условиях,

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ БАЗА

Прежде чем подойти к созданию термодинамической модели образования золотых руд на площади геологического доизучения масштаба 1:200 000 и 1:50 000 (Восточно-Забайкальский полигон) было проведено объемное минералого-петрографическое картирование метасоматитов, установлена связь ору-

денения с ними и разработаны теоретические основы поисков и оценки оруденения с помощью физико-химических моделей метасоматической зональности. Изучая на протяжении длительного времени золоторудные месторождения Балейского рудного поля, относящиеся к малоглубинной формации, была выявлена их приуроченность к вулканическим трубкам взрыва, что потребовало корректировки условий образования месторождений и богатых золотых руд в частности.

На начальном этапе, используя метод термодинамического моделирования физико-химических условий образования золота в гидротермах, его содержание в модели принималось на уровне 0.01-0.03 г/т, что незначительно превышало среднее содержание золота в земной коре, равное 0.005 г/т. Для сравнения отметим, что в воде рек и океанов оно составляет 0.01–0.05 мг/т, а в современной термальной вулканической системе Тауто, в Новой Зеландии – 85 г/т [5], а в Кольской сверхглубокой скважине 78 г/т на глубине свыше 9 км [2]. В дальнейшем, для установления основных закономерностей образования богатых золотых руд были взяты закартированные минеральные ассоциации с содержаниями золота 2, 60 и 100 г/т, встречающиеся на конкретных месторождениях. Количество других рудных и породообразующих минералов по ходу моделирования менялось в достаточно широких пределах. Из полученных результатов удалось дополнительно выявить ряд интересных закономерностей.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Образование наиболее высоких концентраций золота (на уровне 90-80 г/т) установлено при температуре 600-500 $^0$C и давлениях 500-300 МПа преимущественно в кварц-доломит-иллитовой в гидрослюдисто-кварцевой минеральных ассоциациях. Отложение металла происходит сразу после взрыва из обогащённых рудными элементами и золотом порядка 0.01% или 100 г/т парогидротерм, состоящих, главным образом, из угольной или кремниевой кислоты (последняя в количественном отношении преобладает над водой) и из взрывоопасных активных газовых компонентов CO, $H_2$, $CH_4$, $H_2S$, кроме которых присутствует и $N_{2,}$ а в гидрослюдисто-кальцит-кварцевой ассоциации вместо азота в повышенных количествах отмечается сероводород. В процессе отложения золота соотношение между компонентами в гидротермах меняется: при высоких температурах 600–500 $^0$C и давлениях 500–300 МПа преобладает кремнекислота и газы $N_2$, $H_2S$, CO, а при температуре 400–100 $^0$C и давлениях от 200 до 10 МПа – вода и газы $H_2$ и $CH_4$.

В малосульфидных рудах благоприятными факторами для образования высоких содержаний золота являются наличие в исходном составе физико-химической системы кварца, иллита и доломита, составляющих в сумме не менее 95%, отрицательными – присутствие более 20% полевых шпатов или каолинита.

В сульфидных ассоциациях наиболее высокие содержания золота отмечаются в ультращелочной среде и находятся в прямой корреляции с сурьмасодержащими минералами (миаргиритом, тетраэдритом, пираргиритом и антимонитом), и в меньшей степени – в слабощелочной среде с галенитом и сфалеритом. Положительная корреляция золота с арсенопиритом наблюдается только при температуре 100 $^0$C и подтверждается нахождением тонкодисперсного золота в арсенопирите при низкотемпературных минеральных ассоциациях. В области высоких температур корреляция полностью отсутствует. В колчеданных рудах с пиритом и халькопиритом при повышенном количестве во флюиде сероводорода, медных и железистых компонентах высокие концентрации золота, независимо от температуры, не образуются.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое моделирование позволило автору, несмотря на многочисленные работы других исследователей по новому оценить роль основных источников вещества при образовании высоких концентраций золота. Главное внимание уделялось парогидротермам, перегретым гидротермальным растворам и непосредственно конденсированным близповерхностным растворам.

Парогидротермы связаны с магмой (силикатным расплавом). Скопление магмы происходит при высоких температурах на глубинах от 40 до 50 км в резервуарах. Из резервуаров в результате изменения гидростатического давления, температуры и объёма системы «расплав-газ» (на глубине 5 км объём увеличивается более чем в 1000 раз) магма поднимается в небольшие питающие вулканические очаги, которые в дальнейшем являются непосредственным источником рудообразующих растворов. Вода в вулканических очагах превращается в газ, что приводит к увеличению давления. В результате его нарастания происходит взрыв,

сопровождающийся выбросом газов, парогидротерм и обломков горных пород на поверхность. С газами из магмы выносятся породообразующие, рудные компоненты и золото. Кремний поступающий в виде $SiF_4$ в дальнейшем гидролизуется до кремнефтористой кислоты. Большое количество различных элементов выпадает с перегретыми парами воды. Для формирования крупного месторождения такого генезиса необходимы высокие содержания золота в магматическом очаге (≥ 100 г/т) и вполне определённые физико-химические условия: такие как температура 600 $^0$C, давление 500 МПа, глубина до 10-12 км и не менее чем трёхкратное преобладание в растворе угольной кислоты над водой, щелочная среда и низкий отрицательный (от -1.8 до -2 *B*) окислительно-восстановительный потенциал.

Рассмотрим второй источник рудного вещества, который образуется при смешении перегретых гидротермальных растворов, отделившихся от магматического очага, и растворов просачивающихся с поверхности. При снижении температуры до 400-300 $^0$C и давления до 200 МПа содержание золота (100 г/т) в гидротермальном растворе, отделившемся от магматического очага, на глубине 6-4 км падает до нескольких десятков г/т. В растворах, просачивающихся с поверхности, золота очень мало 0.01-0.05 мг/т. Суммарное количество металла, которое оказывается в природной физико-химической системе, не позволяет отлагаться из неё высоким концентрациям золота в твёрдой фазе.

Третий источник вещества это конденсированные просачивающиеся с поверхности растворы. Температура их в случае прогрева не превышает 200-100 $^0$C, а концентрации золота – сотых мг/т. Взаимодействие таких растворов с вмещающими породами, как и в предыдущем случае, не могут привести к образованию богатых золотых руд. Наличие повышенных содержаний золота в рудах, образовавшихся при температурах 200-100 $^0$C, связано с переотложением золота из других источников, где оно концентрировалось ранее при благоприятных физико-химических условиях.

Рассматриваемые термодинамические условия возможного образования богатых золотых руд на больших глубинах раньше никем и нигде кроме автора не рассматривались.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в последнее время разномасштабное объемное минералого-петрографическое картирование с применением рентгеновского количественного фазового анализа и исследованием слоистых глинисто-слюдистых минералов позволило выявить дополнительные поисковые признаки, которые указывают на высокие температуры образования золота и связь его с постоянно действующим в течение длительного времени (от протерозоя до кайнозоя) магматическим очагом.

Калиевый полевой шпат на месторождениях золота часто представлен моноклинной высокотемпературной (устойчивый до 900 $^0$C) модификацией – санидином, который встречается в вулканических выбросах. Каркасная структура санидина состоит из Al – Si – O тетраэдров и в зависимости от температуры характеризуются различной степенью упорядоченности атомов Al и Si по тетраэдрическим позициям. В жерлах вулканах и диатремах, откуда идут рудоносные парогидротермы кристаллическая решетка санидина имеет неупорядоченную систему расположения Al и Si ($\Delta Z$=0.1). На расстоянии 0.5 км от жерла упорядоченность увеличивается и образуется другой полевой шпат ортоклаз ($\Delta Z$=0.47). Увеличение алюмокремниевой упорядоченности в калиевом шпате на небольшом расстоянии происходит при резком перепаде температуры. В парагенезисе с санидином и ортоклазом при моделировании отмечается и высокотемпературный β – кварц.

Структура мелкочешуйчатой слюды серицита (разновидности мусковита), появляющейся при разложении ортоклаза на большинстве месторождений золота, аналогична структуре крупнопластинчатого мусковита, образующегося при высоких (600 $^0$C) температурах и давлениях (400 МПа). Поэтому хорошо окристаллизованные кристаллы серицита могут свидетельствовать о резком, снижении высоких температур в процессе рудообразования.

Гидротермальные изменения пород, развитые вдоль контакта золото-кварцевых жил, как правило, узкие, – это ещё один факт в пользу образования богатых золотоносных жил в результате взрыва, после которого происходило быстрое снижение температуры. Итак – одним из наиболее вероятных способов формирования богатых золотых руд и месторождений может быть их образование из обогащенных рудными элементами и золотом (около 0.01 %) парогидротерм, при температурах 600-500 $^0$C и давлениях 500-300 МПа, на значительных глубинах в вулканических аппаратах Это хорошо согласуется с расчетными данными по литостатическому давле-

нию в породах. В процессе последующих вертикальных перемещений блоков земной коры, месторождения, сформировавшиеся на больших глубинах, оказываются в ряде районов в близ поверхностных условиях и рассматриваются как малоглубинные, что нередко приводит к неверной трактовке условий их образования и соответственно методике поисков и оценке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балейское рудное поле / ред. колл. Лаверов Н.П., Петровская Н.В., Нарсеев В.А., Сафронов Ю.Г. – М.: ЦНИГРИ, ИГЕМ, 1984. – 289 с.

2. Кольская сверхглубокая. – М.: Недра, 1984. – 490 с.

3. Скворцов В.А., Рогова В.П. Физико-химическая модель месторождений Балейского золоторудного района // Изв. Иркутского гос. ун-та. Серия «Науки о земле». – Т. 2. № 1, 2009. – С. 144-159.

4. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое издательство ГЕО, 2010. – 287 с.

5. Weissberg B.G. Gold-silver ore-grade precipitates from New-Zeland thermal waters. Econ. Geol.,1969. – V. 64, № 1. – P. 95-108.

## PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF FORMATION FOR THE RICH GOLD DEPOSITS IN VOLCANIC APPARATUS

**Skvortsov V.A.**

*Institute of the Earth's Crust Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, E-mail: skv@crust.irk.ru*

ABSTRACT: The relevance of this research is dictated by the need of geologists, ore enrichment specialist, metallurgists and mining engineers who are involved into prospecting, extracting and processing of gold, and, there fore, should know the conditions of the high-grade ore genesis, in order to reduce losses during mining, extraction or benefaction. The purpose of this study is thermodynamic simulation modelling of physicochemical condition of the high-grad gold ore formation in the hydrothermally altered host rocks at different levels of erosion. In modelling, equilibrium mineral assemblages in the ores were obtained by minimizing the Gibbs free energy of chemical processes. The thermodynamic modelling of gold deposition was based on mineralogical-petrographic volumetric mapping and quantitative phase analysis of the ore and host rock samples. The high-grade gold ore genesis is associated with volcanic apparatus and occurs at 8-12 km depth, at temperature of 600-500 $^0$C and pressure of 500-300 MPa in hydromica-quartz and dolomite-quartz-illit metasomaties. The high temperature of gold formation can be presence of sanidine, a high-temperature monoclinic polymorph of potassium feldspar that remains stable up to 900 $^0$C; while the depth in the Kola Superdeep Borehole.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-231-234

# ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРНЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ РУДОГЕНЕЗА: МИКРОСТРУКТУРНЫЕ РЕКОНСТРУКЦИИ НА ПРИМЕРЕ УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Устинов С.А., Петров В.А., Полуэктов В.В.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия, E-mail:stevesa@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: На основе специальной методики микроструктурного анализа, реализованной с помощью авторского ГИС модуля, в ориентированных образцах горных пород молибден-уранового месторождения Антей удалось выявить пространственно-геометрические параметры различных систем и генераций микроструктур. С использованием дополнительных методов анализа минерального вещества реконструируется последовательность активизации этих микроструктур. С учетом полученных данных проведён расчет и установлена динамика изменения фильтрационных характеристик горных пород, определяемых наличием проницаемых микроразрывов, выполнявших роль каналов миграции флюидов на выявленных структурных эпизодах развития месторождения в процессе рудогенеза.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Миграция флюидов в гидротермальных системах – процесс сложный и чаще всего зависит от свойств вмещающих пород. Количественные определения параметров подобного процесса играют важную роль для понимания того, каким образом происходит перенос различных рудогенных элементов. При этом фильтрационные характеристики горных пород являются одними из важнейших, оказывающих существенное влияние на характер эволюции рудно-магматической системы и процесса миграции флюидов. Процесс образования трещин, микротрещин и пор, даже несмотря на их относительно малый объем, значительно способствует увеличению фильтрационно-транспортных параметров горных пород, тем самым ускоряя необходимые химические процессы. Кроме того, трещины и микротрещины, содержащиеся в массивах кристаллических пород, формируют пространство, доступное для фильтрации флюидов и миграции растворенных в них веществ на различные, нередко значительные расстояния. При этом фильтрационные свойства кристаллических массивов, формируемые системами трещин, зависят от трех основных параметров трещинного пространства: количества открытых микротрещин, величины их раскрытия и степени взаимосвязи между собой.

Как показали ранее проведенные исследования, реконструкция этапов миграции флюидов и количественный расчет значений пористости и проницаемости пород в палеоусловиях достаточно сложны и не совсем однозначны. В представляемом исследовании данный вопрос решался с точки зрения геометрического анализа трещинно-порового пространства непосредственно в ориентированных образцах горных пород.

## 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ И ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Реконструкция фильтрационных характеристик проводилась на образцах горных пород уникального по запасам молибден-уранового месторождения Антей, расположенного в юго-восточном Забайкалье. Месторождение является наиболее глубоко залегающим объектом Стрельцовского рудного поля (СРП). Жильно-штокверковое оруденение локализовано в гранитах фундамента на глубине 400-1400 метров от дневной поверхности.

Вмещающие породы месторождения представлены в основном биотитовыми и лейкократовыми гранитами, а также высоко- и низкотемпературными метасоматитами в рудоносных зонах, контролируемых системой копланарных разломов [2]. На месторождении Антей выделяется несколько типов метасоматических преобразований [1]: высокотемпературная калишпатизация, низкотемпературная гидрослюдизация, рудосопровождающая гематит-альбитизация, рудосопровождающее окварцевание, пострудные метасоматиты.

Ориентированные в пространстве образцы отбирались по всей площади месторождения и по профилям. Профили располагались друг над другом на гипсометрических уровнях 9-го, 11-го и 14-го горизонтов месторождения, на глубинах от поверхности ~550, 670 и 850 м соответственно, по мере удаления от рудного разлома номер 13. Всего было отобрано 60 ориентированных образцов, представляющих все разновидности пород и их метасоматических

преобразований, наблюдаемых на месторождении. Далее из образцов изготавливались ориентированные шлифы.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении структурных неоднородностей горных пород, установления геометрии трещинно-порового пространства, различных типов и систем микроструктур, их пространственных взаимоотношений, реконструкции последовательности их активизации и расчета фильтрационных характеристик применялась специальная методика микроструктурного анализа, которая была реализована на основе авторского ГИС модуля [5].

Для реконструкции последовательности активизации микроструктур в процессе рудогенеза использовались структурные маркеры получившие название «планарные системы флюидных включений» (ПСФВ). ПСВФ представляют собой микротрещины, захватившие вторичные флюидные включения с газовой, жидкой и твердой фазами. Благодаря тому, что ориентировка ПСФВ определяется вариациями параметров поля напряжений-деформаций [3], становится возможным использовать их в качестве структурных маркеров для воссоздания хронологии проницаемости пород, реконструкции геометрии путей миграции флюидов и установления динамики изменения термобарических и физико-химических условий на различных этапах деформации геологических тел.

Кроме того, при восстановлении последовательности активизации различных систем микротрещин использовались методы изучения минерального выполнения данных микроструктур. Главным рудным компонентом месторождения Антей является уран, это позволило применить эффективный метод реконструкции путей фильтрации рудоносных флюидов в системе «трещина – околотрещинное пространство» в прошедшие геологические эпохи – осколковую радиографию (*f*-радиографию) прозрачно-полированных шлифов, которая часто используется при изучении урановых месторождений. Также особенности минерального выполнения микроструктур выявлялись с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Пористость горных пород с учетом реконструкции геометрии сети микротрещин, при предположении, что все открытые микротрещины, образовавшиеся на определенном этапе деформаций, взаимосвязаны, может быть определена количественно [7]:

$$\Phi = \frac{(L \cdot \pi \cdot e)}{S},$$

где Ф – эффективная пористость, L – совокупная длина определённой системы трещин, S – площадь изучаемой поверхности, e – апертура системы трещин.

Определение трещинной проницаемости также основано на предположении, что все системы трещин, образовавшиеся на определённом этапе деформаций, связаны. Кроме того, в данной работе используется подтвержденное лабораторными измерениями допущение, что микротрещины падают перпендикулярно плоскости изучаемого шлифа и формируют неоднородную систему. Это допущение позволяет определить значение микротрещинной проницаемости ($K_f$):

$$K_f = \frac{(\varepsilon \cdot \pi \cdot N_f \cdot c^2 \cdot e^3)}{12},$$

где ε – коэффициент шероховатости стенок трещин, $N_f$ – объёмная плотность трещин для системы f, c – среднее значение половины длины трещин, e – апертура.

Объёмная плотность может быть определена, если известна поверхностная плотность и половина длины всех трещин:

$$N_f = \frac{2}{(S \cdot \pi \cdot c \cdot \sin\theta)},$$

где $\theta$ – угол падения каждой трещины. При имеющемся допущении sinθ = 1. Таким образом, формула для $K_f$ может быть упрощена:

$$K_f = \frac{(\varepsilon \cdot c \cdot e^3)}{6S},$$

где $K_f$ – проницаемость общая или директивная (для определённой системы трещин), выраженная в м$^2$ или в дарси (1 дарси = $0{,}987 \cdot 10^{-12}$ м$^2$).

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведённые ранее исследования по изучению ПСФВ и минерального выполнения микроструктур [4] позволили установить три структурных эпизода, отражающих действия различных полей напряжений-деформаций (ПНД), которые привели к формированию определённого набора генераций микроструктур, выступавших в роли флюидопроводящих каналов в рамках процесса рудогенеза на месторождении Антей. В вертикальном разрезе

установлено наличие двух условных структурных этажей, отличавшихся геометрией трещинно-порового пространства и, соответственно, условиями миграции флюидов в рамках выявленных эпизодов.

Для анализируемых структурных эпизодов формирования месторождения Антей, характеризующихся определённым набором микроструктур и отражающих действия различных ПНД на фоне гидротермальной активности и миграции флюидов, были рассчитаны фильтрационные параметры горных пород (рис. 1).

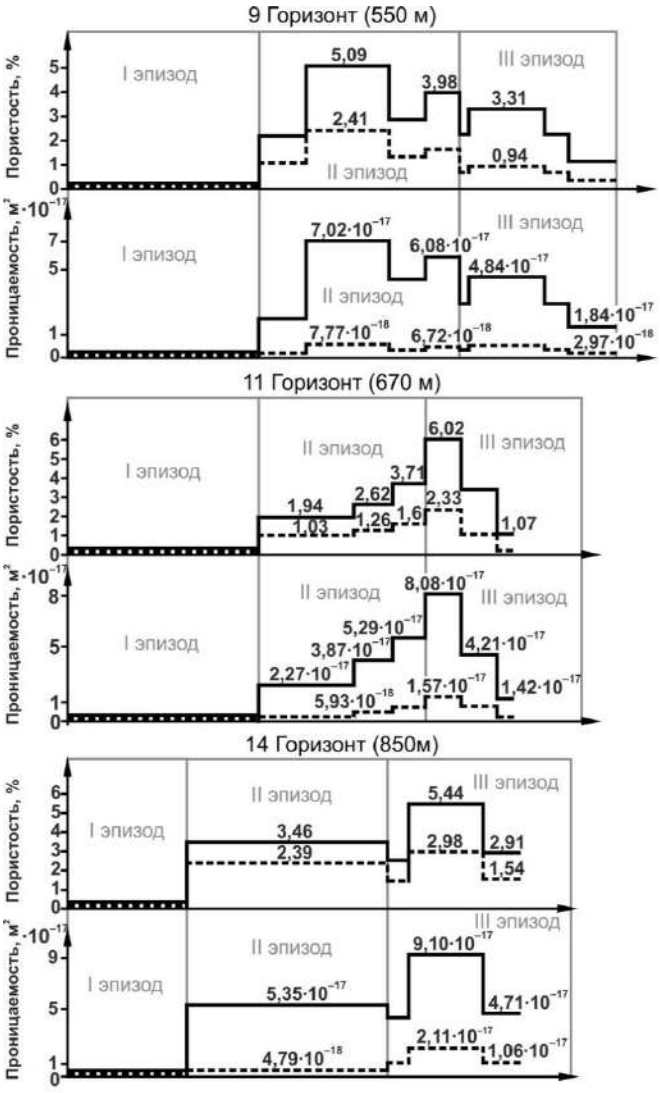



Рис. 1. Динамика изменения фильтрационных характеристик горных пород месторождения Антей. Эволюция фильтрационных свойств в ядре разлома показана сплошной линией, во вмещающих породах – пунктирной.

***Первый структурный эпизод*** развития месторождения характеризовался упруго-пластичными, а также незначительными хрупкими деформациями, которые привели к образованию слабовыраженной генерации микротрещин субширотной ориентировки. При этом действие ПНД в вертикальном разрезе проявлялось неравномерно, что выразилось в формировании единичных микроструктур в пределах верхних уровней (9-й, 11-й горизонты) и их отсутствии в нижней части (14-й горизонт). В течение первого структурного эпизода микротрещины практически не играли роли в процессе миграции флюидов, поэтому расчетные значения микротрещинной пористости и проницаемости были незначительны. В рамках данного эпизода происходило накопление напряжений и создавались необходимые микроструктурные и тектонофизические условия для дальнейшего формирования рудоносных разломов.

***Второй структурный эпизод*** также характеризуется неравномерным действием ПНД в верхних и нижних частях месторождения. При этом благодаря проявлению хрупких деформаций, начинают формироваться ярко выраженные системы многочисленных микротрещин, значительно повышающие фильтрационную способность пород. В пределах 9-го и 11-го горизонтов формированию фильтрационных характеристик пород способствовали микротрещины СЗ-ЮВ и СВ-ЮЗ простирания.

На 14-м горизонте, в отличие от верхних горизонтов, в рамках второго структурного эпизода доминировала генерация субмеридиональных микроструктур, которая, по-видимому, сформировалась в условиях однородного ПНД. Данные микроструктуры обеспечивали достаточно стабильную миграцию флюидов, что связано с значительным повышением фильтрационных характеристик пород. При переходе к верхним горизонтам скорость течения растворов могла замедляться вследствие несходных структурных условий, что также влияло на снижение фильтрационных параметров горных пород.

***Третий структурный эпизод*** проявился на завершающих стадиях гидротермальной активности и рудогенеза. Здесь в верхних частях месторождения (9-й и 11-й горизонты) участвовали микротрещины СЗ-ЮВ, субширотной и субмеридиональной ориентировок, которые формировали близкие значения фильтрационных характеристик. Структурные различия между верхними и нижними частями месторождения сохраняются. Ниже по разрезу (14-й горизонт) формируются СЗ-ЮВ и СВ-ЮЗ микроструктуры, оказывающие влияние на процесс миграции флюидов. Здесь по сравнению с верхними частями происходит значительное увеличение пористости и проницаемости по-

род. Таким образом, в течение рассматриваемого эпизода развития месторождения Антей с глубиной происходит резкое уменьшение упругих свойств и увеличение фильтрационной способности пород, что может быть обусловлено неоднородностью общей геодинамической обстановки на разных глубинных уровнях.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря совокупному применению специальной методики микроструктурного анализа и программных средств её реализации, микротермометрических исследований, сканирующей электронной микроскопии, впервые удалось провести расчёты фильтрационных характеристик пород с учетом последовательности образования микроструктур и конкретной геометрии трещинно-порового пространства, которая характеризовала определённый структурный эпизод эволюции месторождения. Появилась возможность картирования каждой отдельной микроструктуры в образце, изучения её геометрических параметров. Помимо геометрических параметров для микротрещин может быть изучен характер и свойства минерального выполнения, восстановлена четкая последовательность формирования микроструктур. Такой подход позволил получить значения пористости и проницаемости для каждого конкретного структурного эпизода развития месторождения, связанного с определёнными деформациями, напрямую влиявшими на процесс миграции рудоносных флюидов.

Возможность использования подобного подхода подтверждается сопоставимостью полученных результатов оценки современных фильтрационных характеристик пород с результатами лабораторных исследований пористости этих же образцов. Кроме того, полученные расчётные значения проницаемости, проявившиеся на различных этапах деформаций и тектогенеза, на фоне гидротермальной активности и интенсивного процесса миграции флюидов, при влиянии давления и температуры, показывают хорошую сопоставимость с результатами экспериментальных исследований проницаемости пород при температурах до 600°С и эффективных давлениях до 200 МПа [6].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00109.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева О.В., Головин В.А. Метасоматические процессы на урановых месторождениях Тулукуевской кальдеры в Восточном Забайкалье (Россия) // Геология рудных месторождений. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 205-220.

2. Ищукова Л.П., Модников И.С., Сычев И.В., Наумов Г.Б., Мельников И.В., Кандинов М.Н. Урановые месторождения Стрельцовского рудного поля в Забайкалье. – Иркутск: Типография Глазовская, 2007 – 260 с.

3. Петров В.А. Тектонофизические и структурно-петрофизические индикаторы процессов миграции флюидов в разломных зонах и методы из изучения // Современная тектонофизика: Методы и результаты. В 2-х т. – М.: ИФЗ РАН, 2011. – Т. 2 – С. 94-108.

4. Устинов С.А. Влияние неоднородности поля напряжений-деформаций на миграцию флюидов в разломных зонах (на примере месторождения Антей, Юго-Восточное Забайкалье): Диссер… канд. геол.-минер. наук. – М.: ИГЕМ РАН, 2016. – 183 с.

5. Устинов С.А., Петров В.А. Применение ГИС-технологий для микроструктурного анализа в геологии // Геоинформатика. – 2015. – № 2. – С. 33-46.

6. Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. Флюидная проницаемость пород земной коры. – М.: Научный мир, 2002. – 216 с.

7. Lespinasse M., Désindes L., Fratczak P., Petrov V. Microfissural mapping of natural cracks in rocks: Implications for fluid transfers quantification in the crust // J. Chemical Geology. – 2005. – № 223. – P. 170-178.

## DYNAMICS OF THE ROCKS FILTRATION CHARACTERISTICS CHANGE IN THE PRO-CESS OF ORE GENESIS: MICROSTRUCTURAL RECONSTRUCTION ON THE EXAMPLE OF URANIUM DEPOSIT

**Ustinov S.A., Petrov V.A., Poluektov V.V.**

*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, E-mail: stevesa@mail.ru*

ABSTRACT: On the basis of the special technique of microstructural analysis realized by means of the author's GIS module in the oriented samples of rocks of the Antey molybdenum-uranium deposit spatial and geometrical parameters of various systems and generation of microstructures were revealed. Using additional methods of mineral matter analysis the sequence of the microstructures activation was reconstructed. Taking into account the obtained data dynamics of filtration characteristics change of the rocks, determined by existence of permeable microfractures, which acted as fluid migration channels within the revealed structural episodes of the deposit formation in the process of ore genesis, was calculated and established.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-235-238

# МОДЕЛЬ КОЛЬМАТАЦИОННО-СУФФОЗИОННОГО МЕХАНИЗМА МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

**Храмченков М.Г.[1], Храмченков Э.М.[2], Гараева А.Н.[1]**
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, e-mail: mkhramch@gmail.com, anastya-solnce@mail.ru*
[2]*Казанский филиал Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской Академии Наук, Казань, Россия, e-mail: ekhramch@gmail.com*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрена математическая модель совместно протекающих процессов кольматации и суффозии вещества твердой фазы горных пород с учетом изменения их напряженно-деформированного состояния применительно к процессам миграции веществ в подземных водах. Получено численное решение системы дифференциальных уравнений. Проведена серия вычислительных экспериментов, выявлены основные особенности процесса.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кольматационно-суффозионные процессы играют важную роль в подземной гидромеханике и гидрогеохимии, в частности, в ходе эксплуатации добывающих скважин, вскрывающих водоносные горизонты, сложенные рыхлыми или слабо сцементированными породами, нагнетательные скважины нефтяных месторождений, в ходе переноса загрязненных вод месторождений полезных ископаемых, а также в ходе формирования некоторых типов месторождений полезных ископаемых. Так, известно [3], что карстовые месторождения образуются при локализации руд в системе экзокарстовых или гидротермокарстовых полостей при механическом переносе и отложении рудного вещества инфлюационными водами при инфильтрационных или гидротермальных процессах. В [4] на примере Коршуновского ГОК описывается попадание загрязнений из пульпы в шламохранилище и последующую миграцию взвесей по направлению к дренажным устройствам и водозаборам со скоростью многих сотен метров в сутки по трещинным зонам пласта, причем концентрация загрязнения составляла до сотен и даже тысяч мг/л.

Известны случаи кольматации призабойных зон добывающих скважин, вскрывающих водоносные горизонты, сложенные рыхлыми или слабо сцементированными породами [1].

В практике добычи нефти на нефтяных месторождениях во многих случаях для поддержания пластового давления используется закачка воды через систему нагнетательных скважин. В некоторых случаях за счет избыточного градиента давления на скважине создаются условия для начала суффозионного выноса вещества коллектора из призабойной зоны скважины с последующей кольматацией более удаленных от скважины областей коллектора, где скорость фильтрации падает. Это ведет в итоге к ухудшению коллекторских свойств околоскважинных зон и падению эффективности мероприятий по поддержанию платового давления в нефтяном пласте [2].

Очевидно, что в этих и многих других случаях процессы суффозии и кольматации протекают совместно, накладываясь друг на друга. Кроме того, на процессы суффозии (а следовательно, и кольматации) оказывает существенное влияние изменение напряженно-деформированного состояния горных пород, поскольку, например, рост напряжений может привести к снижению пористости и за счет этого росту физической скорости фильтрации, что может стать причиной начала суффозионного размыва этого участка пласта, а в дальнейшем кольматационного снижения коллекторских свойств на других участках.

Протекающие процессы достаточно сложны и часто недоступны для прямого экспериментального изучения. В этих условиях удобным, а иногда и единственным методом изучения выступает математическое моделирование процесса. Ниже приводится математическая модель кольматационно-суффозионных процессов в пласте в полной постановке.

## 2. МОДЕЛЬ КОЛЬМАТАЦИОННО-СУФФОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ ПЛАСТАХ

Введем обозначения: $\theta$ – дилатация, $\phi$ – пористость, q – относительная скорость движения флюида в пласте (скорость фильтрации); $\rho_w$, $\rho_s$ – плотности флюида (воды) и вещества твердого скелета соответственно, $V_s$ – объем

вещества твердой фазы пористой среды, $u_i$ $(i = x, y, z)$ – компоненты вектора смещения среды. Содержание твердых частиц или химических компонентов в фильтрующейся жидкости будем задавать концентрацией $c$. Тогда для баланса массы жидкости имеем

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = \frac{1-\phi}{V_s}\frac{\partial V_s}{\partial t} \tag{1}$$

Для связи дилатации и пористости, пренебрегая изменением плотностей фаз, имеем

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = (1-\phi)\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1-\phi}{V_s}\frac{\partial V_s}{\partial t} \tag{2}$$

Конвективный перенос взвешенных частиц описывается уравнением

$$\frac{\partial (c\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (c\mathbf{q}) + mc\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{1-\phi}{V_s}\frac{\partial V_s}{\partial t}\rho_s \tag{3}$$

Для связи параметров и скоростей их изменений используется соотношение типа

$$F(c, \phi, \dot{\phi}, \mathbf{q}) = \text{const} \tag{4}$$

Задавая в соответствии с [5] конкретный вид функции $F(c_j, \phi, \dot{\phi}, \mathbf{q}) = \text{const}$, получим для процесса кольматации-суффозии

$$\beta c|\mathbf{q}|(1 + b(\phi_0 - \phi)) - \alpha\left(\frac{|\mathbf{q}|}{\phi} - q_0\right)(\phi - \phi_0)H((|\mathbf{q}|/\phi) - q_0) = \frac{1-\phi}{V_s}\frac{\partial V_s}{\partial t}\rho_s \tag{5}$$

Для закона Дарси имеем

$$\mathbf{q} = -k_0\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}\nabla p \tag{6}$$

Поскольку мы учитываем деформации пласта, необходимо записать уравнения для параметров, описывающих деформации и возникающие напряжения в пласте:

$$\theta = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \tag{7}$$

Баланс импульса в статическом приближении описывается системой уравнений механического равновесия фаз:

$$\left(K + \frac{G}{3}\right)\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z}\right) + G\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$\left(K + \frac{G}{3}\right)\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z}\right) + G\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial p}{\partial y}$$

$$\left(K + \frac{G}{3}\right)\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}\right) + G\left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial p}{\partial z} + (\rho_s + \rho_w)g \tag{8}$$

Здесь $K$ и $G$ – модуль всестороннего сжатия и модуль сдвига соответственно, индексы “s” и “w” означают твердую фазу и воду соответственно. Таким образом, можно построить замкнутую модель для совместно протекающих процессов суффозии и кольматации.

Один из сценариев совместного протекания процессов суффозии/кольматации заключается в следующем. При интенсификации закачки в пласт воды в соответствии с технологией поддержания пластового давления или в рамках мероприятий по повышению нефтеотдачи пласта, в призабойной зоне закачивающей скважины создается зона высоких физических скоростей фильтрации, и при прохождении предела начинается суффозионный вынос твердых частиц из этой зоны. По мере удаления от скважины скорости фильтрации падают, и взвешенный материал начинает осаждаться и образовывать зону пониженной пористости и проницаемости. В этой зоне возникают условия для роста физической скорости фильтрации вследствие уменьшения пористости пласта, что способствует началу выноса из этой зоны, так что процесс распространения взвешенных и осажденных частиц твердой фазы будет носить волновой характер. Так, ниже изображена концентрация взвешенных частиц на расчетный момент времени (рис. 1).

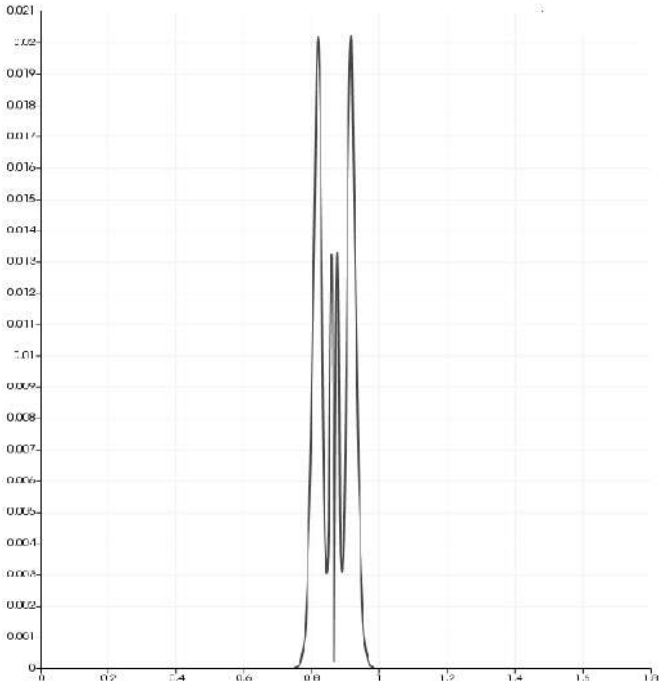


Рис. 1. Распределение концентрации взвешенных частиц на расчетный момент времени.

Со временем пик концентрации «движется по пласту. Далее (рис.2) изображено распределение дилатации среды, соответствующее данному процессу.

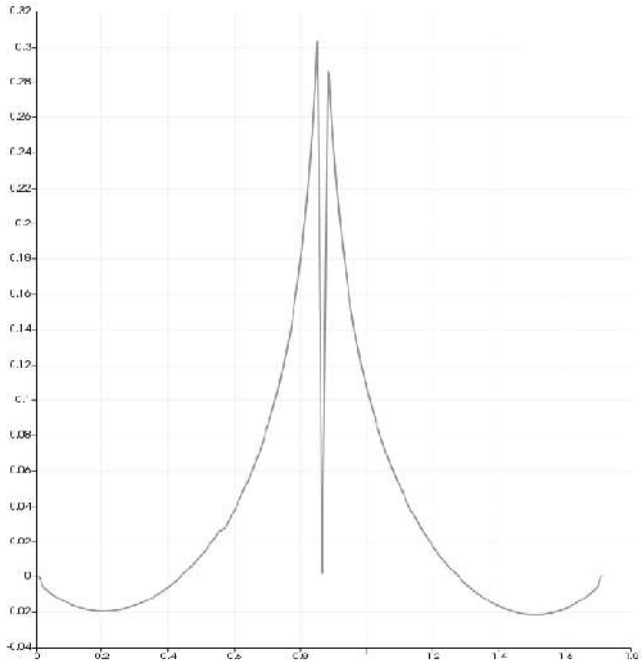


Рис. 2. Распределение дилатации среды в ходе суффозионно-кольматационного процесса.

Далее приводится изображено распределение пористости пласта. Пик пористости со временем медленно передвигается по пласту и стабилизируется затем в определенной области (рис. 3).

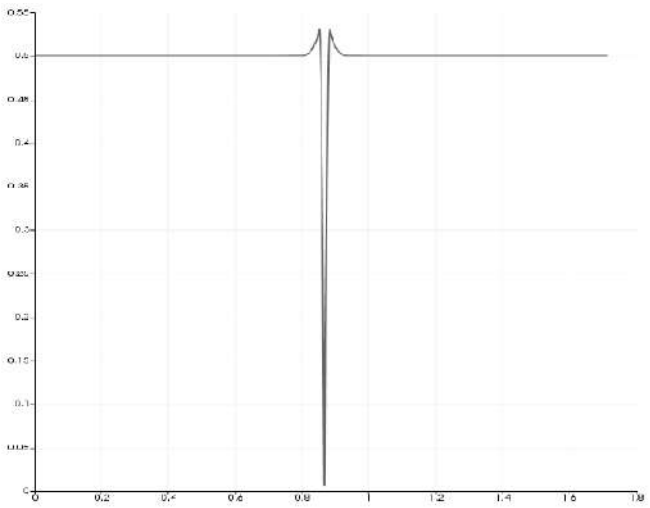


Рис. 3. Распределение пористости пласта в ходе суффозионно-кольматационных процессов.

На следующем рисунке приводится распределение давления на расчетный момент времени.

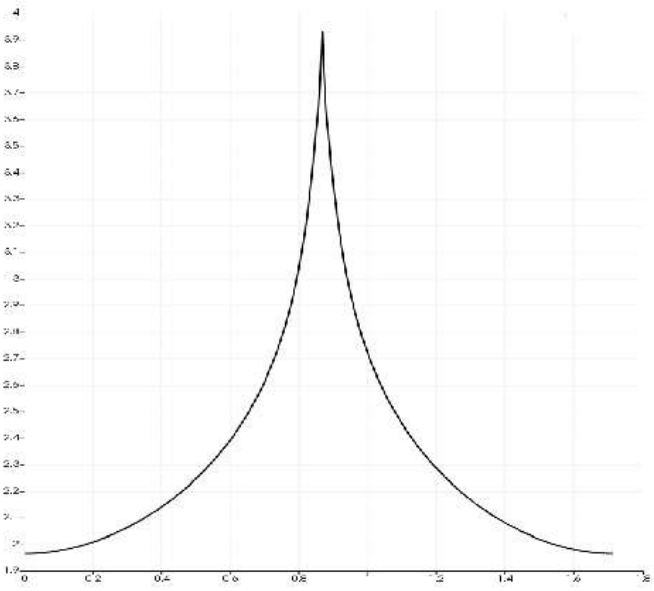


Рис. 4. Распределение давления в пласте.

Таким образом, процессы суффозии и кольматации, с которыми часто приходится иметь дело в пластах-коллекторах подземных флюидов, играют важную роль в формировании способности пористой матрицы фильтровать содержащийся флюид.

## 3. ВЫВОДЫ

Традиционно при моделировании процесса кольматации и суффозии эти процессы отделялись друг от друга. Считалось, что в пласте может протекать процесс кольматации, проявляющийся в плавном снижении проницаемости пласта [6]. То же самое касалось процесса суффозии, т.е. полагалось, что продукты суффози-

онного размыва удаляются из рассматриваемой области и дальше уже не оказывают влияния на протекание процессов в ней [7]. Однако гораздо более убедительным является сценарий, что эти два процесса протекают одновременно, оказывая взаимное влияние друг на друга. Закупорка пор как результат процесса кольматации ведет к увеличению физической скорости фильтрации, провоцируя начало суффозии, и наоборот, ставшие подвижными за счет суфффозии частицы твердого скелета тут же могут быть захвачены новыми ловушками и привести к кольматации. Проведенный анализ полученных решений системы уравнений (1) – (8) показал, что в этом случае процесс носит колебательный характер и охватывает всю область, затронутую фильтрацией. Процесс размыва (разрушения) вещества твердой фазы пористой среды чередуется с процессом захвата ставших свободными частиц в узостях пор (ловушках), обеспечивая волнообразное чередование взаимосвязанных процессов суффозии и кольматации. В некоторых случаях он будет затухать при удалении от основного очага, в других в автоколебательном режиме захватывать всю область фильтрации. Интересно, что волновой или автоколебательный режим изменения основных характеристик процесса затрагивает не только фильтрационно-емкостные свойства пласта, но и содержание взвеси в фильтрующемся флюиде. Построенная нами модель позволяет проводить анализ таких сложных сценариев взаимосвязанных процессов кольматации и суффозии, причем в полной постановке, т.е. с учетом влияния на процесс напряженно-деформированного состояния массива в целом. Это становится особенно важным для моделирования суффозионного размыва тела плотин и последующих деформаций пористой среды, приводящих к разрушению тела плотины. Кроме того, изменение напряженно-деформированного состояния может быть вызвано тектоническими или техногенными причинами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Аржанов Ф.Г., Маслов И.И. Предотвращение разрушения призабойной зоны пласта и выноса песка // Нефтяное хозяйство. – 1981. – №4. – С. 38-40.

2. Карлсон М.Р. Практическое моделирование нефтегазовых пластов. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2014. – 944 с.

3. Кутырев Э.И., Ляхницкий Ю.С., Михайлов Б.М. Карстовые месторождения. – Л.: Недра, 1989. – 311 с.

4. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии. В 3-т. Т. 3 (кн. 1). – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2002. – 312 с.

5. Boek E.S., Hall C., Tardy P.M.J. Deep Bed Filtration Modelling of Formation Damage Due to Particulate Invasion from Drilling Fluids // Transp. Porous Med. – 2012( 91). – P. 479-508.

6. Garaeva A,N., Korolev E.A., Khramchenkov M.G. Some peculiarities of pore space colmatation process in stress heterogeneous clayey reservoirs // Neftyanoe Khozyastvo – Oil Industry. 2017 (8) 72-74.

7. Korolev E.A., Khramchenkov M.G., Khramchenkov E.M., Eskin A.A., Gabdelvalieva R.R., Garaeva A.N. Modeling of the suffosion cavities development in bitumen saturated sandstones of Ashalchinskoye deposit under SAGD technology application // Neftyanoe Khozyastvo – Oil Industry. 2018 (1). – P. 55-57.


## MATHEMATICAL MODEL OF DEPOSITION/EROSION MECHANISM OF UNDERGROUND MIGRATION


**Khramchenkov M.G.[1], Khramchenkov E.M.[2], Garaeva A.N.[1]**

*[1]Kazan Federal University, Kazan, Russia; E-mail: mkhramch@gmail.com, anastya-solnce@mail.ru*

*[2]Kazan Branch of the Interdepartmental Supercomputer Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia, E-mail: ekhramch@gmail.com*



ABSTRACT: In the paper, a mathematical model of erosion and deposition processes of the material of the solid phase of rocks is considered taking into account the change in their stress-strain state with respect to the processes of migration of substances in groundwater. A numerical solution of the system of differential equations is obtained. A series of computational experiments are carried out, the main features of the process are revealed.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-239-242

# ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ВУЛКАНА ГОЛОВНИНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ПОДВОДЯЩИХ КАНАЛОВ

**Шевко Е.П.[1], Гора М.П.[1], Панова К.С.[1], Панин Г.Л.[2], Грахова С.П.[2]**
[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, liza@igm.nsc.ru*
[2]*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия*

АННОТАЦИЯ: Состав современных активных вулкано-гидротермальных системы представляет собой своеобразную информационную запись обо всех этапах взаимодействия поднимающегося флюида с вмещающими породами. Прямые замеры и опробования всех частей активной гидротермальной системы позволят сделать выводы об условиях формирования газогидротерм, источниках вещества, формах переноса химических элементов. В докладе представлены результаты гидрогеохимических, геофизических и физико-химических исследований на активных фумарольных полях вулкана Головнина.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термальные воды, разгружающиеся на склонах и в кратерах активных вулканов, часто представляют собой контрастные типы растворов, как по физико-химическим параметрам, так и по содержанию широкого круга элементов. Большая разница указанных параметров характерна не только для разных вулканов, но обнаруживается в пределах одного вулкана и даже на локальных термальных полях. Эта разница объясняется путями миграции флюидов, степенью их взаимодействия с вмещающими поро- дами, разбавлением метеорными водами, а также наличием во флюидоподводящей системе вулканической постройки зон фазовых перехо- дами, разбавлением метеорными водами, а также наличием во флюидоподводящей системе вулканической постройки зон фазовых переходов и, как следствие, геохимических барьеров, на которых будут отлагаться различные компоненты [4–7].

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вулкан-кальдера Головнина — самый южный вулкан Курильских островов. Он находится на юге острова Кунашир, диаметр кальдеры более 10 км в основании и 4.5 км по гребню. Последнее проявление эруптивной деятельности в кальдере связано с фреатическим взрывом, в результате которого образовался кратер диаметром около 350 м, заполненный озером Кипящее (рис. 1). Образование этой воронки взрыва, по разным оценкам, произошло от 640-680 л.н. до 1000 л.н. [2]. В настоящее время активность проявлена действием нескольких фумарольных полей. Наибольшее число выходов фумарол и термальных источников на поверхность расположено на дне и берегах оз. Кипящего. В работе выделяются три поля на берегах оз. Кипящего и одно на берегу озера Горячего.

Рис. 1. Географическое положение фумарольных полей вулкана Головнина.

В работе использованы методы исследования из различных областей наук о Земле: геохимии, геофизики, петрофизики, петрологии, минералогии.

Полевые исследования: Собрана коллекция термальных вод и конденсатов путем опробования газогидротермальных источников, серных фумарол, термальных площадок. На выходах г идротерм проводились замеры неустойчивых параметров (pH, Eh, T, $Fe^{2+}/Fe^{3+}$).

Проведены геофизические исследования подповерхностного пространства термальных полей до глубины 7–100 м. Данные для геоэлектрической модели получены двумя методами: электромагнитным индукционным частотным зондированием (ЧЗ) в реализации ЭМС (электромагнитный сканер), методами сопротивлений (ВЭЗ) многоэлектродной установкой СКАЛА-48 (разработка ИНГГ СО РАН).

Лабораторные исследования пород и растворов включает в себя комплекс сертифицированных аналитических методов, которыми располагает АЦ ИГМ СО РАН. В твердом веществе (породах вулканических построек, метасоматитах, вторичных минералах) определяется

состав оксидов силикатной группы (метод РФА), элементы-примеси (методом РФА-СИ). Изучение петрофизических свойств пород (пористость, проницаемость, электропроводность с разной степенью флюидонасыщенности), проводилось в ИНГГ СО РАН, что позволило определить корректные параметры флюидопроводника для построения численной модели.

При физико-химическом моделировании использованы традиционные методы для описания взаимодействия вода/порода в равновесных гидротермальных системах [1, 3], а также собственные новейшие разработки автора.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Состав термальных растворов*

Исследованные термальные источники характеризуются большим разбросом физико-химических параметров. Это разнообразие проявляется и в пределах отдельных термальных полей. Так и на Северо-Западном, и на Юго-Восточном поле фиксируются источники с кислыми (pH около 3) и щелочными растворами (pH более 7). Окислительно-восстановительный потенциал также для каждого поля варьирует в широком диапазоне (от -325 до 113 ед.). Очевидной зависимости между кислотностью и окислительно-восстановительным потенциалом растворов не прослеживается (рис. 2). В целом следует отметить, что особенностью растворов является относительно низкий окислительно-восстановительный потенциал растворов от -200 до 100 ед. Это существенно ниже среднего состава дождевой воды - 200-300 ед. Котлы по берегам озера имеют более высокую кислот ность. Окислительно-восстановительный потенциал вод озера от -20 до 50 ед.

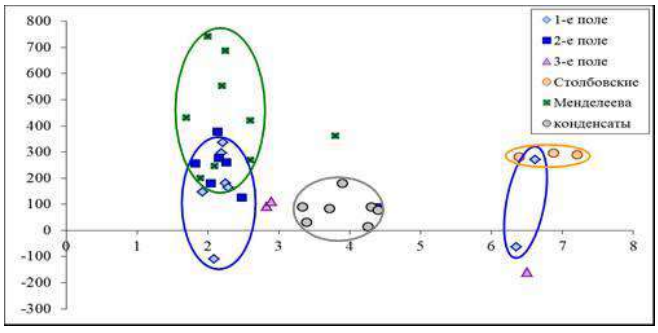



Рис. 2. Основные физико-химические параметры растворов.

Был проведен временной анализ параметров растворов в фиксированных источниках в 2010 и 2011 годах. В течение двух лет состав источников достаточно устойчив, что говорит об отсутствии флуктуации растворов, об истинных значениях величин.

В анионном составе сульфат является преобладающим, вторым по значимости идет хлорид. В нейтральных-субщелочных источниках немаловажное значение принадлежит гидрокарбонату, в растворах некоторых источников обнаружены в значительных количествах нитрат и фторид. Такое разнообразие анионного состава свидетельствует о сложных путях разгрузки и, видимо, разных соотношениях глубинной и метеорной составляющей в источниках.

*Геофизическое зондирование*

Интерпретация материалов электротомографии позволила установить структуру подповерхностного пространства (рис. 3) на термальных полях оз. Кипящее. Удельное электрическое сопротивление пород на рабочем участке изменяется в очень широких пределах. По результатам количественной интерпретации данных электротомографии УЭС составило от 0.5 Ом·м до 10000 Ом·м.

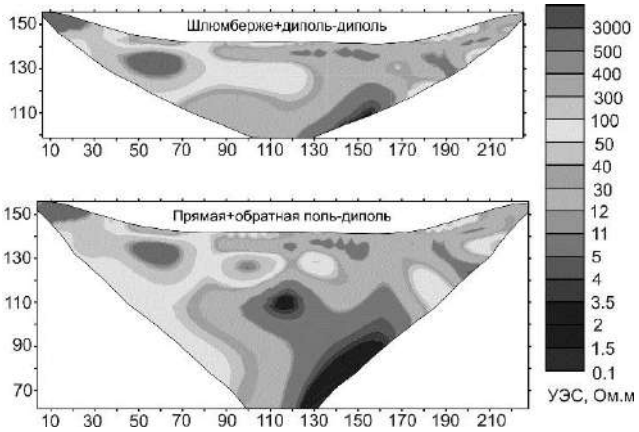



Рис. 3. Распределение удельного электрического сопротивления в разрезе поперек озера кипящего.

Высокие удельные сопротивления приурочены к консолидированным вмещающим породам, а низкие – к высоко минерализованным растворам и насыщенным этими растворами пористым породам. Исследование глубинного строения термальных полей оз. Кипящее методом электротомографии продемонстрировало наличие мощных каналов, поставляющих гидротермальные флюиды к поверхности (рис. 3). Конфигурация каналов довольно сложна, она определяется наличием горизонтов или блоков плохопроницаемых пород. Разнообразие составов в поверхностных разгрузках можно объяснить внутренней структурой полей: наличие трещинных каналов позволяет подъем к поверхности растворов из низкоомной зоны. Этим

механизмом формируются кислые и ультракислые котлы с высоким содержанием химических элементов, привносимых магматическими флюидами. Участки под изолирующими блоками вмещающих пород можно трактовать как зоны образования смешанных растворов с большей долей поверхностных вод. Выход таких растворов на поверхность может происходить в виде кислых, субнейтральных источников, в которых содержание «глубинных» компонентов существенно ниже, чем в соседних котлах, питаемых непосредственно из низкоомных зон. Профиль № 1 интересен тем, что, помимо положения питающего канала, на нем определились несколько небольших зон в близповерхностном пространстве, которые, по нашему мнению, могут быть зонами сконденсированных растворов, поступающих в виде паро-газовой фазы от геохимического барьера, расположенного на глубине около. 20 м от поверхности, а затем конденсирующихся под близповерхностным барьером, каковым являются небольшие блоки вмещающих пород, препятствующие подъему конденсата непосредственно на поверхность. Поскольку породы термального поля представляют собой метасоматически измененные разности, которые предшествующая гидротермальная проработка превратила в рыхлые, хорошо проницаемые образования, постепенно сконденсированные растворы находят пути и поднимаются, образуя разгрузки разного геохимического состава и с различающейся средой.

На вертикальных разрезах, полученных частотным зондированием, в большинстве случаев отчетливо проявлено субгоризонтальное строение внутренних зон. Нижние зоны с низким сопротивлением (ок. 4-6 Ом*м), а, следовательно, с высокой электропроводностью соответствуют зонам, в которых поровое пространство вмещающих пород заполнено электролитом – относительно высокоминерализованным раствором. Распределение электролита в среде довольно равномерно, к поверхности зоны с увеличивающимся сопротивлением постепенно сменяют одна другую.

В некоторых участках (очевидно, ослабленных проницаемых структурах вмещающих пород) низкоомные зоны подходят к поверхности в виде сравнительно узких «языков», что и приводит к появлению поверхностных кипящих разгрузок (грязевых или водных котлов). Важно, что на всех профилях отрисовалась поверхностная очень узкая зонка с сопротивлением более низким, чем подстилающие слои. Аналогичная ей, но более мощная зона расположена на глубине около 3-4 м от поверхности.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоговый состав термальных источников определяется ступенчатой трансформацией поднимающегося флюида на геохимических барьерах: взаимодействием флюид/порода, фазовым разделением, окислительно-восстановительными реакциями, геоструктурными особенностями подводящих каналов. Наиболее эффективным механизмом концентрирования химическим элементов является отделение парогазовой фазы (конденсата) от солевого остатка (сепарата) при декомпрессионном кипении флюида. Наличие аномальных содержаний элементов в растворах термальных источников свидетельствует о многократных физико-химических превращениях флюида на геохимических барьерах, что подтверждается обнаружением фазовых барьеров в близповерхностном пространстве (до 100 м.) изучаемых вулканов методами малоглубинной электроразведки.

Для численного описания возможности смены состава термальных растворов в ходе взаимодействия с породами флюидопроводника применялась физико-химическое моделирование. Для понимания возможностей изменения составов растворов в ходе взаимодействия с породами постройки проведены термодинамические расчеты равновесия при взаимодействии флюида с разным количеством андезита при разных температурах. В результате формируются растворы от щелочных до ультракислых. Результаты расчетов демонстрируют, что всего несколько грамм андезита, *вступившего* в реакцию, достаточно для нейтрализации ультракислых растворов. Температура взаимодействия, безусловно, влияет на интенсивность процесса, но значение её не определяющее.

Интересно отметить формирование растворов с отрицательными pH за счет кипения. Их количество ограничивается десятыми долями процентов от общей массы флюида, однако, при взаимодействии с породами такие растворы предполагают совсем иной тип выщелачивания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. отв. ред. Ф.А. Летников. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 247 с.

2. Разжигаева Н.Г., Ганзей Л.А. Обстановки осадконакопления островных территорий в плейстоцен-голоцене. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 247 с.

3. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Отв. ред. В.Н. Шарапов; Российская акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова. – Новосибирск: Гео, 2010. – 283, с.

4. Aiuppa A., Dongara G., Capasso G., Allard P. Trace elements in the thermal groundwaters of Vulcano Island (Sicily)// J. of Volcan. and Geothermal Research, 2002. – V. 98. – P. 189-207.

5. Bessonova E.P., Gora M.P., Shevko A.Y., Bortnikova S.B., Manstein Y.A., Panin G.L., Manstein A.K. Geochemical and geo-electrical study of mud pools at the Mutnovsky volcano (south Kamchatka, Russia): behavior of elements, structures of feeding channels and a model of origin // Applied Geochemistry, 2012. – T. 27. – № 9. –P. 1829-1843.

6. Bortnikova S.P., Bortnikova S.B., Gora M.P., Shevko A.Ja., Lesnov F.P., Kiryuhin A.V. Boiling Mud Pots: Origin and Hydrogeochemistry (Donnoe and North-Mutnovsky Fumarolic Fields, Mutnovsky Volcano; South Kamchatka, Russia) // Proceedings World Geothermal Congress, 2010. – Bali, Indonesia - 25-29 April 2010.

7. Varekamp, J.C., Ouimette, A.P., Herman, S.W., Flynn, K.S., Bermudez, A., Delpino, D. Naturally acid waters from Copahue volcano, Argentina // Appl. Geochem, 2009. – 24. – P. 208-220.

## THERMAL WATERS OF GOLOVNIN VOLCANO (RUSSIA): FORMATION OF CHEMICAL COMPOSITION DEPENDING ON THE STRUCTURE OF THE SUPPLY CHANNELS

**Shevko E.P.[1], Gora M.P.[1], Panova K.S.[1], Panin G.L.[2], Grakhova S.P.[2]**
*[1]V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, liza@igm.nsc.ru*
*[2]Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

ABSTRACT: The modern active volcano-hydrothermal systems are a kind of information record of all the stages of the rising fluid with the enclosing rocks interaction. It becomes possible to make conclusions about the gas hydrotherms formation, the chemical elements transport forms through the measurements of the active hydrothermal systems conditions. The report presents the hydrogeochemical, geophysical and physico-chemical studies results on the Golovnin volcano active fumarolic fields.

# 3. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-243-247

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ As, Sb, Zn И Cu ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГЕЙЛАНДИТАМИ ИЗ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

**Абросимова Н.А., Саева О.П., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Еделев А.В., Корнеева Т.В.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, AbrosimovaNA@ipgg.sbras.ru*

АННОТАЦИЯ: в работе приведены результаты статических экспериментов по извлечению As, Sb, Zn, Cu из реальных кислых и щелочных дренажных растворов при помощи цеолитов. В исследовании применялся природный и модифицированный $MnO_2$ гейландит $[AlSi_3O_8]_2{\times}Ca(H_2O)_5$. Было установлено, что модифицированный цеолит эффективен для очистки вод от As и Sb, но необходимо учитывать возможность высвобождения Mn в раствор после взаимодействия с кислым дренажом. Для сорбции Zn из кислых дренажных растворов модифицированный цеолит не подходит. Оба образца гейландита эффективно удаляют мышьяк из кислого раствора в отличие от щелочного. Возможно это связано с присутствием в кислом дренаже большого количества железа и алюминия, которые при нейтрализации образуют гидроксиды, способствуя дополнительной сорбции элементов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Отходы горно-обогатительных комбинатов, складированные в хвостохранилища, негативно влияют на систему «водоем – почва – растительный и животный мир – человек», поэтому в настоящее время активно ведутся исследования по нейтрализации экологических последствий и рекультивации нарушенных территорий. Для очистки дренажных вод от металлов и металлоидов применяют различные методы: ионный обмен [4], электрохимические методы [6], мембранные технологии [3], осаждение [7].

Сорбционное извлечение металлов из дренажных растворов получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Правильно подобранные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций [4]. Кроме экологической чистоты природные сорбенты (растительные отходы, уголь и цеолит) имеют экономическую выгоду. В мировой практике встречается использование природных минералов, как сорбентов для очистки вод, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо химически и физически модифицировать [2]. В результате модифицирования получаются сорбенты с отличной от исходного минерала природой поверхности, сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и искусственных сорбентов. Несмотря на частое практическое использование сорбционных методов в очистке дренажных растворов, в этой области существует ряд проблем. К наиболее существенным относятся: недостаточная сорбционная емкость используемых материалов, отсутствие надежных, дешевых, экологичных методов регенерации сорбентов и способов дальнейшей утилизации тяжелых металлов [2, 5]. Ранее проводились исследования с использованием модифицированного и природного цеолита для очистки кислых и нейтральных растворов. В литературе встречаются следующие преобразования цеолитов для увеличения эффективности извлечения металлов и металлоидов: модификация железом, модификация поверхности поверхностно-активными веществами.

Целью этой работы было сравнение эффективности извлечения As, Sb, Cu и Zn из дренажных растворов модифицированным оксидом марганца высококремнистым цеолитом и его природным аналогом. Было проанализировано влияние pH и начальной концентрации элементов на адсорбционную способность цеолита. В статье приводятся результаты серии статических экспериментов по очистке субщелочных и кислых дренажных растворов из гидроотвала и хвостохранилища отходов золотодобывающей промышленности, расположенных в поселке Комсомольск Кемеровской области.

### 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Природный цеолит-гейландит использованный в экспериментах добывается на месторож-

дении в Западной Сибири (ООО Сибирь-Цео). Перед экспериментами была выделена фракция 0.5-0.25 мм гейландита, промыта дистиллированной водой и высушена при комнатной температуре.

Модификация цеолита происходила по следующей схеме [5]: к 50 мл 2.5M $MnCl_2$ добавили 0.5 мл 10M NaOH и на магнитной мешалке в полученный раствор внесли 50 гр цеолита. Полученную смесь нагревали 5 часов при 150 °C, и затем 3 часа при 500 °C. Модифицированный цеолит был промыт 3 раз дистиллированной водой и высушен при комнатной температуре. Фотографии природного цеолита и его модифицированного аналога приведены на рисунке 1.

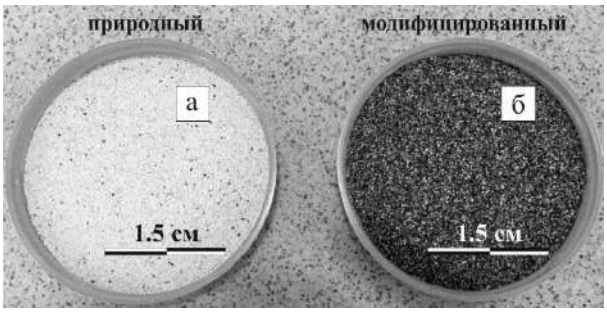



Рис. 1. Фотографии природного (а) и модифицированного (б) цеолита, использованных в экспериментах.

Элементный состав цеолита был исследован методом ИСП-МС в аналитическом центре «Плазма» (г. Томск) на масс-спектрометре ELAN DRC-E фирмы «PerkinElmer Instruments LLS» (Свидетельство аттестации, 2010) и методом РФА (аналитик Ю.П. Колмогоров).

Для локализации мест на поверхности сорбентов, концентрирующих металлы и металлоиды и для изучения морфологии цеолита, был использован электронный сканирующий микроскоп (SEM LEO 1430 VP) с энергодисперсионной приставкой (EDS (Oxford) spectrometer).

Определение фазового состава цеолита проводилось рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН 4 с монохроматическим CuKα излучением (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик к.г.-м.н. Н.А. Пальчик).

Пробы природного и модифицированного цеолита до и после экспериментов были исследованы при помощи метода ИК-спектроскопии с целью выявления функциональных групп, участвующих в сорбции рассматриваемых элементов. ИК спектры регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в области волновых чисел от 400 до 4000 $см^{-1}$ с таблеткой спектрально чистого KBr в канале сравнения. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Также ИК спектры записывались в диапазоне от 370 до 4000 $см^{-1}$ на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT-IR фирмы Брукер в режиме поглощения со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$. Для обработки спектров использовался программный пакет OPUS (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик к.г.-м.н. Т.Н. Мороз).

Для изучения сорбционных и ионообменных свойств цеолитов были проведены статические эксперименты: навески цеолита массой (в граммах) 5, 1.6, 1, 0.4, 0.1, 0.04 заливались 20 мл раствора (табл. 1), перемешивались и через 48ч фильтровались через мембранный фильтр 0.45 мкм. 10 мл пробы были отданы на определение содержаний As, Sb, Cu, Zn методом ААС на спектрометре SOLAAR, серия M6 (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик Н.В. Андросова). Другая часть пробы использовалась для измерения pH.

Таблица 1. Начальные физико-химические параметры и концентрации (мг/л) некоторых элементов в дренажных растворах

| | КОМ | БЕР | ПДК |
|---|---|---|---|
| pH | 8.1 | 2.5 | |
| Eh [mV] | 400 | 734 | |
| As | 0.22 | 0.60 | 0.01 |
| Sb | 0.75 | 0.0058 | 0.005 |
| Zn | 0.053 | 9.0 | 1 |
| Cu | 0.0093 | 1.9 | 1 |

Примечание: КОМ – Комсомольский гидроотвал; БЕР – водоем на Берикульских отвалах, пос. Комсомольск, Кемеровская область; ПДК согласно нормативному документу [1].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По составу использованный цеолит относится к подсемейству высококремниевых цеолитов. ИК спектры природного и модифицированного цеолитов приведены на рисунках 2 и 3.

Наблюдаемые полосы поглощения в ИК спектре цеолита относятся к внутренним колебаниям Si-O-Si, Si-O-Al связей в $SiO_4$ $AlO_4$ тетраэдрах и характеризуют цеолит гейландит. Зарегистрирована интенсивная полоса антисимметричного валентного колебания Si-O-Si около 1058 $см^{-1}$ с плечами ~ 1140 $см^{-1}$, 1200 $см^{-1}$. Точное положение этой полосы зависит от соотношения nSi/nAl в кристаллическом каркасе.

Также зафиксированы полоса симметричного валентного колебания ~ 794 см$^{-1}$ Si-O-(Si, Al=T), двойных 4-х и 6-ти звенных колец ~722, 605 см$^{-1}$ и деформационное колебание T-O связи ~ 470 см$^{-1}$.

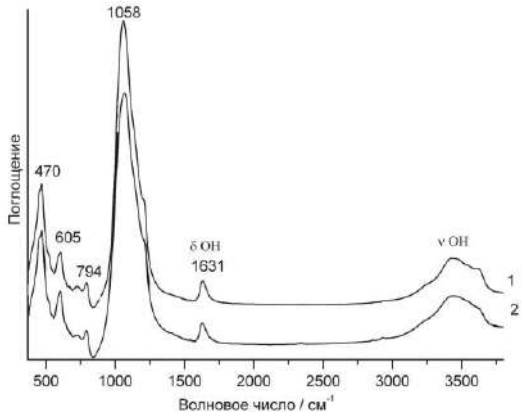



Рис. 2. ИК спектры цеолитов в диапазоне 400 3800 см$^{-1}$. Цеолит (Ц, 1), модифицированный цеолит (МЦ, 3).

Полоса 3421 см$^{-1}$ в области валентных колебаний OH связей относится к слабосвязанным молекулам воды в каркасе цеолита. ИК спектр модифицированного цеолита практически неизменен, в спектре модифицированного образца наблюдается сдвиг полосы валентного колебания Si-O связи от 1058 до 1066 см$^{-1}$ (рис. 3а) и сдвиг до 3446 см$^{-1}$ и уширение полосы валентных колебаний ($H_2O$)Me($H_2O$) связей (рис. 3б).

ИК спектр цеолита после прохождения раствора практически не меняется, что говорит о сохранении ближнего порядка в структуре цеолита, за исключением спектра в области валентных колебаний OH связей, что обусловлено перераспределением связей ($H_2O$)Me($H_2O$) в каркасе цеолита.

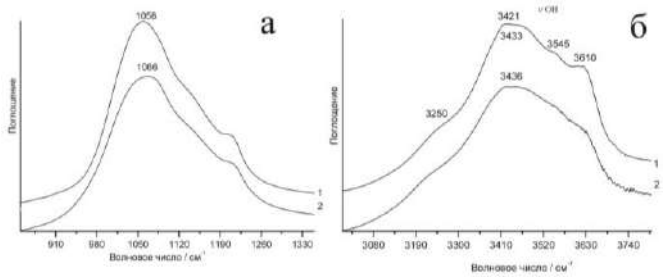



Рис. 3. Фрагменты ИК спектров цеолита в области валентных колебаний: (а) OH групп: Ц (1), МЦ (2); (б) Si, Al-O групп: Ц (1), МЦ (2).

При взаимодействии цеолита с щелочным раствором с исходным pH=8.1 и содержаниями As 0.22 мг/л, Sb 0.75 происходит понижение значения pH до слабокислых значений. Для модифицированного цеолита заметные изменения в значениях pH начинаются при соотношении вода порода = 50, для природного цеолита при соотношении В:П=20. Для очистки Комсомольского раствора от As и Sb модифицированный цеолит более эффективен (рис. 4). Природный цеолит также показал хороший результат и сорбировал 39% As и 76 % Sb из раствора при соотношении В:П=4. 93%-As и 53% - Sb было сорбировано модифицированным цеолитом и 27% - As и 29% - Sb было сорбировано его природным аналогом соответственно при соотношении В:П=20.

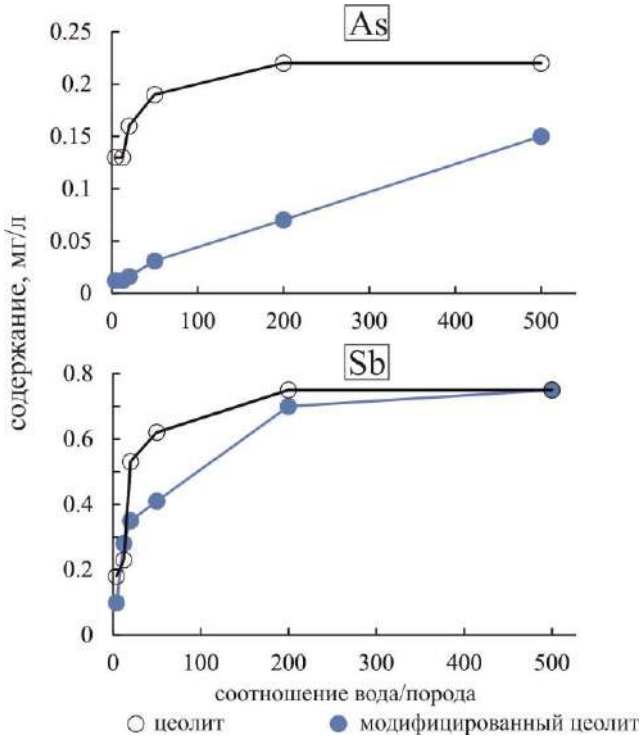



Рис. 4. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению As и Sb из дренажного раствора «КОМ» модифицированным/природным цеолитом.

Статический эксперимент по взаимодействию кислого Берикульского раствора с природным и модифицированным цеолитом проводился при тех же условиях, что и эксперимент с Комсомольским раствором. Модифицированный и природный гейландит повысил pH кислого дренажного раствора (БЕР) с 2.5 до 4.5 при соотношении (В:П)= 4:1.

Модифицированный цеолит оказался неэффективен для очистки Берикульского раствора от Zn сорбировав только 8% при минимальном соотношении В:П. Содержание Cu в

растворе значительно уменьшилось в сравнении с первоначальным раствором только при соотношении вода:порода=12.5. Однако модифицированный цеолит сорбировал As до уровня ниже предела обнаружения (0.001 мг/л) при соотношении В:П=20, тогда как природный цеолит сорбировал 82 % при данном соотношении В:П (рис. 5).

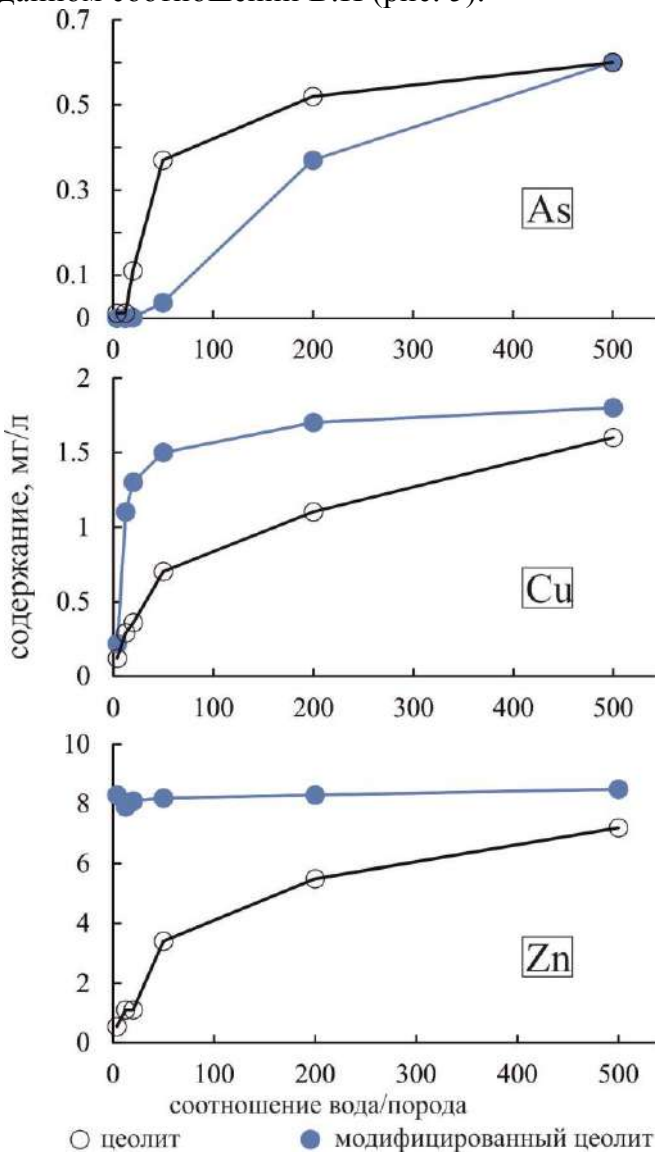



Рис. 5. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению металлов и As из дренажного раствора «БЕР» модифицированным/природным цеолитом.

## 4. ВЫВОДЫ

Модифицированный $MnO_2$ цеолит возможно использовать для очистки дренажных вод от As (как для щелочных, так и для кислых растворов), Sb, Cu, но нужно учитывать возможность высвобождения Mn (3 класс опасности) в раствор. Оптимальными соотношениями «вода:порода» для модифицированного и природного цеолита является диапазон значений 20-50. Поскольку при таких соотношениях достигаются значительные проценты осаждения элементов. Также максимальные содержания металлов и металлоидов для природного цеолита составили 12 мкг As, 6.5 мкг/г – Sb, 60 мкг Cu, 280 мкг Zn на г материала. Для модифицированного: As – 28 мкг/г, Sb – 17 мкг/г, Cu – 20 мкг/г, Zn – 40 мкг/г. Таким образом для очистки дренажей от металлов стоит выбирать природный минерал, а для извлечения металлоидов из раствора – модифицированный.

В кислом растворе сорбция мышьяка происходит лучше и для природного и для модифицированного цеолита в отличие от щелочного раствора. Возможно это связано с реакцией нейтрализации и образованием гидроксида железа способного сорбировать элементы из раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

2. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

3. Al-Zoubi H., Rieger A., Steinberger P., Pelz W., Haseneder, R., Härtel G. Optimization study for treatment of acid mine drainage using membrane technology // Separation Science and Technology – V. 45(14). - 2010. – P. 2004-2016.

4. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // Water research – V. 33(11). – 1999. – P. 2469-2479.

5. Camacho L.M., Ramona R.P., and S. Deng. Arsenic removal from groundwater by $MnO_2$-modified natural clinoptilolite zeolite // Journal of hazardous materials – V.189.1. – 2011. – P. 286-293.

6. Saeva O.P., Yurkevich N.V., Kabannik V.G. The electrochemical remediation of acid drainage. In Water-Rock Interaction: Proceedings of the 13th International Conference on Water-Rock Interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16-20 August 2010. London: CRC Press.

7. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Pal'chik, N.A. Arsenic mobility in two mine tailings drainage systems and its removal from solution by natural geochemical barriers // Applied geochemistry – V 27(11). – 2012. – P. 2260-2270.

# EXTRACTION OF AS, SB, ZN AND CU BY NATURAL AND MODIFIED HEULANDITE FROM ACIDIC AND ALKALINE DRAINAGE SOLUTIONS

**Abrosimova N.A., Saeva O.P., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Edelev A.V., Korneeva T.V.**
*Federal State Budgetary Scientific Institution Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, AbrosimovaNA@ipgg.sbras.ru*

ABSTRACT: The results of batch experiments on the extraction of As, Sb, Zn and Cu from natural acidic and alkaline drainage solutions using zeolites are given in the work. In the investigation natural and modified $MnO_2$ heulandite $[AlSi_3O_8]_2 \times Ca(H_2O)_5$ was used. It was found that the manganese-modified zeolite effectively remove As and Sb from solutions, but it is necessary to take into account the possibility of Mn (class 3 of hazard) releasing into the solution after interaction with acidic drainage. For Zn sorption from acid drainage solutions, the modified zeolite is not suitable. Both zeolites effectively remove arsenic from the acidic solution as opposed to alkaline solution. It is possible that the presence in the acid drainage of a large amount of iron and aluminum, forming hydroxides during neutralization, contributing to additional sorption of the elements.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-248-252

# ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ HG – $H_2O$, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РТУТИ И ИХ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

**Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.**
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru*

АННОТАЦИЯ: Методом Ф.А. Скрейнемакерса выполнен анализ совместной устойчивости фаз и валентных форм ртути в системе Hg – $H_2O$ в координатах lg $f$ $O_2$ – 1/$T$ для интервала температур от -50 до +360°С. Анализ равновесий валентных форм показал, что для состава флюидных фаз ключевым является неавтономность оксидной пленки как фазы на поверхности жидкой ртути. Их одновременное участие в геохимических процессах и цикле ртути демонстрирует особенности миграции и распределения валентных форм ртути в атмосфере, гидросфере и литосфере.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестны валентные состояния ртути: Hg(0), Hg(I) и Hg(II), доминирование которых в природных обстановках определяется именно окислительно-восстановительными условиями. Поэтому выбор летучести кислорода как определяющего интенсивного параметра, наряду с температурой, при анализе фазовых соотношений был неизбежным. В рассмотрение включены 6 фаз: $L_1$ – жидкая ртутная фаза, $L_2$ – жидкая водная фаза, G – газ, I – лед воды, $S_0$ - твердая элементарная ртуть и $S_1$ – оксид Hg(II), монтроидит, кристаллическая фаза состава HgO. Рассмотрена фаза состава $Hg_2O$ ($S_2$), гемиоксид ртути (I), и причины ее нестабильности, а также природа термодинамической нестойкости твердой фазы $Hg(OH)_2$. Не было необходимости при анализе устойчивости прибегать к методам полного топологического анализа [1, 2], – достаточно было использовать имеющиеся базы термохимических величин и хорошо известные константы равновесий форм ртути. Поэтому анализ мультисистемы из 6 фаз был аналогичен нашему детальному исследованию [2] системы $H_2O$ – $CO_2$, лишь с одним радикальным отличием. В двухкомпонентной системе $H_2O$ – $CO_2$ все фазовые равновесия анализировались в *P-T*-координатах, и не было поводов изучать компоненты при других валентных состояниях, включая, углеводороды, элементарный углерод, CO и $CH_4$. Решалась конкретная задача устойчивости соединения $CO_2 \cdot 6H_2O$, клатратного газгидрата углекислоты, что впервые в мировой практике позволило показать [1-3] неизбежность образования и устойчивость этой ледяной фазы на полярных шапках Марса. Возврат к этому подходу вызван громкими публикациями [10 и др.] о содержаниях ртути в вечной мерзлоте, в ледяных покровах Земли, при отсутствии хороших версий о природе этих поступлений, фазовых формах связывания (иммобилизации) и реальности вторичной эмиссии.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ совместной устойчивости фаз и валентных форм ртути в системе Hg – $H_2O$ в координатах lg $f$ $O_2$ – 1/$T$ для интервала температур от -50 до +360°С был выполнен методом Ф.А. Скрейнемакерса [9]. Для мультисистемы Hg – $H_2O$ ключевой задачей стал анализ составов фаз и доминирующих растворенных комплексов при моновариантном равновесии $L_1L_2G$ (рис. 1), где обе жидкие фазы меняют состав при изменении $f$ $O_2$ и температуры. В воде главными являются формы $Hg_{p\text{-}p}$, нейтральные гидроксокомплексы $Hg_2(OH)_2^0$ и $Hg(OH)_2^0$ при полном доминировании комплекса – Hg(I).

Наличие в водной фазе всех трех валентных состояний при атмосферном $f$ $O_2$ = 0,208 и хорошо изученная [7] склонность ртутных минеральных фаз образовывать структуры с ковалентной парой –Hg–Hg–, а миналов HgO и $Hg_2O$ – иметь высокое сродство к $Hg^0$, заставляет рассматривать $L_1$ как разбавленный раствор в $Hg^0$(ж) этих миналов. Такую версию мы развиваем впервые, а отсутствие экспериментальных и структурных данных по составу фазы $L_1$ заставляет прибегнуть как к топологическому анализу, так и к решению хорошо известного уравнения Гиббса-Дюгема для сосуществующих жидких фаз $L_1L_2$ при переменной летучести кислорода. Равновесие заканчивается в нонвариантной точке с параметрами весьма близкими к тройной точке воды ($T$ = -0,01°С и lg $P$ = -2,236) для $IL_1L_2G$, и устойчивость трех водных фаз с жидкой ртутью не вызывает сомнений (рис. 1). Вторая такая же нонвариантная точка: $S_0IL_1G$, – аналог тройной точки для ртути с прекрасно известными табулированными *P-T*-параметрами ($T$=-38,8344°С, lg $P_{атм}$ =

-9,25664) плюс лед воды. Эти две нонвариантные точки соединены между собой вполне стабильным моновариантным равновесием, где происходит одновременная сублимация двух твердых фаз: I + $S_0$ → G вплоть до самых низких температур и летучестей кислорода при быстро уменьшающихся давлениях паров над этими твердыми фазами.

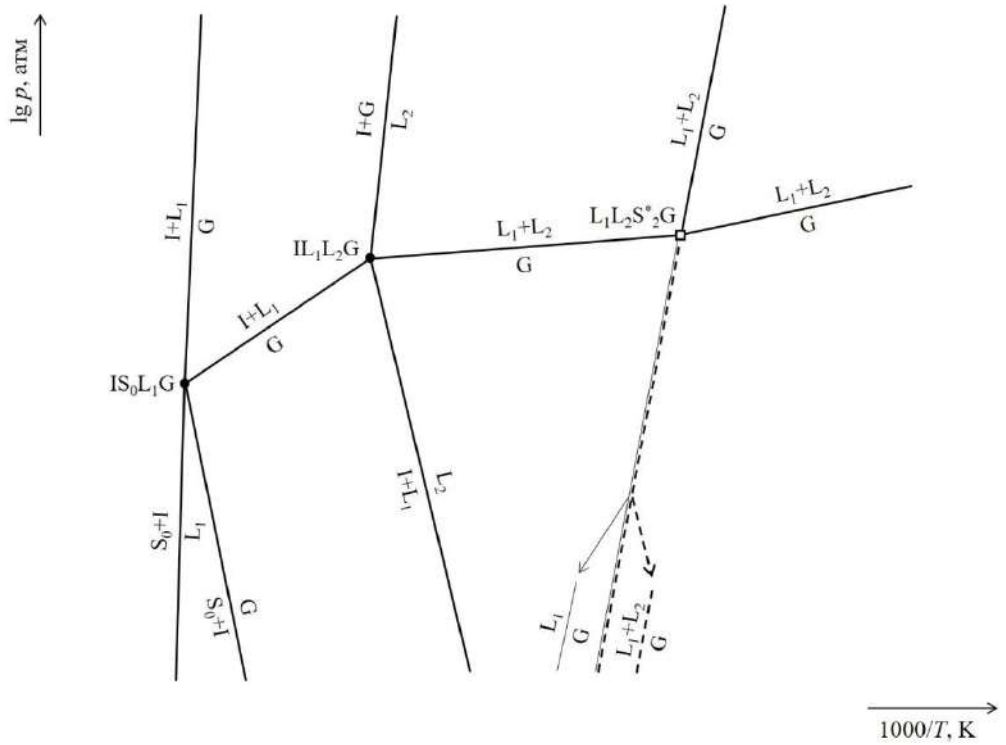



Рис. 1. Топологическая схема для системы Hg – $H_2O$.

Таблица. Величины свободных энергий образования

| Фаза | $\Delta G°f_{298,15}$, ккал/моль | Источник |
|---|---|---|
| $Hg^0$(ж) | 0 | |
| HgO(кр) гекс. | -13,95 | ТКВ |
| HgO(кр) крас. | -14,015 | по растворимости фаз (>6 мкм) |
| HgO(кр) желт. | -13,986 | по растворимости фаз (<4 мкм) |
| $Hg_2O^0$ | -21,5 | Карапетьянц, 1955 |
| $Hg_2O^{\ominus}$ | -13,002 | Хим. энциклопедия. Т.4. 1995. |
| $Hg^{\ominus}$ (р-р) | 10,9256 | Алехин и др., 2011 |
| $Hg_2(OH)_2{}^{\ominus}$дисс. | -38,488 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |
| $Hg(OH)_2{}^{\ominus}$дисс. | -65,71 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |
| $Hg_2(OH)_2$(тв) | -70,6774 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |
| $Hg_2^{2+}{}^{\ominus}$ | 36,70 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |
| $Hg^{2+}{}^{\ominus}$ | 39,30 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |
| $HgOH^{+}{}^{\ominus}$ | -12,50 | согласовано по (Наумов и др., 1971) |

Все результаты топологического анализа основаны на термохимических данных частиц и фаз в согласованной системе (таблица).

*Расчет баланса форм и составов жидких фаз для равновесия $L_1L_2G$.* С использованием данных стандартных энергий образования рассчитано соотношение моляльностей трех доминирующих валентных форм: $Hg^0$(р-р), $Hg_2(OH)_2{}^0$ и $Hg(OH)_2{}^0$ при хорошо известном, многократно (рис. 2) изученном значении валовой растворимости (lg $m^{\Sigma}$). Этот расчет через стандартные значения свободной энергии образования должен быть проведен по реакции:

$$H_2O+\frac{1}{2}O_2+Hg_2(OH)_2^0 \rightarrow 2Hg(OH)_2^0,$$

но с учетом летучести $O_2$ (0,5 lg $f\,O_2$= -0,341). В этом случае мольные количества форм равны lg $m(Hg^0$(р-р)) = -8,01 [5]; lg $m(Hg(OH)_2{}^0)$ = -8,351 и lg $2m(Hg_2(OH)_2{}^0)$ = -6,518.

Новой задачей является подход к проблеме неустойчивости газового гидрата $Hg{\cdot}6H_2O$, то есть клатратного соединения ртути. На предварительном этапе затруднителен выбор между этим газгидратом и клатратом $Hg_2O{\cdot}6H_2O$ при близких величинах энтальпий образования по правилам супрамолекулярной химии [9] и небольших значениях энтальпий распада клатратов.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все валентные формы, распространенные в природных водах, контрастно различаются своей растворимостью и миграционной подвижностью. Элементарная ртуть из-за низкой растворимости [7] (растворимость элементарной ртути в форме $Hg^0$(р-р) при 25°С составляет $0{,}977 \cdot 10^{-8}$ моль/л или 1,96 мкг/л, но при суммарной (валовой) растворимости суммы трех валентных форм над жидкой ртутью 61,14 мкг/л), то есть в водной фазе доминирует ртуть в виде нейтрального гидроксокомплекса Hg(I) состава $Hg_2(OH)_2^0$, и в подчиненном количестве присутствуют $Hg(OH)_2^0$ и $Hg^0$(р-р). Полагают, что в атмосфере в газообразном состоянии, первая доминирует в виде паров $Hg^0$, являясь главным исходным источником, транзитной формой появления других подвижных и депонированных форм, что, строго говоря, не доказано.

Считается, что в природных водах преобладающей валентной формой является ион двухвалентной ртути, однако это далеко не очевидно, в особенности для ситуации существования источника эмиссии нуль-валентной формы, что следует из анализа электрохимической реакции редокс-диспропорционирования:

$$Hg_2^{2+} \rightarrow Hg^{2+} + Hg^0(ж).$$

Положительное (но малое) значение стандартной ЭДС (0,043В) этой реакции указывает на то, что ионы $Hg^{2+}$ в присутствии элементарной формы (например, жидкой ртути) способны легко переходить в ионные димеры: $Hg_2^{2+}$. А небольшое значение $E^o$ для жидкой ртути в уравнении Нернста:

$$E = E^0 \quad RT \ln \frac{\left\lfloor Hg^{2+} \right\rfloor \cdot \left\lfloor Hg^0(ж) \right\rfloor}{\left\lceil Hg_2^{2+} \right\rceil}$$

и именно при наличии жидкой ртути, когда $a(Hg^0) = 1$, однозначно указывает на реальную возможность преобладания в водах любой из двух других валентных форм: $Hg_2^{2+}$ и $Hg^{2+}$.

Сдвиг равновесия при наличии нуль-валентной формы легко осуществляется как в природной обстановке, так и при техногенном воздействии. Этот эффект неизбежен и при начальном отсутствии нуль-валентной формы в виде $Hg^0$(р-р). Любой сдвиг равновесия в сторону образования Hg(II) в присутствии Hg(I) приводит к генерации Hg(0), которая либо накапливается в капельной жидкой фазе, либо в виде газопаровой фазы поступает в атмосферу. Также при связывании Hg(II) в хорошо известные хлоридные комплексы, при наличии жидкой ртути требует соответствующего уменьшения концентрации иона $Hg_2^{2+}$ при сдвиге равновесия диспропорционирования вправо с образованием жидкой ртути и иона $Hg^{2+}$. С учетом вышесказанного, при оценке геохимической ситуации важно определение не столько валового состава, сколько соотношений между различными валентными формами ртути, контролирующими тонкие механизмы геохимической миграции. Поэтому в практике аналитических работ необходимо иметь методы, позволяющие рассчитывать доли валентных форм, либо их определять. Неразрешимой является задача аналитического, (то есть препаративного) отделения окисленных форм ртути от элементарной формы в силу полной термодинамической лабильности всех окислительно-восстановительных и гидратационных равновесий. Отдельной проблемой экспериментальной геохимии при изучении цикла ртути является вопрос о том, насколько пары элементарной ртути в растворе и в газовой фазе могут быть гидратированы. По нашим данным, элементарная ртуть в форме $Hg^0$(р-р) практически нерастворима в воде. Есть основания считать, что значение в 2 мг/л несколько завышена, но в нормальных условиях окислительной обстановки при летучести кислорода 0,208 атм насыщение воды при контакте с жидкой ртутью обеспечивается именно гидроксокомплексами $Hg(OH)_2^0$, и главное, $Hg_2(OH)_2^0$ (до 60 мг/л). Во-первых, элементарная ртуть сама по себе, по своим собственным химическим свойствам должна бы быть близка к благородным металлам, у которых растворимость на 1,5-2 порядка ниже, но её близость к водороду в ряду напряжений демонстрирует двойственность поведения и обусловливает сравнительно высокую способность окисляться. Во-вторых, как мы видим (рис. 2), именно в области высоких температур, когда Hg(0) начинает абсолютно преобладать над окисленными формами вследствие их полной термодиссоциации, зависимость $\lg m - 1/T$ становится предельно простой линейной функцией. а растворимость ртути вблизи комнатной температуры не дает этой зависимости, то есть концентрации завышены по сравнению с линейным законом, что связано с появлением уже аналитически значимых количеств окисленных форм ртути по сравнению с Hg(0).

В-третьих, используя наши данные о растворимости $Hg^0$ в восстановительной обстановке и табулированные данные по давлению пара над жидкой ртутью, легко рассчитать константу

Генри. Согласно формуле $m = B \cdot p$, имеем lg B= 0,7, т. е. величину близкую к константам для таких газов как углекислота и сероводород, в то время как она должна бы быть близка к константам инертных газов. Приводимые в литературе завышенные значения константы Генри, близкие к константам сильно гидратируемых сероводорода и углекислого газа, связаны именно с завышением моляльной концентрацией ртути в растворе из-за присутствия в, казалось бы, простом равновесии вода – жидкая ртуть именно доминирующих и лучше растворимых форм ртути других валентных состояний.

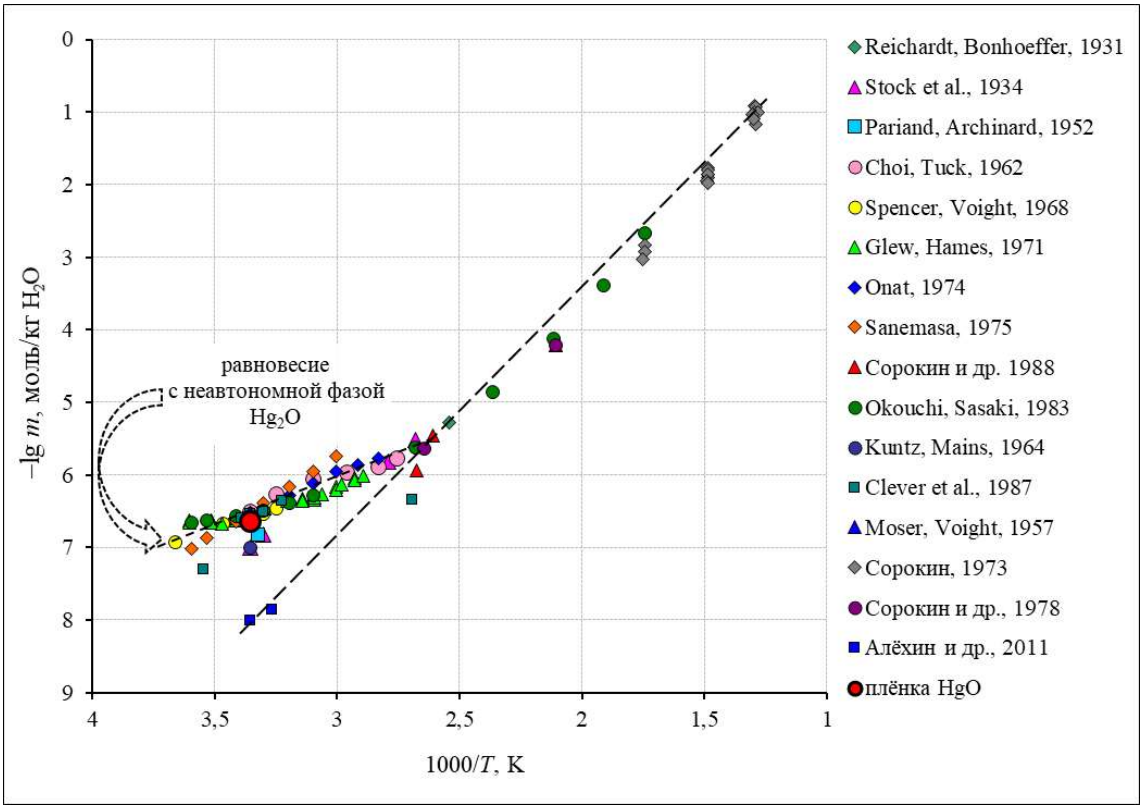



Рис. 2. Растворимость ртути как функция температуры.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ равновесий валентных форм показал, что для состава флюидных фаз ключевым является неавтономность оксидной пленки как фазы на поверхности жидкой ртути [8]. Их одновременное участие в геохимических процессах и цикле ртути демонстрирует особенности миграции и распределения валентных форм ртути в атмосфере, гидросфере и литосфере.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алехин Ю.В., Закиров И.В. Газгидрат $CO_2$ $5¾H_2O$ как наиболее вероятная твердая фаза полярных шапок Марса // Тезисы докладов на Съезде ВМО. – Ленинград, 1971. – С. 21.

2. Алехин Ю.В., Жариков В.А., Закиров И.В. Система $H_2O$ – $CO_2$ и атмосферы планет // Итоги науки и техники. Геохимия. Минералогия. Петрография. – Том 7. – М.: ВИНИТИ, 1973. – С. 5-78.

3. Алехин Ю.В., Закиров И.В., Базилевский А.Т., Флоренский К.П. К вопросу о составе полярных шапок Марса // Геохимия, 1977. – № 9. – С. 1283-1287.

4. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Ковальская Н.В., Бычков Д.А. Компьютерная программа расчета доли адсорбированной ртути при обработке аналитических данных о содержании ее термоформ, полученных на ртутном анализаторе «ИМГРЭ-900» // Прикладная геохимия. Вып. 5. «Компьютерные технологии», 2004. – Т. 5. – С. 224-242.

5. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие Hg°(ж) – Hg°(р-р) и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2011. № 6. – С. 61–63.

6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.

7. Магарилл С.А., Романенко Г.В. и др. Оксоцентрированные поликатионные комплексы – альтернативный подход к изучению кристаллохимических особенностей структур природных и синтетических оксосолей ртути // Журн. структ. химии, 2000. – Т.41. – №1. – С. 116-126.

8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1966. – 512 с.

9. Скрейнемакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. – М.: ИЛ, 1948. – 215 с.

10. Schuster P.F., Schaefer K.M. et al. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophysical Research Letter, 2018. – Vol. 45. – P. 1-9.

# TOPOLOGICAL ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE HG – $H_2O$ SYSTEM, THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MAIN VALENCE FORMS OF MERCURY AND THEIR PREVALENCE IN NATURE

**Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.**
*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: alekhin@geol.msu.ru*

ABSTRACT: The analysis of the joint stability of phases and valence forms of mercury in the Hg – $H_2O$ system in the lg $f O_2$ – 1/$T$ coordinates for the temperature range from -50 to + 360°C was carried out by the F. A. Schreinemakers method. Analysis of equilibrium valence forms showed that for the composition of fluid phases, the non-autonomy of the oxide film as a phase on the surface of liquid mercury is key. Their simultaneous participation in geochemical processes and mercury cycle demonstrates the migration and distribution of valence forms of mercury in the atmosphere, hydrosphere and lithosphere.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-253-256

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОРНЫХ ПОРОД В РЕЖИМАХ ОДНОФАЗНОЙ И ДВУХФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

**Барабанов В.Л.**
*Институт проблем нефти и газа, Москва, Россия, E-mail: vlbarabanov@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В серии лабораторных экспериментов по однофазной фильтрации водного раствора *электролита через образцы песчаников получены оценки ζ-потенциала двойного электрического* слоя и коэффициентов потенциала течения и электроосмоса. Полученные величины могут быть использованы для интерпретации натурных электрокинетических экспериментов. В серии лабораторных экспериментов по двухфазной фильтрации смеси вода/керосин через образцы начально гидрофильного песчаника обнаружено постепенное снижение абсолютной величины ζ-потенциала со снижением фазовой проницаемости по воде и соответствующем росте градиента давления. Зафиксирован момент смены знака ζ-потенциала – от отрицательного к положительному при достижении критического градиента порового давления.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ключевыми характеристиками электрокинетических явлений в горных породах являются параметры двойного электрического слоя на контакте минеральной фазы и насыщающего флюида. Этот слой, с одной стороны, определяет тип и степень смачиваемости минеральной фазы по отношению к насыщающему флюиду, а с другой стороны, определяет степень подвижности флюида при его фильтрационном течении в поровых каналах. К определяющим параметрам двойного электрического слоя относятся: коэффициент электроосмоса; коэффициент потенциала течения; величина ζ-потенциала; характерная ширина немобильной части двойного электрического слоя, или так называемая длина Дебая.

Определению этих параметров в лабораторных экспериментах и посвящена настоящая работа. Эксперименты проводились как в режиме однофазной фильтрации водного раствора, так и в режиме фильтрации двухфазной смеси вода-керосин в соотношении 50:50.

## 2. МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Граница минеральный скелет-жидкость в пористых средах, в частности, в горных породах, является поверхностью контакта двух фаз разного химического состава и агрегатного состояния. Вследствие различия подвижности ионов в жидкой фазе и адсорбционной способности минерального скелета, на этой поверхности возникает поперечная разность электрического потенциала и формируется двойной электрический слой.

В упрощенном изложении физика формирования двойного электрического слоя состоит в следующем [3]. Если молекулы жидкости представить в виде точечных силовых центров, обладающих дипольным или квадрупольным моментом, то на поверхности жидкости эти молекулы должны выстраиваться со строго определенной, преимущественно единой ориентацией, нарушаемой малыми тепловыми флуктуациями. Благодаря этому поверхность жидкости оказывается покрытой «жестким» слоем, толщина которого равна размеру одной молекулы. Если жидкость находится в контакте с твердой фазой, обладающей адсорбционным потенциалом, избирательным к ионам определенного заряда, то вне жесткого слоя формируется размытый диффузный слой, плотность зарядов в котором убывает с увеличением расстояния от поверхности раздела фаз. Знак и величина заряда на поверхности твердой фазы зависит от ряда факторов и, прежде всего, от условий ее образования и дальнейшей эволюции. К числу этих факторов относятся температура, давление, pH насыщающей поры жидкости, равновесной (или неравновесной) с минеральной фазой. Плотность заряда в неподвижной части двойного слоя пропорциональна концентрации электролита. В диффузной части двойного слоя плотность заряда пропорциональна корню квадратному от концентрации электролита.

В настоящее время получила широкое распространение так называемая трехслойная модель двойного электрического слоя [4]. В случае кварца взаимодействие минеральной поверхности с водным раствором заключается в захвате протона кремнеземной группой, что описывается следующими уравнениями

$$Si\text{-}O^- + H^+ \leftrightarrow^{K-} Si\text{-}OH \quad (1)$$

$$Si\text{-}OH^- + H^+ \leftrightarrow^{K+} Si\text{-}OH_2^+ \quad (2)$$

где $K_+$ и $K_-$ – константы равновесия.

Модель усложняется тем обстоятельством, что и другие ионы из электролита также могут адсорбироваться на поверхности пор. В нашем случае можно рассмотреть следующие химические реакции соли NaCl:

$$Si\text{-}OH^- + Na^+ \leftrightarrow^{KNa} Si\text{-}ONa + H^+ \quad (3)$$

$$Si\text{-}OH + Cl^- \leftrightarrow^{KCl} Si\text{-}Cl\text{-}H_2O \quad (4)$$

Внешняя плоскость зарядов называется слоем Штерна, ее толщина составляет порядка размера одной молекулы. Далее – к свободному электролиту – расположена диффузная зона. На некотором расстоянии от слоя Штерна она приобретает подвижность. Величина потенциала на плоскости обретения поровой жидкости подвижности обозначается как ζ-потенциал.

Если на границе раздела между подвижной и неподвижной фазами имеется двойной электрический слой, то внешнее электрическое поле может вызвать движение первой фазы относительно второй и наоборот, если вызвать такое движение, то возникнет разность электрического потенциала.

В соответствии с термодинамикой неравновесных процессов электрокинетические явления можно представить в линейном приближении следующей системой уравнений [2]:

$$\mathbf{j} = L_{11}\mathbf{E} + L_{12}\mathrm{grad}p \quad (5)$$

$$\mathbf{v} = -L_{21}\mathbf{E} - L_{22}\mathrm{grag}p \quad (6)$$

где j – плотность электрического тока, А/м$^2$; **v** – скорость фильтрации жидкости, м/с; E – напряженность электрического поля, В/м; grad$p$ – градиент давления, Па/м; $L_{ij}$ – термодинамические постоянные, причем согласно принципу Онзагера, $L_{12}=L_{21}$. Первый член в правой части уравнения (5) соответствует закону Ома, а второй член в правой части уравнения (6) – закону фильтрации Дарси. Другие члены уравнений (5) и (6) с коэффициентами $L_{12}$ и $L_{21}$ представляют электрокинетические явления. Коэффициенты $L_{ij}$ для насыщенной пористой среды определяются формулами:

$$L_{11} = m\sigma,\ L_{12} = L_{21} = L = m\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\mu,\ L_{22} = k/\mu \quad (7)$$

где ζ - электрокинетический потенциал, В; $m$ – пористость; $k$ – проницаемость, м$^2$; μ – динамическая вязкость флюида, Па·с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8.85\cdot10^{-12}$ Кл/(В·м) – электрическая постоянная; σ – удельная электропроводность, (Ом·м)$^{-1}$. Формула, связывающая перекрестные коэффициенты Онзагера $L_{12}$ и $L_{21}$ с ζ-потенциалом, называется уравнением Гельмгольца-Смолуховского и была выведена для системы капиллярных трубок. Поэтому к горным породам, обладающим значительно большей сложностью структуры порового пространства, она применима только приближенно.

По величинам перекрестных коэффициентов Онзагера $L_{12}$ и $L_{21}$ можно рассчитать коэффициент потенциала течения

$$K_S = E/\mathrm{grad}p = L_{12}/\sigma \quad (8)$$

и коэффициент электроосмоса

$$K_E = \mathrm{grad}p/E = L_{21}\mu/k \quad (9)$$

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ОДНОФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИЕЙ ВОДЫ

В серии лабораторных экспериментов была проведена оценка электрокинетических коэффициентов $\tilde{L}$ и ζ-потенциала вблизи поверхности пор песчаника, насыщенным водным раствором электролита.

Общая длина модели – 50 см, общий объем ~330 см$^3$, площадь поперечного сечения ~6.6 см$^2$. В экспериментах по однофазной фильтрации измерялось поровое давление в четырех точках вдоль модели (т.е. на двух базах внутри модели). Длина первой базы составляла 0,205 м, длина второй базы 0.068 м. Внутри первой базы проводилось электрическое зондирование на постоянном токе. Проницаемость модели пласта на базе 1-2 составляла 25.0 мД, на базе 3-4 - 12.1 мД.

В последующих циклах однофазной фильтрации проводилось определение электрокинетических коэффициентов насыщенного пористого песчаника. Сила тока питания составляла 125 или 375 мкА, причем полярность тока после каждого измерения, дискретность которых была равна 1 мин, менялась на обратную.

Из уравнений (5)-(6) несложно получить следующую формулу для определения электрокинетического коэффициента $L$:

$$L = (1/2)\cdot k\sigma(\mathrm{grad}p^+ - \mathrm{grad}p^-)/\mu j_e \quad (10)$$

где $j_e$ – плотность тока между точками 1–2 или 3–4, а верхние индексы градиентов давления означают полярность общего тока питания.

При величине тока 125 мкА электрокинетический эффект приводит к изменению скорости фильтрации водного раствора в песчанике на ±0.6 %, а при вариациях ±375 мкА приблизительно втрое больше.

Удельная электрическая проводимость σ в момент времени $i$ с учетом последовательной переполюсовки тока питания определялась по электрическому сопротивлению $R$ на базе измерений

$$R_i=(U_{i-1}-2U_i+U_{i+1})/(I_{i-1}-2I_i+I_{i+1}) \quad (11)$$

где $U_i$ – разность потенциалов между электродами в момент времени $i$, $I_i$ - сила тока между электродами.

Величина удельной электрической проводимости определялась только на базе P1-P2 и составляла приблизительно 0.05 $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$. Предполагалось, что на базе P3-P4 удельная электрическая проводимость имеет такую же величину.

В результате были получены следующие оценки $\tilde{L}_{1-2}=(1.80\pm0.15)\cdot10^{-9}$ А·с$^2$/кг и $\tilde{L}_{3-4}=(6.25\pm0.15)\cdot10^{-9}$ А·с$^2$/кг.

Величина ζ-потенциала рассчитывалась по формуле:

$$\zeta=L\mu/m\varepsilon\varepsilon_0 \quad (12)$$

Были получены следующие оценки: $\zeta_{1-2}=$ - 25±2 мВ, $\zeta_{3-4}=$ -63±2 мВ.

Полученные оценки ζ-потенциалов совпадают по порядку величин с известными величинами для осадочных горных пород [4]. Более того, получилось, что чем ниже проницаемость, тем больше величина ζ-потенциала. Такая же зависимость была экспериментально обнаружена и ранее [7].

По полученным оценкам можно рассчитать также коэффициент потенциала течения и коэффициент электроосмоса. Соответственно, для интервала 1-2 получим $K_S = (3.6\pm0.3)\cdot10^{-8}$ м$^3$/А·с, или ~3.6 мВ/атм; $K_E = 74\pm6$ А·с/м$^3$ (или Па/В), или ~0.074 атм/100 В. Дополнительно из полученных данных можно рассчитать величину $x_d$ – «длину Дебая», которая представляет собой характерную ширину диффузной части двойного электрического слоя [4]

$$x_d=(\varepsilon_f k_b T/2e^2 C_f)^{1/2} \quad (13)$$

где $\varepsilon_f$ – диэлектрическая константа электролита ($\varepsilon_f=80\cdot\varepsilon_0$ для воды, $\varepsilon_0 = 8.84\cdot10^{-12}$ Ф/м), $k_b$ – постоянная Больцмана ($1.381\cdot10^{-23}$ Дж/ºК), $T$ – температура (по Кельвину), $e$ – элементарный заряд электрона ($1.602\cdot10^{-19}$ Кл), $C_f$ – соленость (м$^{-3}$). Соленость связана с молярной концентрацией ионов $M$ формулой $C_f=10^3 M\cdot N$, где $N$ – число Авогадро. Для концентрации используемого в экспериментах водного раствора электролита NaCl ~0.13 моль/л получим такую оценку длины Дебая $x_d\approx0.815$ нм.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ДВУХФАЗНОЙ ФИЛЬТРАЦИЕЙ СМЕСИ ВОДА-НЕФТЬ

Общая длина модели составляла 50 см, площадь поперечного сечения ~6.6 см$^2$, общий объем ~330 см$^3$. Равномерно по длине модели с шагом приблизительно 6.5 см были расположены семь кольцевых электродов. Внешние два электрода 1 и 7 были использованы как питающие, внутренние электроды 2-6 – как измерительные. Сила тока питания составляла 100 мкА, причем направление тока после каждого измерения, дискретность которых составляла 30 с, менялось на противоположное.

Средняя величина абсолютной газопроницаемости модели составила 3.9 Д. После определения газопроницаемости модель была заполнена водой, а затем проводилось вытеснение воды смесью вода-керосин. В качестве рабочей вытесняющей жидкости использовалась смесь вода-керосин с плотностями фаз, соответственно, ~1.0 и ~0.8 г/см$^3$. Давление жидкости измерялось на входе и выходе модели. Суммарный расход смеси вода-керосин, равный $0.8\cdot10^{-2}$ см$^3$/с, поддерживался постоянным при проведении всех четырех циклов экспериментов. Скорость фильтрации при этом составляла ~$1.2\cdot10^{-3}$ см/с или ~0.73 мм/мин. Истинная скорость течения смеси с учетом пористости модели 0.18–0.21 – соответственно, ~$6.1\cdot10^{-3}$ см/с или ~3.6 мм/мин.

Вариации электрического сопротивления на измерительной базе 260 мм. Здесь общая тенденция более простая: наблюдается монотонный рост сопротивления. Самым логичным объяснением этой тенденции является постепенное снижение доли воды в поровом пространстве за счет насыщения пор керосином. Тем не менее, это не совсем увязывается с тенденциями по общему перепаду давления и разности градиентов давления.

Один из самых главных и необычных результатов анализируемых экспериментов состоит в следующем. Наблюдается четкая обратная зависимость между разностью градиентов порового давления при разном направлении электрического тока и общим перепадом давления на входе и выходе модели. Простейшая интерпретация этой зависимости такова: с ростом фильтрационного сопротивления величина электрокинетического коэффициента $\tilde{L}$ снижается, причем со сменой знака.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах по двухфазной фильтрации наиболее важными представляются два результата. Во-первых, это резкое снижение величины электрокинетического коэффициента Онзагера при замене режима фильтрации от однофазной к двухфазной. Во-вторых, это смена знака этого коэффициента, обусловленное, вероятно, сменой знака ζ-потенциала.

Первый эффект, т.е. резкое снижение величины электрокинетического коэффициента Онзагера при замене режима от водонасыщенности к нефтенасыщенности является твердо установленным экспериментальным фактом. В частности, согласно работе [6], снижение величины электрокинетического коэффициента для песчаника, начально насыщенного водным раствором, а затем нефтью, может достигать трех порядков.

Второй эффект, т.е. смена знака электрокинетического коэффициента, также наблюдался в экспериментах, в частности, при изменении концентрации раствора электролита. Было отмечено, что с увеличением концентрации фонового (индифферентного, электронейтрального) электролита ζ-потенциал уменьшается вследствие сжатия диффузной зоны двойного электрического слоя. Зависимость ζ-потенциала от концентрации электролитов, насыщенных потенциал-определяющих ионов сложнее. Как правило, при ее увеличении ζ-потенциал по абсолютной величине сначала уменьшается и, проходя через ноль, возрастает до некоторого значения, после чего вновь убывает [1].

В нашем случае – случае двухфазной фильтрации смеси вода/керосин через начально гидрофильную пористую среду – водный электролит, с одной стороны взаимодействует с поверхностью минеральной фазы, а с другой стороны – с поверхностью керосина. Не исключено также, что при таком режиме двухфазной фильтрации происходит частичная гидрофобизация поверхности минеральной фазы с резким изменением ее адсорбционных свойств. Этот эффект, в частности, детально обсуждается в работе [5].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. – М.: Наука. 1995. – 198 с.

2. Николаевский В.Н. Геомеханика и флюидодинамика. – М.: Недра. 1996. – 448 с.

3. Нюссик Я.М., Комов И.Л. Электрохимия в геологии. – Л.: Наука. 1981. – 240 с.

4. Шелухин В.В., Амира Ю.В. О течении электролитов в пористой среде // Прикладная механика и теоретическая физика. 2008. – Т. 49, № 4. – С. 162-173.

5. Jackson M.D., Vinogradov J. Characterisation of surface electrical charge and wettability in carbonates with application to controlled salinity waterflooding// AAPG Hedberg Conference, Fundamental Controls on Flow in Carobonates, July 8-13, 2012, Saint-Cyr Sur Mer. Provence, France, AAPG©2012.

6. Jiang Y., Shan F., Jin H., Zhou L., Sheng P. A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration// Geophys. Res. Lett. 1998. – V. 25, № 10. – P. 1581-1584.

7. Lorne B., Frederic P., Avouac J.-Ph. Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples// Jour. Geophys. Res. 1999. – V. 104, № B8. – P. 17857-17877.


## EXPERIMENTAL ESTIMATION OF ELECTROKINETIC PARAMETERS OF ROCKS BY SINGLE AND TWO-PHASE FLOWS


**Barabanov V.L.**

*Institute of Oil and Gas Research PAS, Moscow*



ABSTRACT: Some series experiments were curry out for the estimation of electrorinetic parameters porous sandstones. Experiments were maid by single flow of water and two-flow of mixed water and oil model. The results can to use for the interpretation of nature experiments data.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-257-260

# МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМУЛ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЛЛИТОВ, МОНТМОРИЛЛОНИТОВ И ХЛОРИТОВ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Бычинский В.А., Ощепкова А.В., Чудненко К.В.**
*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, E-mail: val@igc.irk.ru*

АННОТАЦИЯ*:* Разработан способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств смешанослойных алюмосиликатов по химическому составу породы. Стехиометрические формулы рассчитываются с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства – по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии. Приведен пример расчета формул и термодинамических свойств хлоритов, иллитов и монтмориллонитов, свойства которых ранее определены калориметрическими измерениями.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Результаты определения минерального состава рентгенофазовым методом и с помощью ИК-спектрометрии, несмотря на высокую точность анализа, сложно согласовать с общим химическим составом пород и составом мономинеральных фракций. Этот подход целесообразно применять при изучении коротких кернов, либо для отдельных наиболее значимых интервалов больших разрезов. В случаях работы с большими массивами данных требуется применять расчетные методы. Не смотря на то, что общий ход вычислений подробно описан в работах В.С. Соболева, Л. Бери и Б. Мэзона, универсальных способов расчета стехиометрических формул минералов по результатам химического анализа не разработано [1]. Однако требуется не только определять формулы минералов, но и рассчитывать их термодинамические свойства. Это обусловлено тем, что эти параметры необходимы при прогнозировании процессов преобразования глин, почв и искусственных материалов.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛА К РАСЧЕТУ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Более или менее сложные минералы не могут рассматриваться как соединения постоянного состава, поскольку содержат изменяющиеся от индивида к индивиду количества основных элементов и примесей. В силу различия в атомарном весе элементов, изоморфно замещающих друг друга, весовой процент их содержания в минерале различен. Например, в кристаллической решетке оливина переменного состава, несмотря на одинаковое количество атомов кремния, его содержание, в весовых процентах, различно. Для нахождения чисел, характеризующих относительное содержание «молекул» в минерале, нужно весовые проценты разделить на их молекулярные веса. Полученные значения называются мольными количествами. Это позволяет в едином масштабе определить количества простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала. Затем эти значения следует сократить на общий делитель, определяемый из теоретической формулы минерала - содержание кислорода, общее количество которого в структуре данного минерала считается строго постоянным. В результате мы получаем коэффициенты, по которым можно написать брутто-формулу минерала.

В данной статье мы использует результаты изучения состава, структуры и термодинамических свойств слоистых силикатов, представленные в работах [2, 3, 5, 7].

## 3. РАСЧЕТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

**Монтмориллонит.** Воспользуемся результатами определения химического состава и энтальпии природных монтмориллонитов [2] для проверки точности способа расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств. В предлагаемом методе стехиометрическая формула глинистых минералов определяется с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства рассчитываются по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии, реализованном в универсальном программном комплексе (ПК) «Селектор» [4]. В модель включено 379 зависимых компонента, в том числе 223 твердые фазы, и использованы твердые растворы иллитов, монтмориллонитов, хлоритов, карбонатов и полевых шпатов, термодинамические свойства которых взяты из работы [6].

Химический состав мономинеральной фракции может существенно отличается от состава, записанного в виде стехиометрической формулы минерала. В нем присутствуют элементы-примеси, которые могут входить в кристаллическую структуру других минералов. Поэтому требуется подобрать список миналов твердого раствора, позволяющий устранять рассогласованность составов. Однако этого может быть недостаточно для того, чтобы с удовлетворительной точностью описать заданный химический состав с имеющимся списком миналов. С этой целью, кроме твердых растворов иллит-смектитов, монтмориллонитов, хлоритов в модель включены индивидуальные фазы, позволяющие учитывать соединения-примеси, такие как кварц, магнетит, корунд и др. Предварительно из состава мономинеральной фракции [2] удалены оксиды (MnO, BaO, SrO, $P_2O_5$), не входящих в стехиометрические формулы, и он пересчитан на 100 % (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) исследованных монтмориллонитов [2]

| Оксиды | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $H_2O$ | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Образец I Таганское | 52,67 | 19,73 | 0,42 | 3,86 | 0,74 | 1,83 | 0,03 | 20,71 | 100,00 |
| Образец II Асканское | 54,02 | 18,18 | 2,70 | 2,97 | 0,65 | 2,34 | 1,00 | 18,13 | 100,00 |
| Образец III Камчатка | 50,25 | 18,11 | 1,78 | 7,11 | 1,94 | 0,02 | 0,40 | 20,39 | 100,00 |

Стехиометрия и термодинамические свойства минералов рассчитывались как по химическому составу, если он приводился в работах, так и по формуле. Полученные результаты незначительно отличаются от исходных (табл. 2). Эти различия закономерны, так как удаление элементов-примесей привело к изменению соотношения Si/Al и образованию других фаз, то есть к изменению соотношения равновесных миналов в твердом растворе, что и определяет искомую термодинамическую величину. В списке миналов твердого раствора монтмориллонита отсутствуют кальциевые и магниевые миналы с требуемым соотношением, излишек этих элементов сбрасываться в твердые фазы (кварц, каолинит, иллиты). В целом это хорошо согласуется с результатами ИК-спектрометрических исследований [2]. Следовательно, общий химический состав позволяет с удовлетворительной точностью оценить стехиометрическую формулу минерала и его термодинамические свойства. Расчеты, выполненные по стехиометрической формуле, которая изначально отсутствует в списке зависимых компонентов модели, дают абсолютно точное совпадение с исходной стехиометрической формулой и близкие величины термодинамических свойств (см. табл. 2).

В качестве примера приведем результаты расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств слоистых силикатов, близких по составу и структуре к монтмориллонитам. Проведено сопоставление рассчитанных и аналитических данных определения свободной энергии и энтальпии из работы T.J. Wolery [7]. Расчеты выполнялись по исходной стехиометрической формуле. Тем же методом сопоставлены рассчитанные формулы и термодинамические величины слоистых силикатов с данными H. Gailhanou [5] (табл. 2). При расчете стехиометрических формул и термодинамических свойств иллита и бейделита по химическому составу, в равновесии с твердым раствором монтмориллонита в значительных количествах образуются фазы плагиоклаза и каолинита. Согласно данным [5], эти минералы были обнаружены в мономинеральной глинистой фракции. При этом термодинамические величины рассчитываются с приемлемой точностью, однако количества кальция в рассчитанных стехиометрических формулах отличается от исходных.

Используя термодинамические характеристики Mg-Fe хлоритов представленные Огородовой и др. (2017) [3], на основе предложенных в данной работе методов был проведен расчет оценочных величин этих свойств. Полученные результаты, как по химическому составу, так и по стехиометрическим формулам, сведены в таблицу.

Отклонения в абсолютных значениях этих величин не велики и позволяют использовать данный метод для широкого круга алюмосиликатных минералов.

Расчет процента отклонения полученных данных от исходных величин позволил оценить погрешность в 3–5 %.

Таблица 2. Сравнение расчетных и исходных данных [2, 3, 5, 7] при T = 298,15 K

| Данные | Формула | $\Delta G_{f298,15}$ (Дж/моль) | $\Delta H_{f298,15}$ (Дж/моль) | $S^o$ (Дж/моль К) |
|---|---|---|---|---|
| Таганский монтмориллонит | | | | |
| Исходные | $Na_{0,3}Ca_{0,1}Mg_{0,4}Al_{1,7}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$ | | -5677600 | |
| Расчетные (1) | $Na_{0,3}Ca_{0,1}Mg_{0,4}Al_{1,7}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$ | | -5672141 | |
| Расчетные (2) | $Na_{0,28}Ca_{0,06}Mg_{0,45}Al_{1,8}Si_{3,8}O_{10}(OH)_2$ | | -5748432 | |
| Асканский монтмориллонит | | | | |
| Исходные | $Na_{0,4}K_{0,1}Ca_{0,1}Mg_{0,3}Al_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$ | | -5614300 | |
| Расчетные (1) | $Na_{0,4}K_{0,1}Ca_{0,1}Mg_{0,3}Al_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$ | | -5431965 | |
| Расчетные (2) | $Na_{0,46}K_{0,13}Ca_{0,07}Mg_{0,45}Al_{2,16}Fe_{0,2}Si_{3,3}O_{10}(OH)_2$ | | -5612334 | |
| Камчатский монтмориллонит | | | | |
| Исходные | $K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,8}Al_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$ | | -5719000 | |
| Расчетные (1) | $K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,8}Al_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$ | | -5237880 | |
| Расчетные (2) | $K_{0,04}Ca_{0,17}Mg_{0,86}Al_{1,7}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$ | | -5717054 | |
| K-Монтмориллонит | | | | |
| Исходные | $K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$ | -5326947 | | 259,86 |
| Расчетные | $K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$ | -5336303 | | 257,98 |
| Бейделит | | | | |
| Исходные | $Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -5359336 | | 244,12 |
| Расчетные | $Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -5369578 | | 198,42 |
| Ca-Монтмориллонит | | | | |
| Исходные | $Ca_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$ | -5323328 | | 250,39 |
| Расчетные | $Ca_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si_4O_{10}(OH)_2$ | -5323345 | | 223,27 |
| Нонтронит | | | | |
| Исходные | $Ca_{0,165}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -4517925 | | 282,63 |
| Расчетные | $Ca_{0,165}Fe_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -4517833 | | 282,62 |
| K-Бейделит | | | | |
| Исходные | $K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -5362955 | | 253,58 |
| Расчетные | $K_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$ | -5381791 | | 251,84 |
| Природные клинохлоры | | | | |
| Исходные | $Mg_{4.9}Fe_{0.3}Al_{1.6}Si_{3.2}O_{10}(OH)_8$ | -8156000 | -8811000 | 445,3 |
| Расчетные (1) | $Mg_{4,9}Fe_{0,3}Al_{1,6}Si_{3,2}O_{10}(OH)_8$ | -8075025 | -8075110 | 485.5 |
| Расчетные (2) | $Mg_{4,9}Fe_{0,3}Al_{1,6}Si_{3,2}O_{10}(OH)_8$ | -8079145 | -8079438 | 484.0 |
| Исходные | $Mg_{4.3}Fe_{0.7}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ | -8039154 | -8696214 | 438,3 |
| Расчетные (1) | $Mg_{4,3}Fe_{0,7}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ | -8075523 | -8686125 | 428.8 |
| Расчетные (2) | $Mg_{4,3}Fe_{0,7}Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ | -7948248 | -8584088 | 486.2 |
| Клинохлоры теоретического состава | | | | |
| Исходные | $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ | -8242399 | -8900483 | 439.3 |
| Расчетные (1) | $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ | -8208473 | -8857146 | 466.0 |
| Смектит | | | | |
| Исходные | $Na_{0,409}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,214}Fe_{0,208}Al_{1,86}Si_{3,738}O_{10}(OH)_2$ | -5293170 | -5656370 | -277,51 |
| Расчетные (1) | $Na_{0,389}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,218}Fe_{0,202}Al_{1,868}Si_{3,725}O_{10}(OH)_2$ | -5310639 | -5680684 | -268,35 |
| Расчетные (2) | $Na_{0,275}K_{0,024}Ca_{0,009}Mg_{0,203}Fe_{0,198}Al_{1,653}Si_{3,945}O_{10}(OH)_2$ | -5269176 | -5638799 | -265,08 |
| Иллит | | | | |
| Исходные | $K_{0,762}Na_{0,044}Mg_{0,241}Fe_{0,376}Al_{2,046}Si_{3,387}O_{10}(OH)_2$ | -5345180 | -5711250 | -295,05 |
| Расчетные (1) | $K_{0,757}Na_{0,03}Mg_{0,239}Fe_{0,363}Al_{2,019}Si_{3,322}O_{10}(OH)_2$ | -5309342 | -5672668 | -292,25 |
| Расчетные (2) | $K_{0,708}Na_{0,04}Mg_{0,214}Fe_{0,334}Al_{1,855}Si_{3,627}O_{10}(OH)_2$ | -5396005 | -5766772 | -293,89 |
| Бейделит | | | | |
| Исходные | $K_{0,104}Ca_{0,185}Mg_{0,09}Fe_{0,112}Al_{2,238}Si_{3,574}O_{10}(OH)_2$ | -5357230 | -5720690 | -272,09 |
| Расчетные (1) | $K_{0,127}Ca_0Mg_{0,11}Fe_{0,137}Al_{2,092}Si_{3,724}O_{10}(OH)_2$ | -5291203 | -5660664 | -252,98 |
| Расчетные (2) | $K_{0,115}Ca_0Mg_{0,099}Fe_{0,123}Al_{2,013}Si_{3,838}O_{10}(OH)_2$ | -5307078 | -5677922 | -253,84 |

Расчетные (1) вычислены по стехиометрической формуле.

Расчетные (2) вычислены по общему химическому составу.

## 4. ВЫВОДЫ

Предлагаемый способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств дает результаты, сопоставимые с другими методами, например, методом расплавной калориметрии растворения или расчетом величины стандартных энтальпий их образования из элементов. Полученные результаты свидетельствуют, что химические составы мономинеральных фракций не идеальны. Поэтому если стехиометрический состав минерала известен заранее, а его термодинамические свойства не известны, удобнее выполнять расчеты с помощью твердого раствора, позволяющего точно описать исходную формулу. Однако, если точная формула не известна, то следует действовать методом последующих приближений, подбирая соответствующий данному типу минерала список миналов твердого раствора. После каждого расчета корректировать химический состав, удаляя примеси и избыточные компоненты.

Таким образом, данный подход позволяет не только рассчитывать стехиометрические формулы минералов по химическому составу и расширить базу термодинамических данных, но и может быть использован для определения физико-химических условий образования хлоритов. В первую очередь P,T-условий, а также уточнить эмпирически полученные геотермометры (биотит-хлоритового, амфибол-хлоритового и гранат-хлоритового состава), поскольку расчеты выполняются на основе твердых растворов, миналы которых имеют уравнения теплоемкости.

*Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.130.3.2. (0350-2016-0033).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булах А.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов / А.Г. Булах, А.А. Золотарев, В.Г. Кривовичев. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. – 132 с.

2. Огородова Л.П. Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л.П. Огородова, И.А. Киселева, Л.В. Мельчакова, М.Ф. Вигасина, В.В. Крупская // Геохимия, 2013. - № 6. – С. 541-551.

3. Огородова Л.П., Мельчакова Л. В., Вигасина М.Ф., Киселева И.А., Брызгалов И.А. Термохимическое изучение магнезиально-железистых хлоритов // Геохимия, 2017, № 3. – С. 230-235

4. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко. – Новосибирск: Изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

5. Gailhanou H. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation / H. Gailhanou, Blanc P., Rogez J., Mikaelian G., Kawaji H., Olives J., Amouric M., Denoyel R., Bourrelly S., Montouillout V., Vieillard P., Fialips C.I., Michau N., Gaucher E.C. // Geochimica et Cosmochimica Actra, 2012. - № 89. – P. 279-301.

6. Helgeson H.C. Thermodynamics of minerals, reactions, and aqueous solutions at high pressures and temperatures / H.C. Helgeson // American Journal of Science. – 1985. – V. 285(9). – P. 845-855.

7. Wolery T.J. Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral–water interactions in dilute systems / T.J. Wolery, C.F. Jove-Colon // Office of Scientific & Technical Information Technical Reports. – 2004. – 212 p.

## METHODS FOR CALCULATING STOICHIOMETRIC FORMULAS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ILLITES, MONTMORILLONITES AND CHLORITES BY PHYSICO-CHEMICAL MODELING

**Bychinskiy V.A., Oshchepkova A.V., Chudnenko K.V.**
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, *Irkutsk, val@igc.irk.ru*

ABSTRACT: A method for calculating stoichiometric formulas and thermodynamic properties of mixed aluminosilicates by the rock chemical composition was developed. The stoichiometric formulas are calculated using the solid solution model. The thermodynamic properties are calculated from the dual solutions obtained by minimizing the free energy. An example is given of calculating the formulas and thermodynamic properties of chlorites, illites and montmorillonites whose properties were previously determined by calorimetric measurements.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-261-264

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МИГРАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОСАДКОВ

**Гришанцева Е.С., Алехин Ю.В., Бычкова Я.В., Червякова П.С.**
*Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, г. Москва, Россия, e-mail:SHES99@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассматриваются результаты экспериментального исследования относительной миграционной подвижности микроэлементов при взаимодействии контаминированных поверхностных вод и донных осадков. Для изучения миграционных способностей элементов проводилась серия динамических экспериментов, когда донные осадки в ненарушенном сложении и илистая фракция донных отложений рассматривались как хроматографичские адсорбционно-осадительные колонки, через которые фильтровали сопряженные поверхностных воды, как природного состава, так и контаминированные микроэлементами. Получены ряды подвижности микроэлементов в донных осадках и илистой фракции.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование относительной миграционной подвижности микроэлементов и изучение адсорбционно-десорбционных процессов происходящих при взаимодействии контаминированных поверхностных вод и донных осадков. Исследование сорбционных свойств донных осадков имеет большое практическое значение и весьма актуально для прогнозирования возможности вторичного загрязнения поверхностных вод.

Для изучения процессов происходящих при взаимодействии загрязненных природных вод с донными отложениями и взвесью проводилась серия динамических фильтрационных экспериментов. Методический подход и экспериментальные приемы при проведении этих экспериментов были аналогичны тем, которые используются при хроматографическом разделении на колонках с обработкой результатов методом входных концентрационных кривых, в работах Алехина Ю. В. и соавторов [1, 2, 3].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись донные отложения Иваньковского водохранилища из створа Мелково. Иваньковское водохранилище расположено в Тверской области и является одним из главных источников питьевого водоснабжения г.Москвы, поэтому сохранение его экологического состояния является важнейшей стратегической задачей. Отбор проб донных осадков проводили при помощи трубки ГОИН из верхнего слоя 0-10 см в июне 2017 года. Донные осадки створа Мелково представлены суглинком легким мелкопесчаным.

Для исследования относительной подвижности микроэлементов и получения рядов миграционной подвижности элементов в динамических условиях, был поставлен эксперимент с двумя колонками: 1) колонка, заполненная донными осадками в ненарушенном сложении 2) колонка, заполненная, выделенной из донных отложений пылевато-илистой фракцией. Выделение из донных отложений тонкой размерной фракции (<1 мкм) проводилось методом стандартного седиментационного анализа [4]. Через колонки последовательно фильтровали водные растворы различного состава: 1) фильтрат природной воды (створ Мелково), пропущенной через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм, сопряженной с донными осадками; 2) фильтрат природных вод (створ Мелково), контаминированных повышенными (до 2–2,5 порядков), но равными концентрациями большого набора микроэлементов с последующим анализом рядов подвижности методом концентрационных выходных кривых.

В эксперименте 1 в первой фильтрационной установке на инертных фильтрах-подложках была сформирована мембрана из донных осадков в ненарушенном сложении, а во второй установке – из пылевато-илистой фракции, выделенной из донных осадков створа Мелково; затем через установки пропускалась природная вода, отобранная в том же створе, предварительно отфильтрованная через фильтр марки Владипор типа МФАС-ОС-1 с диаметром пор 0,2 мкм.

В эксперименте 2 в двух фильтрационных установках на инертных фильтрах-подложках были сформированы мембраны из донных осадков и из пылевато-илистой фракции донных осадков створа Мелково, через которую

пропускалась природная вода, отфильтрованная через фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и контаминированная полиэлементным стандартом ICP-MS-68B Solution A (High-Purity Standards). Стандарт, содержащий 48 элементов (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn) был разведен таким образом, что исходная концентрация всех элементов в растворе была одинакова и составляла 75 ± 5 мкг/л.

Оба эксперимента проводились с одним и тем же исходным колоночным материалом (донные осадки, илистая фракция донных отложений), но с различными растворами-фильтрантами до достижения стационарных значений показателей pH в выходящем фильтрате. Отбор фильтратов проводили через 50, 100, 150, 200, 250 мл пропущенного фильтранта в течение всего эксперимента (2 недели). Объемная скорость нисходящей фильтрации поддерживалась постоянной 1 мл/ч, масса материала в колонке составляла 5 гр. Скорость фильтрации и объем материала, помещаемого в колонки, были выбраны с учетом дисперсности образцов для обеспечения сопоставимых масштабов конвективного и диффузионного переноса элементов при хроматографическом разделении [1, 2, 3]. В последовательно отобранных фильтратах и в подаваемых на мембраны с материалом (донные осадки, илистая фракция) растворах проводили потенциометрические измерения (pH) и определяли содержание элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во время эксперимента определяли: $C_{исх\ раствора}$, мкг/л – концентрация элемента в подаваемом исходном растворе; $C_{пробы}$, мкг/л – концентрация элемента в фильтратах; ΔC, мкг/л – изменение концентрации элемента в фильтрате после взаимодействия раствора с донными осадками и взвесью в определенный момент наблюдения ($\Delta C = C_{пробы} - C_{исх\ раствора}$). Для характеристики процессов адсорбции-десорбции элементов донными осадками и взвесью из исходных растворов рассчитывали локальные значения коэффициентов взаимодействия (R) по достижении стационарных значений потенциометрических показателей. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов взаимодействия

| Для пылевато-илистой фракции ДО | | Для донных отложений | |
|---|---|---|---|
| Be | 0.0659 | Sr | 0.0107 |
| U | 0.0104 | U | 0.0095 |
| Zn | 0.0082 | V | 0.0031 |
| Mn | 0.0063 | Ni | 0.0019 |
| Sr | 0.0056 | Zn | 0.0009 |
| V | 0.0055 | Ag | 0.0007 |
| Ni | 0.0034 | Cr | 0.0004 |
| Ag | 0.0010 | Eu | 0.0003 |
| Ba | 0.0008 | Zr | 0.0002 |
| Li | 0.0006 | Mn | 0.0001 |
| Cr | 0.0005 | Ti | 0.00002 |
| Rb | 0.0003 | Nd | -0.00002 |
| Zr | 0.0003 | Ce | -0.00004 |
| Eu | 0.0002 | La | -0.00004 |
| La | 0.00003 | Ba | -0.00009 |
| Ce | -0.00001 | Rb | -0.0002 |
| Ti | -0.00001 | Li | -0.0004 |
| Nd | -0.00003 | Pb | -0.0031 |
| Pb | -0.0006 | Cu | -0.0105 |
| Cu | -0.0107 | | |

Построены адсорбционно-десорбционные кривые для широкого круга элементов (рис. 1). Значения R<0 говорят о преобладании процессов адсорбции элементов донными осадками и взвесью; R>0 – о процессах десорбции (рис. 1). Для их расчета проводили нормирование ΔC (мкг/л) в фильтратах на содержание каждого элемента в соответствующих донных осадках или илистой фракции донных осадков ($C_{до}$ мкг/кг) с учетом массы материала (донные осадки, взвесь) (m, кг) на мембране и объема профильтровавшегося раствора ($V_{пробы,}$ л): $R = \Delta C \cdot V_{пробы} / C_{до} \cdot m$.

В ходе эксперимента первоначальное адсорбционное накопление закономерно сменялось десорбцией каждого микроэлемента в результате ионного обмена на такие макрокомпоненты природных вод, как Ca, Mg, Na. В этом случае предельное стационарное состояние не достигается и для характеристики процессов адсорбции-десорбции необходимо сравнивать интегральные величины задержки адсорбционно-десорбционного процесса [1]. В этом случае значения интегрального коэффициента взаимодействия при процессах ионного обмена во времени закономерно изменяются, при сохранении рядов подвижности. Поэтому для эксперимента с фильтрацией природной воды, контаминированной большим числом элементов,

были рассчитаны значения интегрального коэффициента взаимодействия по формуле $R_{\Sigma}=1-(\Sigma(C_{пробы}\cdot v_{пробы})/(C_{исх.раствора}\cdot v_{пробы}))$, где $C_{пробы}$ – концентрация элемента в фильтрате, мкг/л; $C_{исх.раствора}$ – концентрация элемента в исходном подаваемом растворе, мкг/л; $v_{пробы}$ – объем отобранного фильтрата, л.

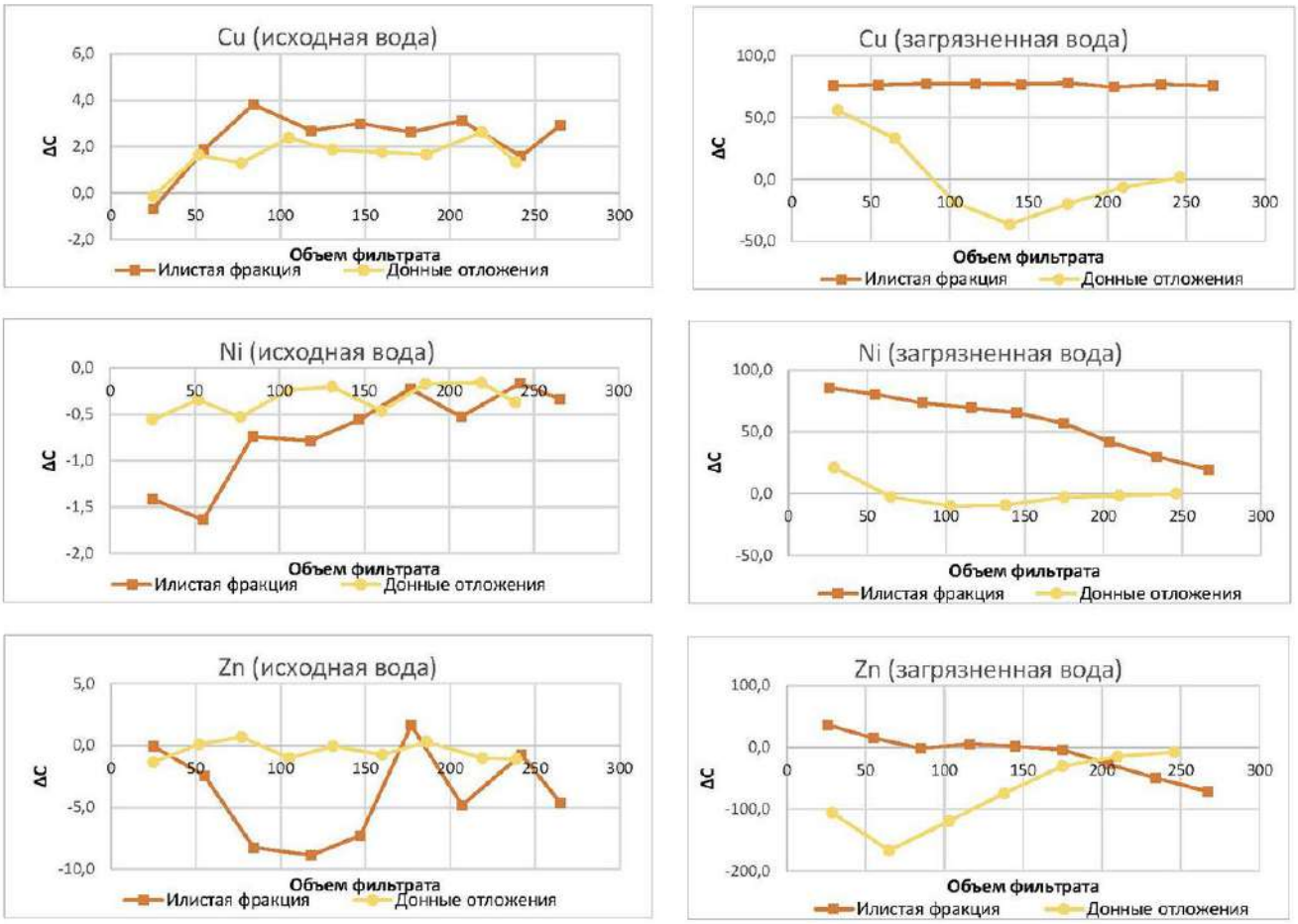



Рис. 1. Адсорбционно-десорбционные кривые для Cu, Ni, Zn.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при фильтрации природной воды последовательности элементов в рядах подвижности для донных осадков и илистой фракции схожи между собой. При фильтрации загрязненной природной воды по рассчитанным значениям интегральных коэффициентов взаимодействия видно, что элементы более активно сорбируются илистой фракцией. Самые высокие значения коэффициентов взаимодействия были получены для Be, U, Zn, Sr, Mn, V, Ni. Ряды миграционной подвижности в этом случае для донных осадков и илистой фракции сильно отличаются. Для ряда элементов процесс адсорбции довольно быстро сменяется десорбцией. В отношении редкоземельных элементов можно сказать, что более прочно связываются легкие элементы. Проведение экспериментов по изучению миграционной подвижности элементов в динамических условиях, когда тонкослойная мембрана из донных осадков и взвеси рассматривается как отдельная адсорбционно-осадительная хроматографическая колонка, позволяет количественно оценить миграцию элементов по коэффициентам взаимодействия в качестве коэффициентов экстракции и задержки и получить ряды миграционной подвижности элементов при взаимодействии поверхностных вод с донными осадками и взвесью.

*Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-05-00542.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Дроздова О.Ю., Завгородняя Ю.А., Мотузова Г.В. Миграция элементов в подзолистой почве Владимирской Мещёры: лабораторный эксперимент // Вестн. Моск.ун-та. Сер.4. Геология.2013. №6. – С. 53-60.

2. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Соколова М.Н. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под воздействием гумусовых и карбоновых кислот // Электрон. научн.-информ. журнал «Вест-

ник Отделения наук о Земле РАН». 2011. – Т. 3, NZ6026. doi:10.2205/2011NZ000156.

3. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А. Результаты исследования миграционной подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот // Тез. докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. (ЕСЭМПГ-2011). – М.: ГЕОХИ. 2011. – С. 20.

4. Лабораторные работы по грунтоведению: учеб. пособие для студентов/ под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королёва; МГУ им. Ломоносова, Геол.фак. - [3-е изд., перераб. и доп.] – М.: КДУ, 2017 г. – 654 с.

## EXPERIMENTAL STUDY OF RELATIVE MIGRATION MOBILITY OF TRACE ELEMENTS IN THE INTERACTION OF SURFACE WATER AND SEDIMENTS

**Grishantseva E. S., Alekhin Y. V., Bychkova Ya. V., Chervyakova P. S.**
*Lomonosov Moscow State University, Geology Faculty, Department of Geochemistry, Moscow, Russia, e-mail:SHES99@mail.ru*

ABSTRACT: The paper considers the results of an experimental study of the relative migration mobility of trace elements in the interaction of contaminated surface waters and sediments. To study the migration abilities of the elements, a series of dynamic experiments were carried out, when bottom sediments in undisturbed formation and silt fraction of bottom sediments were considered as chromatographic adsorption-precipitation columns, through which conjugated surface waters were filtered, both natural composition and contaminated with trace elements. The resulting series of mobility of trace elements in bottom sediments and of clay fraction.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-265-268

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ВЗВЕСИ ВОДОЕМОВ ТВЕРСКОЙ И ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТЕЙ

**Гришанцева Е.С., Шестакова Т.В., Червякова П.С., Николаева И.Ю.**
*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра геохимии, Москва, Россия, E-mail: SHES99@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассматриваются результаты определения форм нахождения микроэлементов в донных осадках и взвеси водоемов Владимирской и Тверской областей с применением схемы последовательных экстракций по методу Тессиера с анализом элементного состава твердой и жидкой фазы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для оценки процессов миграции и перераспределения химических элементов между биотическими и абиотическими компонентами водных экосистем при изменении физико-химических условий в водоеме большое значение имеет определение миграционно-способных форм микроэлементов. Целью исследования являлось определение форм нахождения микроэлементов в донных отложениях и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей. Данная работа выполнена в общем комплексе работ по исследованию и сравнительному геохимическому анализу составов природных вод, взвешенного вещества и донных отложений рек и водохранилищ бореальной климатической зоны, для установления закономерностей эволюции химического состава при процессах резервуарного массообмена в водах эталонных объектов Европейской части России. Для выбранных регионов со схожими климатическими и ландшафтными условиями характерна близость литохимического состава почвообразующих пород, в обоих случаях это породы Фенноскандии, но для флювиогляциальных отложений Владимирской области они прошли длительный период геологических и геохимических преобразований. Определение форм нахождения микроэлементов в донных осадках и взвеси Иваньковского водохранилища имеет большое практическое значение в связи с прогнозированием возможности вторичного загрязнения, вод как в результате механических процессов взмучивания, так и в результате воздействия антропогенных и природных факторов, влияющих на состав поверхностных вод. Иваньковское водохранилище используется в качестве источника питьевого водоснабжения и стратегически важным является сохранение его экологического состояния.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для опробования были выбраны как малые водоемы первичной гидрографической сети, проточные и депонирующие озера, а также крупный конечный водоем речного стока – типичное равнинное водохранилище средней полосы России. Во Владимирской области опробование поверхностных вод проводилось на водосборном бассейне р.Клязьмы, дренирующей районы низовых и верховых болот Мещерской низменности на малом озере Ершевик. В Тверской области на Иваньковском водохранилище были опробованы створ и залив, расположенные в различных ландшафтных условиях, с различными гидродинамическими условиями и антропогенной нагрузкой (створ Мелково и створ Безбородово). Отбор донных осадков и природных вод для выделения взвеси проводился в мае-июне 2017 года. С помощью трубки ГОИН отбирали верхний слой донных отложений (5см), масса влажной пробы составляла 500гр. Для сбора взвеси из природных вод проводили фильтрацию больше объемных проб воды (от 30 до 50 литров в зависимости от количества взвеси). Взвесь извлекали из воды на фильтрационных установки Sartorius с мембранными фильтрами фирмы Владипор типа МФАС-ОС-1 с диаметром пор 0.22 мкм. Пробы воды фильтровали под вакуумом (0.4 атм) через фильтры, которые были предварительно взвешены.

Общий химический состав донных отложений определялся методом силикатного анализа в Лаборатории охраны геологической среды геологического факультета МГУ по стандартным методикам. Исследуемые донные отложения представляют собой пески, супеси, глинистые илы с различным содержанием органического вещества. Химический состав донных отложений Иваньковского водохранилища и малых озер Владимирской области близок составу четвертичных отложений Русской равнины.

Для экспериментального изучения и получения количественной информации о формах нахождения Mo, Cd, Pb, Th, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce в донных отложениях и взвеси применяли схему последовательных экстракций по методу Тессиера [1] с анализом состава твердой и жидкой фазы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС): 1 экстракция – ацетатно-аммонийным буфером при pH=4.8 для выделения подвижных форм (обменных, сорбционных, карбонатных); 2 экстракция – солянокислым гидроксиламином при pH=2 для выделения форм, связанных с оксидами и гидроксидами Fe и Mn; 3 экстракция – 30% раствором перекиси водорода с добавлением азотной кислоты до pH=2 для выделения форм, связаных с органическим веществом. Содержание микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре ELEMENT-2, ThermoFinnigan на кафедре геохимии МГУ. Калибровку проводили с использованием мультиэлементного стандарта ICP-MS-68A, High-Purity Standards, США. В качестве внутреннего стандарта использовали Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л±0.4%, Merk, Германия. Относительное стандартное отклонение определений не превышало 5%. Донные осадки и взвесь с фильтрами предварительно разлагали в смеси кислот $HF+HNO_3$ +HCl.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе донных отложений и взвеси водоемов Владимирской и Тверской областей приведены в таблице 1 и на рис.1. Доля миграционно-способных форм в донных осадках Иваньковского водохранилища составляет в среднем для большинства исследованных микроэлементов от 12 до 40% от валовых содержаний и возрастает до 50% для Cr, Co, и до 80% для Cd и Zn.

Таблица 1. Содержание миграционно-способных форм микроэлементов в донных отложениях и взвешенном веществе

| Форма, % | Mo | Cd | Pb | Th | U | V | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Sr | La | Ce |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Взвесь, створ Безбородово, Иваньковское водохранилище, Тверская область | | | | | | | | | | | | | | |
| подвижная | 2 | 12 | 3 | 4 | 22 | 0,12 | 2 | 1 | 5 | 2,2 | 3 | 12 | 4 | 4 |
| связанная с Fe-Mn | 7 | 10 | 20 | 3 | 17 | 14 | 8 | 36 | 28 | 2 | 7 | 3 | 10 | 13 |
| связанная с органическим веществом | 27 | 3 | 17 | 15 | 10 | 13 | 11 | 17 | 28 | 12 | 3 | 1,3 | 24 | 31 |
| Донные отложения, створ Безбородово, Иваньковское водохранилище, Тверская область | | | | | | | | | | | | | | |
| подвижная | 2,5 | 35 | 8 | 2 | 9 | 0,5 | 0,7 | 2,3 | 3 | 4 | 18 | 18 | 4 | 5,4 |
| связанная с Fe-Mn | 7 | 22 | 5 | 3,5 | 5 | 2 | 7 | 36 | 8 | 14 | 7 | 5 | 3 | 3 |
| связанная с органическим веществом | 7 | 25 | 27 | 3,5 | 3.5 | 14 | 7 | 17 | 11 | 12 | 7 | 2 | 8 | 11 |
| Донные отложения, створ Мелково, Иваньковское водохранилище, Тверская область | | | | | | | | | | | | | | |
| подвижная | 2 | 50 | 9 | 1 | 5 | 0,3 | 14 | 4 | 6 | 16 | 33 | 9 | 2 | 2.8 |
| связанная с Fe-Mn | 10 | 26 | 15 | <ПО | 4 | 7 | 16 | 24 | 15 | 8 | 38 | 2 | 5 | 6 |
| связанная с органическим веществом | 35 | 10 | 8 | 1,5 | 3 | 4,4 | 20 | 10 | 11 | 24 | 15 | 0,5 | 6 | 6 |
| Донные отложения, озеро Ершевик, Владимирская область | | | | | | | | | | | | | | |
| подвижная | 25 | 50 | 9,5 | 2 | 36 | 3 | 3 | 35 | 21 | 8 | 33.6 | 33 | 6,2 | 7 |
| связанная с Fe-Mn | 10 | 30 | 7 | 0,4 | 29 | 28 | 22 | 44 | 34 | 5 | 14 | 14 | 8 | 9 |
| связанная с органическим веществом | 34 | 20 | 18 | 1,5 | 19 | 21 | 20 | 21 | 19 | 44 | 9 | 9 | 17 | 20 |

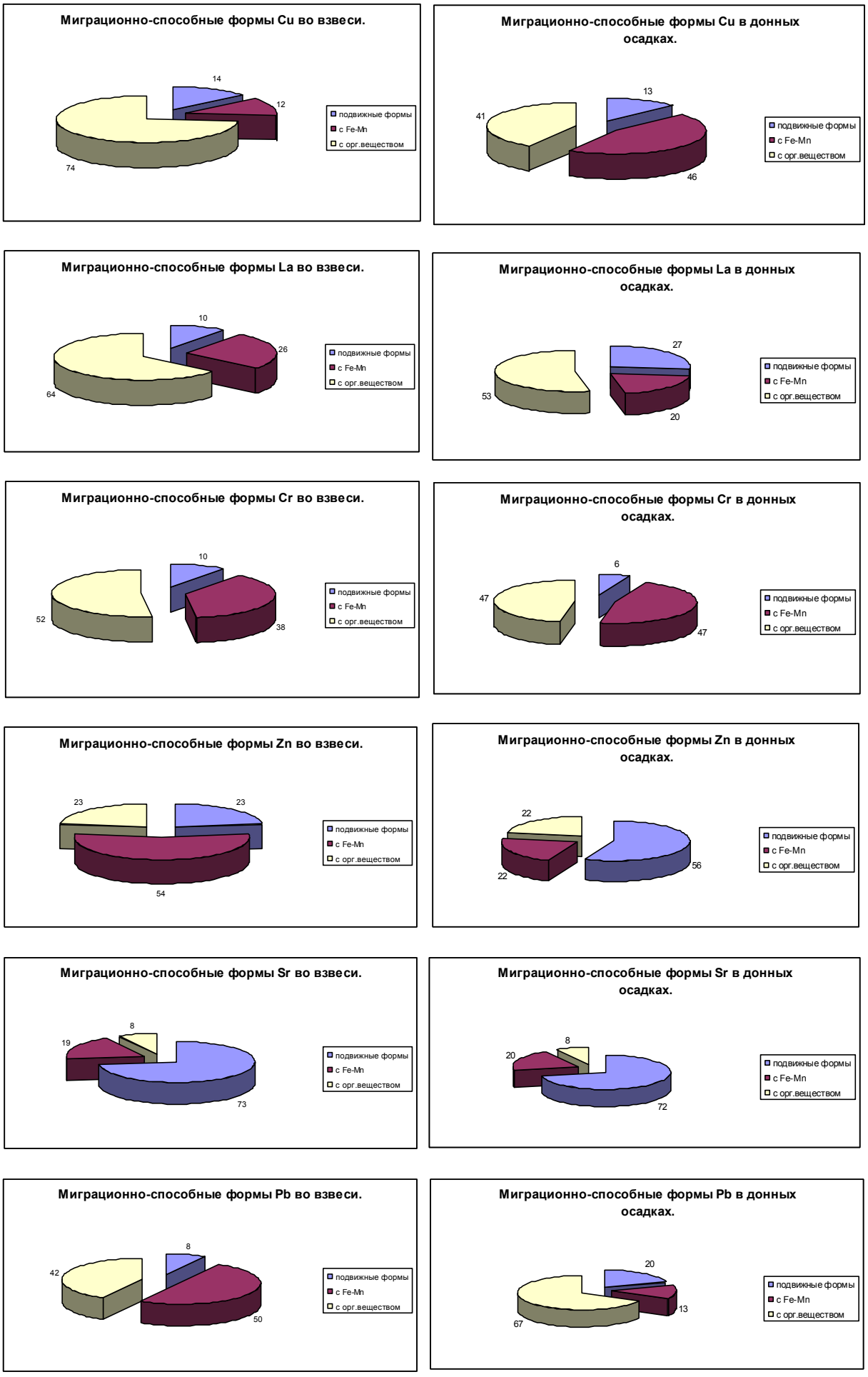



Рис. 1. Диаграммы содержания миграционно-способных форм в исследуемых объектах.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наибольшее извлечение миграционно-способных форм для донных отложений малого озера Ершевик (Владимирская обл.) получено для Mo, Cd, U, Co, Ni, Cu, Zn и достигает 70-86%. Донные отложения малых озер и водоемов первичной гидрографической сети характеризуются как более высокими валовыми содержаниями микроэлементов в донных осадках, так и более высокими содержаниями миграционно-способных форм большинства микроэлементов.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы о формах нахождения микроэлементов в твердой фазе донных осадков и взвеси.

1. В донных осадках главные миграционно-способные формы Cd, U, Zn, Sr, Mn (40-50% от суммы) представлены подвижными формами - обменными и связанными с карбонатами. Для Pb, Th, V, Cr, Ni, Cu, Co одинаковое значение имеют формы, связанные с гидроксидами железа и марганца и формы, связанные с органическим веществом. Причем доля форм Pb, V, Cr, Ni, Cu, Co связанных с органическим веществом возрастает в донных осадках и становится преобладающей. Миграционно-способные формы Ni, Mo, Cu и редкоземельных элементов в основном связаны с органическим веществом и составляют около 40-50% от суммы миграционных форм. Полученные закономерности в распределении форм нахождения микроэлементов в донных осадках малых водоемов первичной гидрографической сети (малые озера Владимирской области) и крупных водоемов стока (Иваньковское водохранилище) имеют большое сходство и, по-видимому, выявляют общие закономерности типичные для водоемов бореальной климатической зоны.

2. Сравнительный анализ миграционно-способных форм микроэлементов во взвешенном веществе и донных осадках створа Безбородово в Иваньковском водохранилище (рис.1 приложения 4) показывает, что со взвешенным веществом связано больше миграционно-способных форм Th, U, V, Cr, Ni, La, Ce. Для Cd, Cu, Zn, Sr доля миграционно-способных форм выше в донных осадках. Доля миграционно-способных форм большинства микроэлементов от их валовых содержаний во взвеси составляет в среднем 20-30%, возрастая до 40-60% для Mo, Pb, U, Co, Ni, La, Ce. Среди миграционно-способных форм во взвеси для Cu, Th (до 70% в общем балансе миграционных форм) и редкоземельных элементов (до 40%) преобладают формы, связанные с органическим веществом; для U, Cd, Sr преобладают подвижные формы (45, 48 и 70% соответственно); а для Zn формы, связанные с гидроксидами железа и марганца. В процессах миграции Pb, Ni, V, Cr в составе взвеси одинаковую роль играют ассоциации этих элементов, как с органическим веществом (около 20% от суммы миграционных форм), так и с гидроксидами железа и марганца (около 20%).

*Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-05-00542.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.T essier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Anal.Chem. 1979. – V. 51. №7. – P. 844-851.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS SPECIATION IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE TVER AND VLADIMIR REGIONS

**Grishantseva E.S., Shestakova T.V., Chervyakova S.P., Nikolaeva I.Yu.**
*Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Department of Geochemistry, Moscow, Russia, e-mail: SHES99@mail.ru*

ABSTRACT: The paper discusses the results of the determination of different trace elements speciation in bottom sediments and suspended matter of the waters of the Vladimir and Tver regions with the use of schema Tessier sequential extractions with the analysis of the elemental composition of the solid and liquid phases by means of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS).

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-269-272

# СИСТЕМА ИНКРЕМЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНМОЛИБДАТОВ

**Еремин О.В., Эпова Е.С.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия, E-mail:yeroleg@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: На основе данных стандартных энергий Гиббса образования из элементов уранмолибдатов щелочных металлов и ряда родственных классов соединений с использованием задач линейного программирования получена система оксидных инкрементов, которая использована в расчётах потенциалов минералов класса уранмолибдатов.

.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Уранмолибдаты представляют один из химических классов минералов урана. Зарегистрированные к настоящему времени минералы по данным [2, 6] приведены в (табл. 1).

Таблица 1. Минералы класса уранмолибдатов по данным [2, 6]

| Минерал (формула) |
|---|
| Делориит<br>$Cu_4UO_2Mo_2O_8(OH)_6$ |
| Иригинит<br>$UO_2Mo_2O_7 \cdot 3H_2O$ |
| Молибдат серебра-уранила<br>$Ag_{10}(UO_2)_8O_8Mo_5O_{20}$ |
| Молибдат цезия-уранила<br>$Cs_2(UO_2)_6(MoO_4)_7 \cdot 2H_2O$<br>$Cs_4(UO_2)_3O(MoO_4)_2MoO_5$ |
| Молибдат калия-уранила<br>$K_6(UO_2)_2O(MoO_4)_4$<br>$K_2UO_2(MoO_4)_2 \cdot H_2O$ |
| Молибдат натрия-уранила<br>$Na_6(UO_2)_2O(MoO_4)_4$ $Na_2UO_2(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$<br>$Na_2UO_2(MoO_4)_2$ |
| Молибдат уранила<br>$UO_2Mo_2O_7 \cdot 2H_2O$ |
| Молибдат натрия-таллия-уранила<br>$Na_3Tl_3UO_2(MoO_4)_4$ $Na_{12.9}Tl_{3.1}UO_2(MoO_4)_3 \cdot 6.1H_2O$ |
| Молибдат аммония-уранила<br>$(NH_4)_2(UO_2)_6O(MoO_4)_7 \cdot 2H_2O$ |
| Молибдат таллия-уранила<br>$Tl_2(UO_2)_2OMoO_5$ |
| Умохоит<br>$UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Баумоит<br>$BaU_3Mo_2O_{16} \cdot 6H_2O$ |
| Калкурмолит<br>$(Ca_{1-x}Na_x)_2(UO_2)_3(MoO_4)_2(OH)_{6-x} \cdot nH_2O$ |
| Коузинит<br>$MgU(IV)_2(MoO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ |
| Молуранит<br>$H_4U(IV)(UO_2)_3(MoO_4)_7 \cdot 18H_2O$ |
| Моурит<br>$UO_2Mo_5O_{16} \cdot 5H_2O$ |
| Седовит<br>$U(IV)(MoO_4)_2$ |
| Тенгчонгит<br>$Ca(UO_2)_6(MoO_4)_2O_5 \cdot 12H_2O$ |

Термодинамические характеристики для этих минералов отсутствуют. Получен ряд синтетических уранмолибдатов щелочных металлов, для которых проведен физико-химический анализ поведения в гетерогенных водных системах, рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования из элементов [3]. На основе этих данных и значений потенциалов Гиббса ряда веществ родственных классов в настоящей работе представлена система инкрементов для оценки термодинамических потенциалов уранмолибдатов.

## 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДА РАСЧЁТОВ

Для соединений с известными значениями стандартных энергий Гиббса, которые назовём калибровочными, запишем реакции их образования из составляющих оксидов:

$$\sum Ox = M, \quad (1)$$

где Ox – составные оксиды минерала (соединения) M.

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min Gx,\ Ax=b,\ x\geq 0, \quad (2)$$

где G – стандартные энергии Гиббса образования из элементов компонентов реакций (1), x – их мольные количества, A – стехиометрические матрицы; $Ax=b$, $x\geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения y* задач, двойственных к (2):

$$y^* = \max by,\ A'y \leq G, \quad (3)$$

где ′ – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений свободных энергий продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных оксидов [1]:

$$G(M) = \sum k(i)y^*(i), \quad (4)$$

где k(i) – стехиометрические коэффициенты соответствующих y*(i) - потенциалов оксидных инкрементов i.

Например, для множества Cs-U-Mo-O-H и реакции (1):

$Cs_2O + 3UO_3 + MoO_3 + 4H_2O = Cs_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$, получено разложение (4) в виде:

$G(Cs_2U_6Mo_7O_{40}\cdot 2H_2O)$=-13561.000 (кДж/моль)=-543.889k($Cs_2O$)-1215.286k($UO_3$)-694.553k($MoO_3$)-431.758k($H_2O$).

Исходные термодинамические данные, использованные в расчётах, приведены в (табл. 2).

Таблица 2. Значения стандартных энергий Гиббса образования из элементов -G (кДж/моль) соединений, использованные в расчётах по уравнениям (1-4), «» - повторении данных

| Соединение | -G, кДж/моль | Источник |
|---|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | 234.300 | [7] |
| $Na_2O$ | 375.480 | « » |
| $K_2O$ | 320.700 | « » |
| $Cs_2O$ | 308.160 | « » |
| MgO | 569.450 | « » |
| CaO | 604.048 | « » |
| BaO | 525.100 | « » |
| CuO | 129.500 | « » |
| $Ag_2O$ | 11.200 | « » |
| $Tl_2O$ | 147.300 | « » |
| $SO_3$ | 374.210 | « » |
| $P_2O_5$ | 1348.850 | « » |
| $H_2O$ | 231.181 | « » |
| $MoO_3$ | 668.021 | « » |
| $NH_4PUO_6\cdot 3H_2O$ | 3153.000 | [4] |
| $Na_2UMo_2O_{10}\cdot 4H_2O$ | 4169.000 | [3] |
| $K_2UMo_2O_{10}\cdot 3H_2O$ | 3989.000 | « » |
| $Cs_2U_6Mo_7O_{40}\cdot 2H_2O$ | 13561.000 | « » |
| $Mg(AsUO_6)_2\cdot 10H_2O$ | 6292.000 | [4] |
| $Ca(AsUO_6)_2\cdot 10H_2O$ | 6386.000 | « » |
| $Ba(AsUO_6)_2\cdot 7H_2O$ | 5699.000 | « » |
| $Cu(PUO_6)_2\cdot 8H_2O$ | 6132.000 | « » |
| $U(HPO_4)_2\cdot 4H_2O$ | 3067.749 | [7] |
| $Ag_2MoO_4$ | 748.000 | « » |
| $TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | 3049.900 | [5] |
| $UO_3$ | 1142.270 | [7] |
| $UO_2$ | 1031.700 | « » |

Для систем Me-B-O-H, где Me – катионы металлов и аммония, B – оксиды $MoO_3$, $P_2O_5$, $As_2O_5$, $SO_3$, получены линейные разложения (4), приведённые в (табл. 3).

Таблица 3. Значения оксидных инкрементов –y* (кДж/моль) для систем Me-U-B-O-H, где Me - катионы металлов и аммония и их оксиды (MeOx), B – оксиды $MoO_3$, $P_2O_5$, $As_2O_5$, $SO_3$, прочерк – отсутствие данных

| Оксиды (MeOx) | y*(MeOx) | y*(B) | y* ($H_2O$) | y*($UO_3$) | Калибровочное соединение |
|---|---|---|---|---|---|
| $(NH_4)_2O$ | 393.515 | 1568.277 | 297.222 | 1280.435 | $NH_4PUO_6\cdot 3H_2O$ |
| $Na_2O$ | 458.661 | 727.845 | 247.768 | 1263.574 | $Na_2UMo_2O_{10}\cdot 4H_2O$ |
| $K_2O$ | 421.940 | 731.982 | 274.667 | 1279.093 | $K_2UMo_2O_{10}\cdot 3H_2O$ |
| $Cs_2O$ | 543.889 | 694.553 | 431.758 | 1215.286 | $Cs_2U_6Mo_7O_{40}\cdot 2H_2O$ |
| MgO | 619.724 | 823.365 | 255.872 | 1142.591 | $Mg(AsUO_6)_2\cdot 10H_2O$ |
| CaO | 663.493 | 831.034 | 260.670 | 1142.383 | $Ca(AsUO_6)_2\cdot 10H_2O$ |
| BaO | 630.702 | 897.192 | 238.676 | 1250.185 | $Ba(AsUO_6)_2\cdot 7H_2O$ |
| CuO | 238.573 | 1499.603 | 239.035 | 1240.771 | $Cu(PUO_6)_2\cdot 8H_2O$ |
| $Ag_2O$ | 41.254 | 706.745 | - | - | $Ag_2MoO_4$ |
| $Tl_2O$ | 256.557 | 429.475 | 273.691 | - | $TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| $MoO_3$ | 693.356 | 693.356 | - | 1142.643 | $UO_2MoO_4$ |
| $UO_2$ | 1125.635 | 1467.919 | 250.179 | - | $U(IV)(HPO_4)_2\cdot 4H_2O$ |
| Среднее <y*> | - | 710.890($MoO_3$) | 276.954 | 1217.440 | - |

Используя значения инкрементов (таб. 3), были рассчитаны величины стандартных энергий Гиббса минералов класса ураномолибдатов, которые приведены в (табл. 4).

Таблица 4. Энергии Гиббса –G (кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (таб. 3), <y*> - средние значения инкрементов

| Минерал (формула) | -G, кДж/моль | Калибровочные соединения и использованные инкременты |
|---|---|---|
| Делориит $Cu_4UO_2Mo_2O_8(OH)_6$ | 4424.374 | y*(CuO)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Иригинит $UO_2Mo_2O_7\cdot 3H_2O$ | 3470.082 | <y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Молибдат серебра-уранила $Ag_{10}(UO_2)_8O_8Mo_5O_{20}$ | 13500.240 | y*($Ag_2O$)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> |

| | | |
|---|---|---|
| Молибдат цезия-уранила<br>$Cs_2(UO_2)_6(MoO_4)_7 \cdot 2H_2O$<br>$Cs_4(UO_2)_3O(MoO_4)_2MoO_5$ | 13561.000<br>6817.298 | $Cs_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$ |
| Молибдат калия-уранила<br>$K_6(UO_2)_2O(MoO_4)_4$<br>$K_2UO_2(MoO_4)_2 \cdot H_2O$ | 3164.998<br>3439.665 | $K_2UMo_2O_{10} \cdot 3H_2O$ |
| Молибдат натрия-уранила<br>$Na_6(UO_2)_2O(MoO_4)_4$<br>$Na_2UO_2(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$<br>$Na_2UO_2(MoO_4)_2$ | 6814.516<br>4169.000<br>3177.927 | $Na_2UMo_2O_{10} \cdot 4H_2O$ |
| Молибдат уранила<br>$UO_2Mo_2O_7 \cdot 2H_2O$ | 3193.128 | <y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Молибдат натрия-таллия-уранила<br>$Na_3Tl_3UO_2(MoO_4)_4$<br>$Na_{12.9}Tl_{3.1}UO_2(MoO_4)_3 \cdot 6.1H_2O$ | 5247.784<br>8314.528 | $Na_2UMo_2O_{10} \cdot 4H_2O$ + y*($Tl_2O$) |
| Молибдат аммония-уранила<br>$(NH_4)_2(UO_2)_6O(MoO_4)_7 \cdot 2H_2O$ | 13228.293 | y*($(NH_4)_2O$)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Молибдат таллия-уранила<br>$Tl_2(UO_2)_2OMoO_5$ | 3402.327 | y*($Tl_2O$)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> |
| Умохоит<br>$UO_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ | 2482.238 | <y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Баумоит<br>$BaU_3Mo_2O_{16} \cdot 6H_2O$ | 7366.526 | y*(BaO)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Калкурмолит<br>$Ca(UO_2)_3(MoO_4)_3(OH)_2 \cdot 11H_2O$ | 9771.931 | y*(CaO)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Коузинит<br>$MgU_2Mo_2O_{13} \cdot 6H_2O$ | 5954.498 | y*(MgO)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Молуранит<br>$H_4U(IV)(UO_2)_3(MoO_4)_7 \cdot 18H_2O$ | 14739.357 | y*($UO_2$)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Моурит<br>$UO_2Mo_5O_{16} \cdot 5H_2O$ | 6156.660 | <y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |
| Седовит<br>$U(IV)(MoO_4)_2$ | 2547.415 | y*($UO_2$)+<y*($MoO_3$)> |
| Тенгчонгит<br>$Ca(UO_2)_6(MoO_4)_2O_5 \cdot 12H2O$ | 12713.361 | y*(CaO)+<y*($UO_3$)> +<y*($MoO_3$)> +<y*($H_2O$)> |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле// Журнал неорганической химии. 2016. 61, 1053-1062.

2. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов// http://mincryst.iem.ac.ru/

3. Сулейманов Е.В., Голубев А.В., Медина Е.А., Алексеев Е.В., Чупрунов Е.В., Кривовичев С.В., Депмайер В., Амбрустер Т. Состав, строение, свойства и систематика ураномолибдатов щелочных металлов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. 2007. №1. – С. 100-113.

4. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Сулейманов Е.В., Пыхова Ю.П. Исследование гетерогенных равновесий в системах MII(AsUO6)2·nH2O - водный раствор (MII = Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+) // Радиохимия. 2009. 51, 388-395.

5. Gaboreau S., Viellard Ph. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. 68, 3307-3316.

6. IMA, 2017. The new IMA list of minerals – a work in progress. Updated: November 2017// http://nrmima.nrm.se

7. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. 11, suppl. 2.


## THE SYSTEM OF INCREMENTS FOR CALCULATION OF STANDART GIBBS ENERGIES OF URANOMOLIBDATE MINERALS


**Eremin O.V., Epova E.S.**

*Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail:yeroleg@yandex.ru*

ABSTRACT: Based on the standard Gibbs energies of formation from the elements of alkali metal uranomolybdates and a number of related classes of compounds using linear programming problems, a system of oxide increments was obtained, which was used in calculating the potentials of uranomolybdate minerals.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-273-275

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИИ ВОДНО-СОЛЕВЫХ ФЛЮИДОВ С УГЛЕКИСЛОТОЙ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

**Лаптев Ю.В.**
*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, laptev@igm.nsc.ru*

АННОТАЦИЯ: Впервые для водно-солевой системы состава 22 мас. % $Na_2SO_4$ – 2,2 мас. % NaCl в присутствии углекислоты и без нее экспериментально измерены изохорические зависимости в координатах T - P для интервалов температур 200-420°C и давлений 200-800 бар. Состав флюидов детально охарактеризован с позиций их подобия составам газово-жидких природных включений в условиях комнатной температуры. Для чисто водно-солевого флюида с удельной плотностью 0.8 г/см$^3$ температура гомогенизации равна 290 °C, давление 30 бар. В водно-углекислых флюидах ($X_{CO2}$ = 0.15-0.22) с валовой плотностью 0.7 г/см$^3$ объемная доля жидкой $CO_2$ изменяется в интервале 20-25 %. Углекисло-водные флюиды ($X_{CO2}$ = 0.38) при такой же валовой плотности 0.7 г/см$^3$ содержат 45 % $CO_2$. Для всех составов и валовых плотностей выбранного сульфатно-хлоридного флюида температура его гомогенизации оказалась недостижимой вплоть до температур 375-400 °C и давлений 600-800 бар.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Предпринятое нами экспериментальное изучение физико-химических свойств флюидов сульфатно-хлоридного типа с углекислотой связано с проблемами магматогенных процессов при формировании Cu-Mo-порфировых, Au-скарновых месторождений [1]. Ранее уже были рассмотрены первые полученные нами данные по изохорическим зависимостям в системе $H_2O$-$Na_2SO_4$-NaCl в том числе и с углекислотой [2, 3]. Цель настоящего экспериментального изучения – детализация влияния состава флюидов на их термобарические свойства как основы для интерпретации физико-химических параметров гидротермальных систем. С этих позиций автоклавная методика измерения и построения изохорических зависимостей при нагреве сульфатно-хлоридных растворов с углекислотой послужила подобием поведения флюидов по данным изучения чисто водно-солевых включений, а также водно-солевых включений с углекислотой на природных объектах. Был выбран в качестве базисного следующий водный состав флюида: 22 мас. % $Na_2SO_4$ – 2,2 мас. % NaCl при вариациях содержаний углекислоты от величины мольной 0.15 до 0.38.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Реализован простой вариант изохорических измерений, когда вместо манометра Бурдона к автоклаву (титановый сплав ВТ-8) через капиллярное соединение был подключен пьезоэлектрический датчик давления СДВ – И -100 МПа, изготовленный в Екатеринбурге на ЗАО «НКП ВИП». Дозированное количество углекислоты загружалось в форме «сухого льда» без контакта с водным раствором. Контроль загрузки углекислоты осуществлялся взвешиванием автоклава до и после опытов. При значительном изменении массового отношения раствор/газ их общее количество соответствовало примерно одинаковой «валовой» плотности d, г/см$^3$ (см. далее табл. 1). Нагрев автоклава в электрической печи проводился ступенчато с выдержкой при каждой температуре до достижения ее стабилизации (45-60 мин).

Таблица 1. Детализация исходных составов в опытах по построению термобарических зависимостей в системе с углекислотой в присутствии водно-солевой жидкой фазы состава 22 мас. % $Na_2SO_4$ + 2.2 мас. % NaCl

| Номер опыта | $X_{CO2}$ | $m_{CO2}$ | $V_{жидк.}$, % | $V_{CO2,жидк.}$,% | $V_{CO2,газ}$, % | d, г/см$^3$ | $K_{заполн.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | - | - | 81.00 | - | - | 0.98 | 0.81 |
| 2 | 0.15 | 9.8 | 47.23 | 20.1 | 32.8 | 0.76 | 0.67 |
| 3 | 0.22 | 16.2 | 35.55 | 24.8 | 39.2 | 0.67 | 0.60 |
| 4 | 0.38 | 34.6 | 26.66 | 45.2 | 27.6 | 0.70 | 0.72 |

## 3. ДЕТАЛИЗАЦИЯ СОСТАВОВ

Известные массовые и объемные количества компонентов раствора и углекислоты при объеме автоклава 21 $см^3$ позволили рассчитать мольную долю всех компонентов. В табл. 1 приведены данные для $CO_2$ в форме мольной доли $X_{CO2}$ и моляльности $m_{CO2}$.

Объемное содержание раствора (%) рассчитано через его массу (г) и плотность d = 1.21 $г/см^3$. Объемная доля углекислоты в форме жидкости $CO_{2,\ жидк.}$ и газа $CO_{2,газ}$ определена через величины их плотностей при 20 °C (0.77 и 0.12 $г/см^3$, соответственно) путем совместного решения уравнений материального и объемного баланса. В таблице 1 приведены также значения «валовой» плотности для флюида при его формальной гомогенизации (d, $г/см^3$) в объеме автоклава. Коэффициент $К_{заполн.}$ отвечает степени заполнения автоклава суммарным объемным двух жидкостей: водно-солевой раствор и жидкая $CO_2$.

Схематическая иллюстрация взаимоотношений компонентов исследуемой системы, отображенное в пространстве вакуоли (подобие газового-жидкого включения), приведено на рис. 1.

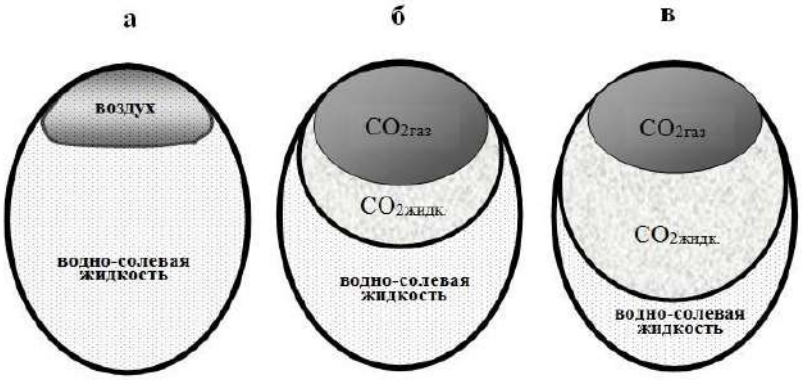



Рис. 1. Схематическое отображение фазового состава автоклавных опытов, которое отвечает подобию состава газово-жидких включений с водно-солевыми жидкостями в присутствии углекислоты по данным в табл. 1: оп. 1 – *а*; оп. 2 – *б*; оп. 4 –*в*

По данным из рисунка очевидно проведение опытов в условиях типичных соотношений жидких и газовых фаз на многих природных объектах, например, на Богунайском месторождении (Енисейский кряж, Россия) [4]. Опыт 1 – аналог существенно водных включений вторичного происхождения. Опыт 2 отвечает водно-углекислотному составу включений с примерно равными отношениями раствор/$CO_2$ и которые являются самыми типичными. Высокое содержание углекислоты в опыте 4 ($V_{CO2,жидкость}$ + $V_{CO2,газ}$), равное 67.8 %, также не является исключением. Характерно, что только чисто водно-солевой раствор с выбранной загрузкой отличается по «валовой» плотности и коэффициенту заполнения от этих величин для опытов с водно-газовыми компонентами (см. табл. 1). Для остальных случаев несмотря на разные соотношения раствор/газ плотность отвечает величинам около 0.7 $г/см^3$ при заполнении жидкими фазами с коэффициентом близким к 0.65.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ПОСТРОЕНИЮ ИЗОХОР

Данные опытов по измерению давления как функции температуры при постоянном объеме (изохоры) демонстрируются на рис. 2. Для сравнения на этот рисунок добавлены также наши результаты для чистой воды с коэффициентом заполнения 0.81 (одинаково с водно-солевым раствором – оп 1 в табл. 1). Очевидно, что по сравнению с водой точка гомогенизации солевого раствора смещается от 250 до 290 °C при давлениях 40 и 30 бар, соответственно. Из этого следует, что водные флюиды состава 22 мас. % $Na_2SO_4$ – 2,2% мас. % NaCl с удельной плотностью 0.98 $г/см^3$ и меньше могут существовать в гомогенном состоянии только выше установленного значения температуры гомогенизации (290 °C). Крутые P-T зависимости, отвечающие гомогенному состоянию водно-солевого флюида, могут приводить к резкому изменению давления в гидротермальной системе даже при небольшом градиенте температуры.

Кривые для водно-солевой системы с углекислотой имеют типичный вид для гетероген-

ных жидко/газовых равновесий (см. рис. 2). Для всех из них характерно не линейное возрастание давления при повышении температуры. При близких величинах валовых плотностей в объеме флюида и близкой суммарной доли жидких фаз (водная и жидкая $CO_2$ – см. табл. 1) повышение давления на каждой изохоре происходит исключительно за счет возрастания валовой мольной доли $X_{CO2}$. Таким образом имеются основания предположить, что при выбранном составе водно-солевой системы (22 мас. % $Na_2SO_4$ – 2,2% мас. % NaCl) с углекислотой и величинах массовой нагрузки на объем флюида (валовая плотность – около 0.7 г/см$^3$) температура гомогенизации не достигается вплоть до 375-400 °С и давлений до 600-800 бар.

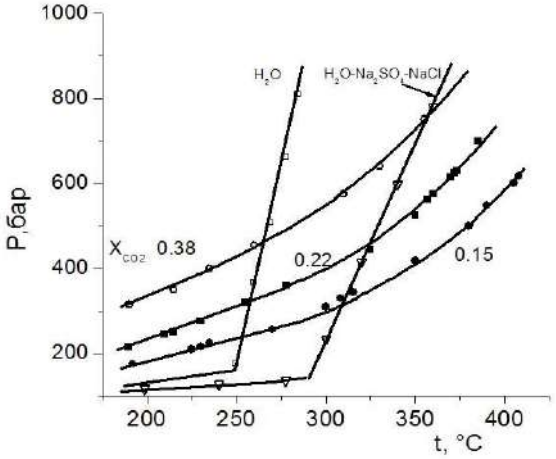



Рис. 2. Изохоры в координатах P-T для воды, водно-солевого и смешанного газосодержащего флюида состава 22 % мас $Na_2SO_4$ и 2,2 % мас NaCl при разной мольной доли $CO_2$ (указана цифрами).

## 5. ВЫВОДЫ

По результатам экспериментальных измерений установлено, что по сравнению с водой точка гомогенизации солевого раствора состава 22 мас. % $Na_2SO_4$ – 2,2 мас. % NaCl с удельной плотностью 0.98 г/см$^3$ смещается от 250 до 290 °С при давлениях 40 и 30 бар, соответственно. При температурах 325 – 400 °С и давлениях до 800 бар гомогенное состояние концентрированных сульфатно-хлоридных флюидов требует уменьшения величин их плотностей до 0.7 г/см$^3$.

Охарактеризованы приведенные к комнатной температуре взятые составы сульфатно-хлоридных водных растворов в присутствии углекислоты: а) водно-углекислый тип ($X_{CO2}$ = 0.15 – 0.22) с валовой плотностью 0.7 г/см$^3$, объемная доля жидкой $CO_2$ изменяется в интервале 20 – 25 %; б) углекисло-водный флюид ($X_{CO2}$ = 0.38), валовая плотность 0.7 г/см$^3$, содержит 45 % $CO_2$.

Для всех составов и валовых плотностей выбранного сульфатно-хлоридного флюида температура его гомогенизации оказалась недостижимой вплоть до температур 375-400 °С и давлений 600-800 бар.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геология и геофизика – Т. 52. – № 1. – 2011.

2. Лаптев Ю.В. Сульфатно-хлоридные высокотемпературные флюиды с участием золота и редких элементов (экспериментальные данные) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – №3. – Ч. 1. – 2014. – С. 86-88.

3. Лаптев Ю.В., Борисенко А.С., Прокопьев И.Р. Эксперименты с сульфатно-хлоридно-углекислыми флюидами в присутствии золота и сульфидов Fe, Mo. – В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – Москва: ГЕОХИ РАН, 2016. – С. 136-137.

4. Рябуха М.А., Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Сазонов А.М. PTX-параметры метаморфогенных и гидротермальных флюидов: изотопия и возраст формирования Богунайского золоторудного месторождения южной части Енисейского кряжа (Россия) // Геология и геофизика. – Т. 56. – № 6. – 2015. – С. 1153-1172.

## EXPERIMENTAL STUDY OF WATER-SALT FLUIDS AT HETEROGENEOUS PARAMETERS AND IN THE PRESENCE OF CARBON DIOXIDE

**Laptev Yu. V.**
*VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Pr-t Akademika Koptyuga, 3, Novosibirsk 630090, Russia, laptev@igm.nsc.ru*

ABSTRACT: For the first time for a water – salt system of 22 mass % $Na_2SO_4$ – 2.2 mass % NaCl in the presence of and without carbon dioxide, isochoric P-T dependences for temperature intervals of 200-420°C and pressures of 200-800 bar have been experimentally measured. The composition of fluids is described in detail in terms of their similarity to the composition of gas-liquid natural inclusions. For pure water-salt fluid with a specific density of 0.8 g/cm$^3$ homogenization temperature is 290 °C, pressure 30 bar. In water-carbon dioxide fluids ($X_{CO2}$ = 0.15-0.22) with a gross density of 0.7 g/cm3, the volume fraction of liquid $CO_2$ varies in the range of 20-25 %. Carbon dioxide-water fluids ($X_{CO2}$ = 0.38) at the same gross density 0.7 g/cm$^3$ contain 45% $CO_2$. The temperature of homogenization for all compositions and total densities of selected sulfate-chloride fluid in the presence of carbon dioxide has not been possible up to temperatures of 375-400 °C and pressure 600-800 bar.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-276-279

# АНАЛИЗ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НИЖНЕСРЕДНЕКЕМБРИЙСКОГО ВОДОНОСНОГО КОМПЛЕКСА НА ТАЛАКАНСКОМ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Лиманцева О.А.[1], Алексеева Н.В.[2], Платонова А.В.[2]**
[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия, E-mail: lliimaa@yahoo.com*
[2]*ФГБУ «Гидроспецгеология», Москва, Россия, E-mail: Natali_nv@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе приведены результаты термодинамического моделирования физико-химических условий формирования нижнесреднекембрийского водоносного комплекса на Талаканском нефтегазоконденсатном месторождении. Моделирование выполнено на программном комплексе HCh v4.6 (Ю.В. Шваров). Определены основные факторы метаморфизации подземных вод как в вертикальном разрезе, так и по латерали. Полученная термодинамическая модель может быть положена в основу прогноза гидрогеохимических условий подземных вод, а значения pH использованы в качестве индикатора изолированности и кавернозности водоносного комплекса.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей распространения нижнесреднекембрийского водоносного комплекса, его физико-географических и геолого-тектонических условий направлено на выявление причин и механизмов формирования неоднородности гидрогеологических условий. Последнее служит обоснованием прогноза изменений гидрогеологических условий Талаканского нефтегазоконденсатного месторождения в процессе его разработки.

## 2. ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В геологическом отношении, территория исследований приурочена к Непско-Ботуобинской гемиантеклизе в пределах Тэтэринской тектонической площади, расположенной в юго-западной части Сибирской платформы. По гидрогеологическому районированию, территория принадлежит юго-западной части Тунгусского артезианского бассейна, включающего водоносные комплексы четвертичных, меловых, юрских, триасовых, пермских, каменноугольных, девонских, силурийских, ордовикских, средне-верхнекембрийских, нижнекембрийских, протерозойских отложений и кристаллических пород нижнего протерозоя и архея. [3] Следует отметить, что в гидрогеологическом отношении бассейн изучен недостаточно. Наиболее водообильными в Тунгусском бассейне являются карбонатные породы нижнего палеозоя. Многочисленные соленые источники свидетельствуют о подтоке глубинных вод по разломам и трещиноватым зонам, пересекающим пласты соли нижнего кембрия. [2]

Нижне-среднекембрийский водоносный комплекс (охватывающий чарскую, ичерскую, метегерскую, верхоленскую свиты) приурочен к карбонатно-терригенной толще пород, представленных доломитами, мергелями, аргиллитами, местами загипсованными. Такой состав пород свидетельствует о повышенной солености вод бассейна осадконакопления, которая достигала гипсовую и частично галитовую стадии садки солей. [1]

В действительности, в кембрийскую эпоху на юго-западной части Сибирской платформы происходит формирование нижнекембрийского солеродного бассейна, в связи с чем, происходило захоронение высокоминерализованных маточных рассолов. Аналогичными условиями осадконакопления характеризуются средне- и верхнекембрийские отложения, которые в результате процессов испарительного концентрирования насыщались водами стадий садки доломита, участками гипса и изредка галита [5]. Доминирующую роль играют карбонатные отложения, образующие обширные карстовые массивы, являющиеся в настоящее время областями питания подземных вод, т.к. мезокайнозойские отложения в пределах изучаемой структуры имеют незначительную (ограниченную) мощность. Таким образом, геоструктурные условия формирования подземных вод напрямую отразились на разнообразии химического состава и степени минерализации подземных вод – от пресных (0.4 г/л) до рассолов (350 г/л) [3].

На исследуемой площади отложения кембрия имеют наибольшее распространение, а в южной части выходят на дневную поверхность в виде скал и останцов, тем самым определяя область питания водоносных комплексов, заключенных в них. Литологически, формация представлена известняками, доломитами, мер-

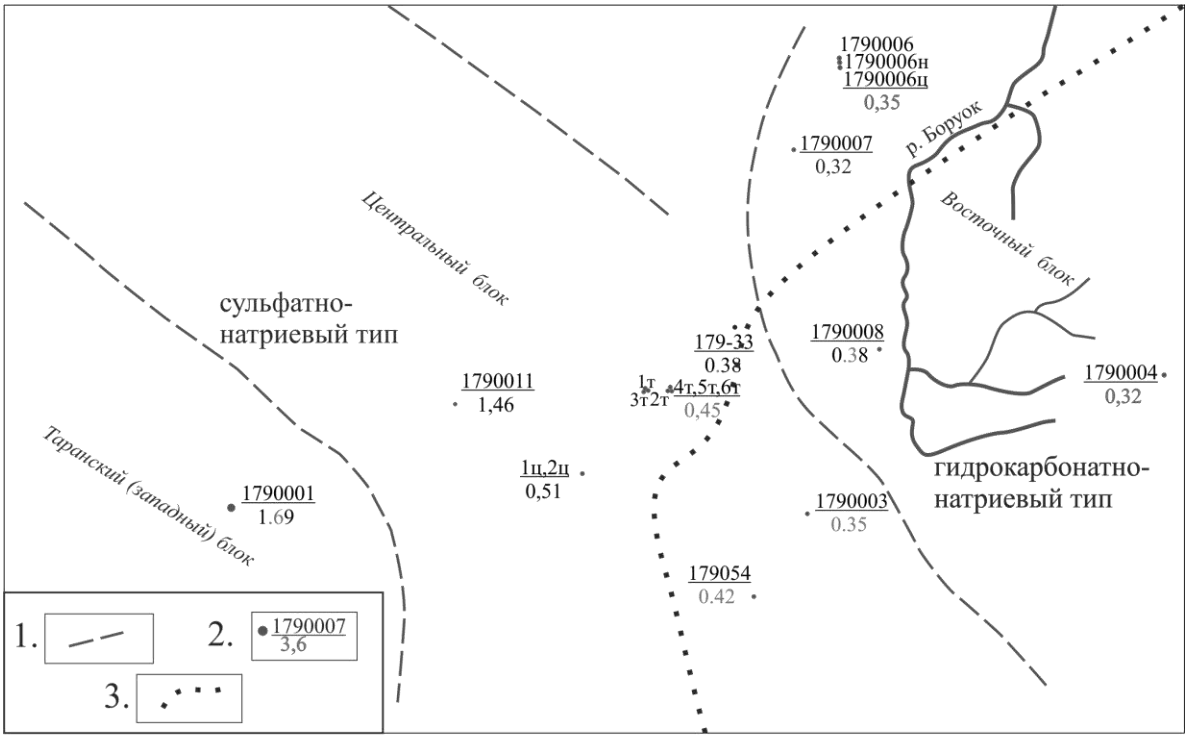
гелями, карбонатными брекчиями, песчаниками, алевролитами, аргиллитами.

По мерзлотно-гидрогеологическим условиям территория относится к зоне островного развития многолетнемерзлых пород (ММП). Мощность ММП изменяется от 25 м (скв.1790007) до 66 м. (скв. 1790006). Температура на глубинах 60-240 м составляет +1÷+3 ºС.

По разрезу на площади исследований выделяются следующие водоносные комплексы (ВК): четвертичных (1), нижнеюрских отложений (2), верхоленско-илгинской (3), ичеро-метегерской (4), чарской (5) и толбачано-олекминской (6) свит. Минерализация подземных вод по разрезу представлена в табл. 1 и рис. 1.

Таблица 1. Основные гидрохимические характеристики водоносных комплексов

| ВК | Гидрохимический тип воды | Минерализация, г/л | pH |
|---|---|---|---|
| 1 | гидрокарбонатные магниево-кальциевые и сульфатно-гидрокарбонатные магниево-кальциевые | 0.09-0.2 | 7-7.4 |
| 2 | сульфатно-гидрокарбонатные, магниево-кальциевые | 0.05-0.2 | 7.4-7.6 |
| 3 | сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые (скв.1790004) и хлоридно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые (скв.1790011) | 0.14-0.5 | 6.0-7.11 |
| 4 | Гидрокарбонатные магниево-кальциевые, хлоридно-гидрокарбонатные (скв.1790008), гидрокарбонатно-хлоридные (скв. 1790002) | 0.3-0.79 | 7.6-8.6 |
| 5 | гидрокарбонатные и хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-магниевые | 0.29-0.44 | 7.8-8.3 |
| | сульфатные магниево-кальциевые | 1.46-1.69 | 7.2-8.4 |
| | сульфатно-хлоридные | 5.2-9.2 | |
| 6 | Гидрокарбонатные магниево-кальциевые, хлоридно-гидрокарбонатные | 0.3-1.0 (1.3) | 7.5-8.7 |
| | Хлоридные натриевые, сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые | 1.1-24.6 | 7.8-8.4 |
| | | 28.8-45.8 | |




Условные обозначения:

1 - Тектонические нарушения, выявленные по фундаменту по сейсмическим данным; 2 - Гидрогеологические скважины. В числителе - номер скважины, в знаменателе - минерализация воды, г/л. 3 - Граница между гидрокарбонатно-натриевым и сульфатно-натриевым типом вод по В.А.Сулину.

Рис. 1. Карта-схема гидрохимического типа подземных вод (по В.А.Сулину) и минерализации нижнесреднекембрийского водоносного комплекса в пределах Талаканского нефтегазоконденсатного месторождения.

Основными факторами, под влиянием которых происходит формирование химического состава подземных вод в данных условиях являются: минерально-литологической состав водовмещающих пород; структурно-тектонические условия, обуславливающие структуру потока подземных вод; физико-химические условия, контролирующие виды и скорости взаимодействий в системе вода-порода-газы; наличие органического вещества. Наложенным фактором являются ландшафтно-климатические условия, обуславливающими водообмен и процессы карстообразования.

## 3. ОБОСНОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

По данным кернового опробования основными минералами водовмещающих пород являются кальцит, доломит, гипс, целестин, пирит, кремний. В целом, минеральный состав пород в модели был описан 27 минералами при 49 возможных индивидуальных фазах и 118 водных частицах.

Моделирование системы «вода-породы-газы атмосферы» состояло в итерационных расчетах матрицы с двумя изменяющимися параметрами по оси абсцисс (отношение реагирующих масс породы и воды Т/Ж) и ординат (парциальное давление углекислого газа и кислорода). В результате каждая ячейка содержала равновесный состав (минеральная ассоциация и частицы водной фазы) моделируемой системы при различном сочетании значений Т/Ж и парциальной летучести кислорода и углекислого газа ($lgPO_2$, $lgPCO_2$), охватывающих диапазон физико-химических условий от областей питания водоносного комплекса до его наиболее погруженных частей (рис. 2).

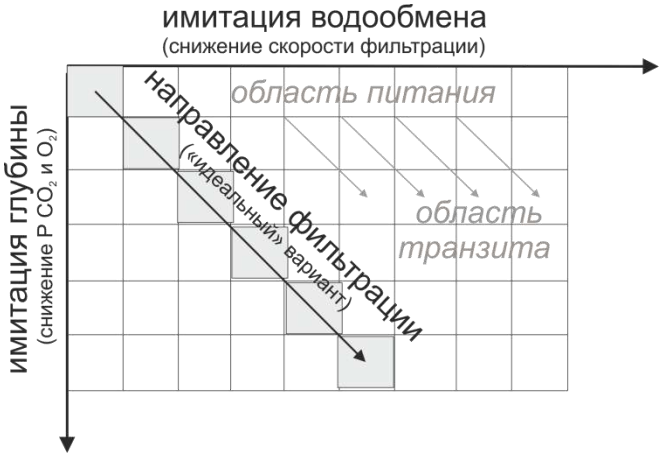



Рис. 2. Схема физико-химических расчетов.

Ранее были рассчитаны значения Eh воды для 12-ти скважин методом перебора вариантов $lgPCO_2$ до совпадения модельных значений pH с аналитическими [4]. Анализируемые воды по парам значений Eh-pH (-0.250-8.2; -0.178-7.2) попадают в область между грунтовыми водами и изолированными средами, что говорит об адекватности расчетов.

Моделирование проводилось на программном комплексе HCh (v 4.6), включающем термодинамическую базу физико-химических параметров веществ Uniterm, подпрограммы MAIN и GIBBS (Ю.В.Шваров, 1999) [6].

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Анализ термодинамической модели с диапазонами параметров: по температуре 10÷5 ºС, по парциальному давлению $CO_2$ $lgPCO_2$ от -2.5 до -4.5 и $O_2$ $lgPO_2$ от -50 до -80, по модельному параметру Т/Ж от 0.001 до 100 позволил установить следующие закономерности:

- pH растет при термодинамическом «закрытии» системы вода-породы-газы атмосферы относительно $CO_2$ и $O_2$ (рост щелочности на 2 ед.) и уменьшается (снижение щелочности на 0.5 ед.) при снижении водообмена (рост отношения Т/Ж). Дальнейший рост щелочности начинается при образовании гипса при Т/Ж>0.2-0.3 в зависимости от $PO_2$ и $PCO_2$;

- снижение температуры с 10 до 5ºС повышает относительные значения pH (на 0.02 ед.) при прочих равных условиях моделирования;

- количество пирита в породе в целом снижает pH. (Это было выявлено при вариации количества пирита в породе из-за отсутствия данных);

- минерализация в диапазоне аналитических значений (~300 ÷ ~1700 мг/дм$^3$) формируется при изменении Т/Ж на порядок (от 0.01 до 0.15)

- основными минералами, участвующими в процессах растворения-осаждения и тем самым формирующими гидрохимический облик подземных вод комплекса, являются: кальцит, доломит, гипс, гематит, каолинит, хлорит, мусковит, кварц, рутил и циркон.

На базе уточненной модели по составу водовмещающих пород определен диапазон летучести по кислороду и углекислому газу при 1 атм общего давления, создающий окислительно-восстановительный потенциал в диапазоне -0.178 ÷ -0.250 V, а именно: $lgPCO_2$ = -4.3 и $lgPO_2$ = -68 до $lgPCO_2$ = -4.7 и $lgPO_2$ = -72.

## 5. ВЫВОДЫ

Сформированная термодинамическая модель позволила определить условия формирования и трансформации нижнесреднеукембрийского водоносного комплекса, используемого в пределах нефтегазоконденсатного Талаканского месторождения для поддержания пластового давления (ППД) и других нужд водоснабжения при его разработке.

- pH растет с глубиной, при увеличении степени «закрытости» системы вода-породы-газы атмосферы, когда летучесть кислорода и углекислого газа уменьшается. Величина pH может быть использована в качестве индикатора изолированности ВК;
- Минерализация подземных вод растет по мере увеличения отношения Т/Ж, имитирующего относительную скорость водообмена, поэтому наличие зон дробления или кавернозности в разрезе приводит к снижению минерализации (уменьшение значений Т/Ж);
- Окислительно-восстановительные условия изучаемого водоносного комплекса свидетельствуют о достаточной его изолированности с одной стороны и определенной связи величины Eh от водообильности горизонта – при фиксированных P-T параметрах Eh растет с ростом отношения Т/Ж.

Таким образом, полученная термодинамическая модель, позволит осуществлять прогноз целевого использования подземных вод (ППД, ХПВ и др.) нижнесреднекембрийского водоносного комплекса на Талаканском нефтегазоконденсатном месторождении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Букаты М.В. Гидрогеологическое строение западной части Сибирской платформы // Геология и геофизика. №11. – Т.50. 2009. – С. 1201-1217.
2. Вожов В.И. Подземные воды Тунгусского бассейна. – М.: Недра, 1977. – 104 с.
3. Гидрогеология СССР. Том XX. Якутская АССР. Под ред. А.В. Сидоренко. Якутское геологическое управление. Институт мерзлотоведения СО АН СССР. – М.: Недра, 1970. – 384 с.
4. Лиманцева О.А., Лисенков А.Б. Алексеева Н.В. Термодинамическая оценка условий формирования подземных вод нижнесреднекембрийского водоносного комплекса Талаканского нефтегазового месторождения // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: сб.докл. III Всерос.научн.конф. с междунар. Участием (Апатиты, 4-8 окт. 2010. – Ч. 2. – С. 194-197.
5. Писарчик Я.К., Минаева М.А., Русецкая Г.А. Палеогеография Сибирской платформы в кембрии. – Л.: Недра, 1975. – 195 с.
6. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. №6. 1999. – С. 646-652.


## ANALYSIS OF GEOCHEMICAL FEATURES OF TALAKAN OIL-GAS COMPLEX WITH THE HELP OF THERMODYNAMIC SIMULATION THECNOLOGY


**Limanseva O.A.[1], Alekseeva N.V.[2], Platonova A.V.[2]**

*[1]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, E-mail: lliimaa@yahoo.com*

*[2] FGBI "Gidrospetsgeologiya», Moscow, Russia, E-mail: Natali_nv@mail.ru*



ABSTRACT: The results of thermodynamic simulation of Talakan oil-gas complex are presented. It is done using Yu. Shvarov's HCh v4.6 code. The main factors of groundwaters vertical and lateral metamotphism are determined. The model created may be used for prognosis of isolation and kavern formation of groundwaters using aqueous pH values.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-280-283

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ВОДА–ТВЕРДАЯ ФАЗА» ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ ВМЕЩАЮЩИХ МЕДНО-ПОРФИРОВОЕ ОРУДЕНЕНИЕ ПОРОД

**Яблонская Д.А., Лубкова Т.Н., Шестакова Т.В., Николаева И.Ю.**
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: daria.yablonskaya@gmail.com*

АННОТАЦИЯ: В статье приведены результаты экспериментального моделирования взаимодействия «вода-твердая фаза» для сульфидсодержащих вмещающих пород медно-порфировых объектов Баимской рудной зоны (Западная Чукотка). Полученные данные составляют основу прогноза возможности возникновения кислых высокометальных вод при формировании отвалов вмещающих пород в ходе промышленной отработки месторождений как на начальном этапе складирования, так и в долговременном периоде.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При выветривании сульфидсодержащих пород в зоне гипергенеза, за счет окисления железосодержащих сульфидных минералов, происходит образование агрессивных кислых вод с повышенной минерализацией и высокими содержаниями рудных и сопутствующих элементов [3]. Аналогичные процессы происходят при складировании в отвалы сульфидсодержащих геологических материалов (забалансовых руд и вмещающих пород) в результате их взаимодействия с атмосферными водами, приводя к формированию кислых высокометалльных дренажных стоков [6]. Инфильтрация и поступление таких вод в природные водотоки обуславливает изменение состава вод, снижение их качества и, в конечном итоге, деградацию компонентов природной среды.

В настоящее время прогноз состава потенциальных дренажных вод осуществляется на этапе разработки проекта освоения месторождения и базируется на результатах специальных геохимических тестов, суть которых заключается в: 1) расчетной оценке баланса потенциалов кислотообразования и нейтрализации; 2) лабораторном изучении процесса выветривания пород и формирования химического состава вод в ходе экспериментального моделирования взаимодействия «вода-твердая фаза» в статических и динамических условиях [5, 6].

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ

Экспериментальные работы по моделированию состава дренажных вод проводились для вмещающих пород медно-порфировых объектов Баимской рудной зоны (Западная Чукотка), расположенной в юго-восточной части Олойского металлогенического пояса. Территория сложена верхнеюрскими вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями, меднорудные объекты зоны локализованы в раннемеловых монцонитовых и диоритовых интрузивных комплексах, внедрение которых сопровождалось гидротермальными изменениями пород.

Порфировое Cu–Mo-оруденение пространственно связано с каливошпатовыми и кварц–серицитовыми зонами, включающими штокверки кварц-карбонатных жил и прожилков с борнитом, халькопиритом, молибденитом и пиритом, на отдельных участках развита зона вторичного сульфидного обогащения с борнитом и халькозином, второстепенные минералы представлены гематитом, сфалеритом, галенитом [2].

Повышенная сульфидность и объемы медно-порфирового оруденения определяют состав поверхностных вод территории. Дренирующие его водотоки характеризуются кислым (pH=3,5-4,5) сульфатным магниевым и кальциево-магниевым составом, средней – высокой минерализацией (0,5-2,2 г/л, максимально - 25 г/л). По соотношению комплекса металлов и величине pH эти воды являются кислыми высокометальными. Воды фоновых водотоков нейтральные (pH=6,4-7,3), сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые с малой минерализацией (0,06-0,12 г/л) [1].

Кислотопродуцирующая способность вмещающих пород Баимской рудной зоны на несколько порядков превосходит их возможности по нейтрализации образующейся кислоты; соответственно существует высокая вероятность формирования кислых дренажных вод при формировании отвалов в ходе разработки месторождений [4].

Основой для прогноза состава потенциальных дренажных вод являются результаты статических и динамических тестов, проводимых для образцов (керна) представительных типов

вмещающих пород. Статические тесты по выщелачиванию (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) моделируют процессы активизации окисления сульфидов вмещающих пород при взаимодействии с атмосферными осадками, и в первом приближении состав полученных фильтратов соответствует составу потенциальных дренажных вод на начальном этапе складирования вмещающих пород. [6].

Моделирование состава дренажных вод в долгосрочном периоде хранения геологических материалов в отвалах осуществляется при проведении динамических тестов, имитирующих процессы выветривания в лабораторных условиях (Humidity Cell Test). Основой является еженедельное взаимодействие образца с водой с контролем температуры и влажности на протяжении всего эксперимента, сбор и анализ еженедельных фильтратов [5].

Определение химического состава однократных разовых (водные вытяжки) и еженедельных фильтратов проводилось в лабораториях кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Основные характеристики фильтратов - pH и электропроводность - определялись методами потенциометрии (pH-метр «Эксперт-001», pH-тестер Hanna Insrtrument Checker-1) и кондуктометрии (кондуктометр портативный HM Digital COM80).

Определение макрокомпонентов в фильтратах производилось с использованием методов объемного титрования (гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты, ионы кальция, магния), атомно-абсорбционной спектрометрии (натрий, калий; спектрометр ContrAA 700, Analytik Jena, Германия, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова, аналитик ст.н.с. Пчелинцева Н.Ф.).

Для определения содержания микроэлементов порция разового или еженедельного фильтрата пропускалась через мембранный фильтр (диаметр пор 0,45 мкм, «Millipore», США) с последующей консервацией $HNO_3$ и анализировалась методом масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT2, Thermo Finnigan; аналитик н.с. Николаева И.Ю.). Калибровка осуществлялась по растворам мультиэлементного стандарта (набор ICP-MS-68A, High-Purity Standards, США). Правильность измерений контролировалась использованием внутреннего стандарта (Indium ICP StandardCertiPUR 1002 мг/л ± 0,4%, Merk, Германия). Относительное стандартное отклонение при определении большинства элементов не превышало 5%.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты оценки состава потенциальных дренажных вод (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии видимых признаков формирования кислотного дренажа.

На начальном этапе взаимодействия «вода-порода» как в статическом, так и в динамическом режиме значения pH фильтратов варьирует от 7,0 до 8,1, минерализация – 0,08-0,8 г/л. Основную роль в составе анионов играет сульфат-ион, его доля составляет от 59 до 93% (соответственно доля гидрокарбонат-иона не превышает 40%). Катионный состав фильтратов варьирует от магниево-кальциево-натриевого (гидролиз натрийсодержащих силикатов) до преимущественно магниево-кальциевого. По содержанию микроэлементов дренажные воды на этом этапе преимущественно низкометальные.

Исключением являются породы зоны пиритовой оторочки с повышенным содержанием сульфидов, водные вытяжки которых характеризуются низкими значениями pH (3,3-4,5), минерализацией 0,6-1,5 г/л, содержанием сульфат-иона в растворе на уровне 98-100 экв%.

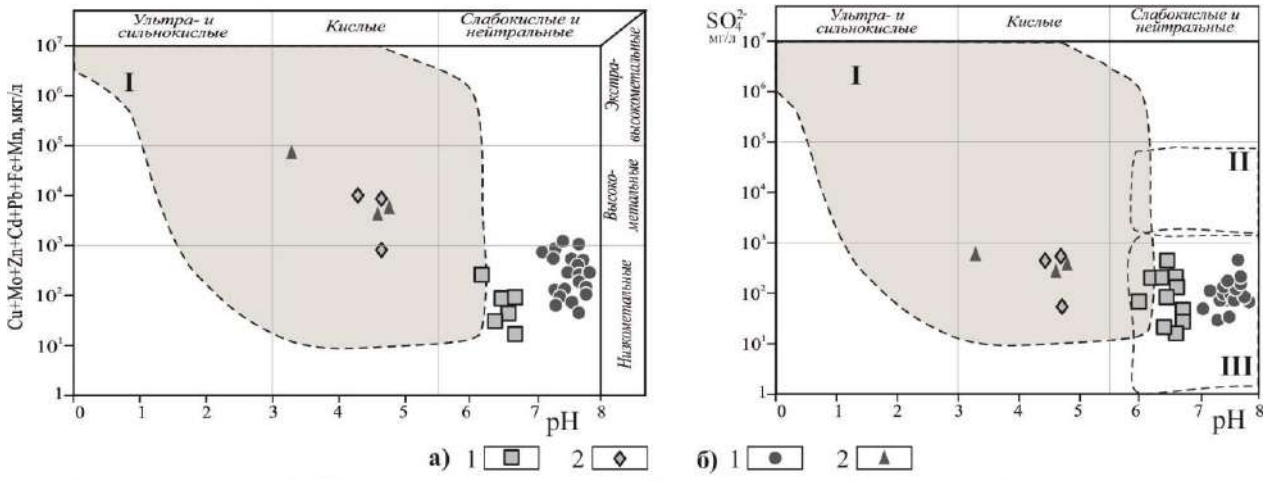
Экспериментальные данные свидетельствуют, что на начальном этапе формирования породных отвалов потенциальный состав дренажных вод будет аналогичен составу поверхностных вод водотоков территории (рис. 1).

Лабораторные исследования динамики состава потенциальных дренажных вод, проводимые для нескольких образцов пород Баимской рудной зоны, показывают, что и при достаточно долговременном взаимодействии пород с водой формирования кислых высокометалльных стоков не происходит – величина pH еженедельных фильтратов за весь период эксперимента (70 недель) остается в околонейтральном диапазоне. Основной вынос легкорастворимых солей происходит в первые 4-6 недель; анионный состав меняется с сульфатного на гидрокарбонатный за счет растворения сульфатных солей и выноса сульфат-иона на начальной стадии выветривания.

Содержания микроэлементов в еженедельных фильтратах также снижаются и с десятой недели эксперимента в целом достигают уровня содержаний в природных водах фоновых водотоков территории (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика состава поверхностных вод и водных фильтратов из пород в районе Находкинского рудного поля (за исключением пород зоны пиритовой оторочки)

| Элемент состава | Состав поверхностных вод [1] | | Потенциальный состав дренажных вод | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Фоновые | Около-рудные | Начальный этап | | Долговременное хранение | | |
| | | | Водная вытяжка | Неделя 1 - 5 | Неделя 10 | Неделя 30 | Неделя 55 |
| Макросостав, мг/л | | | | | | | |
| pH | 6,4 - 6,7 | 4,4 - 4,7 | 7,0 - 7,8 | 7,1 - 8,1 | 7,0 - 7,5 | 7,1 - 7,6 | 7,0 - 7,2 |
| $HCO_3^-$ | 22 - 72 | 3,7 - 6,1 | 4,7 - 42,9 | 21,3 - 47,3 | 18,5 - 30,6 | 19,5 - 32,5 | 17,6 - 26,9 |
| $Cl^-$ | 3,2 - 4,3 | 3,2 - 3,9 | 3,8 - 13,4 | - | - | - | - |
| $SO_4^{2-}$ | 17 - 77 | 55 - 559 | 32,2 - 438 | 26,2 - 513 | 5,9 - 59,9 | 10,7 - 45,6 | 8,7 - 58,0 |
| $Ca^{2+}$ | 8,2 - 25 | 14 - 93 | 3,4 - 113 | 9,1 - 181,2 | 4,6 - 29,6 | 4,0 - 13,4 | 8,0 - 15,3 |
| $Mg^{2+}$ | 1,1 - 9,2 | 5,8 - 96 | 0,2 - 27,3 | 1,2 - 38,6 | 2,0 - 5,0 | 0,6 - 7,8 | 0,4 - 10,1 |
| $Na^+$ | 1,7 - 2,2 | 2,1 - 16 | 2,9 - 27,8 | 1,0 - 63,7 | 0,5 - 0,9 | 0,4 - 1,0 | - |
| $K^+$ | 0,4 - 1,3 | 0,5 - 2,9 | 5,2 - 14,6 | 3,9 - 43,8 | 2,4 - 2,5 | 1,0 - 1,6 | - |
| M | 57 - 161 | 85 - 758 | 68 - 650 | 84 - 824 | 54 - 203 | 32 - 94 | 35 - 116 |
| Микроэлементы, мкг/л | | | | | | | |
| Cu | 3,3-11 | 360-3690 | 3-70 | 3-72 | 4,9-84 | 2,7-55 | 2,2-11 |
| Mo | 0,14-0,3 | 0,9-8,9 | 0,6-118 | 4-50 | 2,1-12,3 | 1,5-8,8 | 1,3-4,2 |
| Zn | 2,5-13 | 40-1020 | 2,3-283 | 1,5-6,2 | 1,7-0,3 | 1,8-8,3 | 2,1-7,3 |
| Pb | 0,1-0,8 | 2,8-20 | 0,3-5,0 | 0,3-7,9 | 0,5-8,6 | 0,3-4,7 | 0,1-1,2 |
| Cd | 0,01-0,03 | 0,7-2,9 | 0,04-1,7 | 0,05-0,5 | 0,03-0,2 | 0,02-0,1 | 0,05-0,1 |
| Fe | 9,0-20 | 131-2800 | 1,7-31 | 1,8-162 | 1,8-25 | 1,5-11 | 0,7-3,2 |
| Mn | 1,5-9,0 | 269-4210 | 30-1900 | 22-400 | 14-146 | 17-77 | 15-47 |
| Sr | 65-182 | 81-590 | 70-5260 | 390-5515 | 212-2360 | 151-991 | 75-202 |




*а) поверхностные воды [1]:*
*1 – водотоки вне влияния оруденения*
*2 – дренирующие Cu-Mo-порфировое оруденение*

*б) потенциальные дренажные воды на начальном этапе:*
*1 – для различных типов пород;*
*2 – для пород зоны пиритовой оторочки*

**I** – *кислые дренажные воды,* **II** – *высокоминерализованные воды,* **III** – *нейтральные дренажные воды (по [6]);*

Рис. 1. Типизация вод по соотношению содержания комплекса типоморфных элементов и сульфат-иона с водородным показателем.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального моделирования взаимодействия «вода-твердая фаза» при выветривании сульфидсодержащих пород Баимской рудной зоны получены прогнозные оценки состава дренажных вод. Установлено, что буферирующая емкость пород длительное время будет обеспечивать сохранение околонейтральных значений pH, что препятствует выносу большинства элементов. При этом складирование пород из зон пиритовых оторочек рудных тел может обуславливать формирование кислых высокометалльных дренажных вод уже в краткосрочном периоде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лубкова Т.Н. и др. Геохимические особенности состава поверхностных вод Находкинского медно-порфирового рудного поля, Чукотка // Вода: химия и экология. – 2013. № 12. – С. 29-34.

2. Марущенко Л.И. и др. Кварц-серицитовые метасоматиты и аргиллизиты Au-Mo-Cu-месторождения Песчанка (Чукотка), Россия // Геология рудных месторождений. 2015. № 3. – С. 213-225.

3. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. Москва, Изд-во Академии Наук СССР, 1951. – 334 с.

4. Acid rock drainage prediction for host rocks of porphyry copper deposits in the Baimka ore trend (static and kinetic tests) / Yablonskaya D., Lubkova T., Shestakova T. et al. // Proceedings of 17 international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. – "Alexander Malinov" Bulgaria, 2017. – Vol. 52 of Soils, Forest ecosystems. – P. 63-71.

5. ASTM D5744 – 13. Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell. Copyright by ASTM International, United States. – 2013. – 23 p.

6. Global Acid Rock Drainage (GARD) Guide. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulfidic Geologic Materials. 2014. November. Available:http://www.gardguide.com/images/5/5f/ TheGlobalAcidRockDrainageGuide.pdf.

## EXPERIMENTAL MODELING OF THE «WATER-SOLID PHASE» INTERACTION DURING THE WEATHERING OF THE HOST ROCKS OF PORPHYRY COPPER DEPOSITS

**Yablonskaya D.A., Lubkova T.N., Shestakova T.V., Nikolaeva I.Y.**
*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: daria.yablonskaya@gmail.com*

ABSTRACT: This study presents the results of experimental modeling of the "water-solid phase" interaction for sulfide-bearing host rocks of copper-porphyry deposits of the baimka ore trend (Western Chukotka). The obtained data are the basis for the forecast of the occurrence of acid rock drainage and metal leaching (ARD/ML) that develops during storage host rock at a dumps of mining, both at the initial stage of storage and in the long-term period.

# 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-284-287

## ИЗОТОПНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА ВОСТОЧНЫЙ (о. САХАЛИН)

**Ершов В.В.**
*Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: valery_ershov@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты исследований изотопного и химического состава вод грязевого вулкана Восточный (о. Сахалин). Установлено, что, несмотря на общность геологических обстановок, существуют различия гидрохимических показателей по сравнению с Южно-Сахалинским грязевым вулканом. Температура формирования вод исследуемого вулкана по гидрохимическому геотермометру Mg-Li составляет 40-60 °С. Термодинамические расчеты показывают, что воды вулкана Восточный перенасыщены по кальциту.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сахалин – единственный регион на Дальнем Востоке России, где известны наземные грязевые вулканы. Здесь традиционно выделяют четыре района проявления грязевого вулканизма: Дагинский грязевулканический участок на севере, группа Пугачевских грязевых вулканов и вулкан Восточный в центральной части, Южно-Сахалинский грязевой вулкан и Лесновский грязевой вулкан на юге острова. Наиболее крупным, активным и хорошо изученным является Южно-Сахалинский вулкан, регулярные обследования которого проводятся сотрудниками ИМГиГ ДВО РАН, начиная с 2004 г. В полевые сезоны 2015-2017 гг. на этом вулкане был проведен гидрогеохимический мониторинг [5]. Отметим, что подобный мониторинг на грязевом вулкане реализован впервые в мировой практике.

Химический состав вод грязевого вулкана Восточный, напротив, изучен очень слабо. Гидрохимические исследования проводились здесь только в 60-х гг. прошлого века [6]. Изотопные определения ($\delta^{18}O$ и $\delta D$) для вод этого вулкана отсутствуют вовсе. Цель данной работы – дать характеристику изотопного и химического состава вод грязевого вулкана Восточный, а также провести сравнительный анализ с Южно-Сахалинским грязевым вулканом.

### 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Грязевой вулкан Восточный расположен примерно в 2,5 км юго-западнее пос. Восточный Макаровского района – на небольшой возвышенности. Здесь расположены несколько участков, лишенных растительного покрова, на которых в небольшом количестве регулярно выделяются газ, жидкая грязь и вода (рис. 1). Согласно литературным данным в составе свободных газов рассматриваемого вулкана преобладает $CH_4$ – более 60 об. %, содержание $CO_2$ – около 25 об. % [6]. Для сопочных вод в литературе имеются результаты химического анализа только для одной пробы [6]. По этим данным воды гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, минерализация – немногим менее 11 г/л.

Считается, что большинство грязевых вулканов о. Сахалин находятся в схожих геологических условиях [4]. Особенно это касается Южно-Сахалинского вулкана, группы Пугачевских вулканов и вулкана Восточный. В частности, они все приурочены к региональному субмеридиональному взбросо-надвигу (Центрально-Сахалинскому разлому). Размещаются все эти вулканы в поле одной и той же верхнемеловой алевролито-аргиллитовой высокопластичной формации (быковская свита), питающей вулканы. Однако в отличие от других вулканов на вулкане Восточный нет грязевых полей, регулярно образующихся после извержений. Данные об извержениях в современное время (как минимум, за последнее столетие) здесь отсутствуют.

В августе 2017 гг. были отобраны три пробы водогрязевой смеси, изливающейся из грифонов грязевого вулкана Восточный. Водные пробы последовательно очищались от грязевой взвеси с помощью центрифугирования и мембранных (0.45 мкм) фильтров. Анализ химического состава сопочных вод проводился в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН. Содержание $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$ определялось методом ионной хроматографии. Концентрация $HCO_3^-$ определялась титриметрическим методом с визуальной индикацией конечной точки титрования. Концентрация $CO_3^{2-}$ определялась в основном рас-

четным методом в предположении равновесия всех ионов в растворе из уравнения второй ступени диссоциации угольной кислоты. Коэффициенты активности ионов определялись по формуле Дэвиса. Содержание общего азота, неорганического и органического углерода определялось методом термокаталитического окисления на анализаторе TOC-L (Shimadzu, Япония). Измерения массовой концентрации бора проводились фотометрическим методом с азометином-Аш. Изотопные определения ($\delta^{18}O$ и $\delta D$) были выполнены в Ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ.

Рис. 1. Один из действующих грифонов на грязевом вулкане Восточный (29 августа 2017 г.)

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате химико-аналитических исследований установлено, что изливающиеся воды вулкана Восточный являются слабощелочными (pH от 7.8 до 8.2). Минерализация составляет 9-12 г/л. Это примерно вдвое меньше, чем минерализация вод Южно-Сахалинского вулкана. Тип вод у обоих сравниваемых вулканов одинаковый – гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый. Но доля $Na^+$ в составе катионов будет выше для вод вулкана Восточный (рис. 2). Отметим, что при этом сравнении целесообразно разделить воды Южно-Сахалинского вулкана на две группы – активные и пассивные грифоны. В работе [5] показано, что для активных грифонов характерны повышенные содержания $Na^+$, $Mg^{2+}$ и $HCO_3^-$ (при одинаковом содержании $Cl^-$). Среди анионов в водах вулкана Восточный доля $HCO_3^-$ выше, чем в водах Южно-Сахалинского вулкана.

Гидрохимический геотермометр Mg-Li считается наиболее подходящим для использования в отношении грязевых вулканов [3]. Температуры формирования сопочных вод вулкана Восточный, вычисленные с помощью этого геотермометра, составляют 40-60 °C. Это соответствует глубине залегания питающих водоносных горизонтов 1.5-2 км [1]. Аналогичные температурные оценки для вод Южно-Сахалинского вулкана заметно выше и составляют 100-110 °C (опробование 2015 г.). Однако следует помнить, что при подъеме подземных вод на земную поверхность происходит переуравновешивание минеральных компонентов водного раствора в соответствии с изменяющимся в процессе подъема температурным условиями. Следовательно, чем медленнее происходит разгрузка сопочных вод, тем сильнее геотермометр занижает оценки температуры питающего резервуара. Активность грифонов вулкана Восточный значительно ниже, чем Южно-Сахалинского вулкана. Наблюдаемые низкие дебиты грифонов вулкана Восточный позволяют предположить, что пластовые температуры должны быть выше, т.е. источник водного питания вулкана находится на глубине гораздо большей, чем 2 км. И в этом отношении различия между сравниваемыми вулканами могут быть уже не столь существенными.

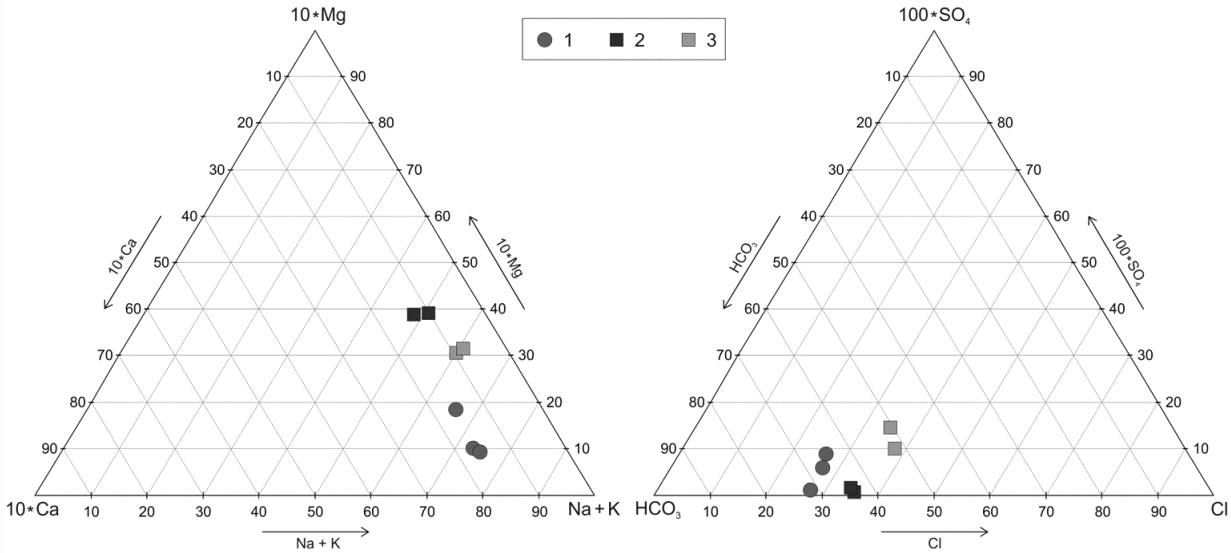



Рис. 2. Треугольники Ферре для химического состава вод грязевых вулканов о. Сахалин: вулкан Восточный (1); Южно-Сахалинский вулкан, опробование 2015 г. – активный (2) и пассивный (3) грифоны

Впервые определен изотопный состав вод вулкана Восточный. Значения показателей $\delta^{18}O$ и $\delta^{2}H$ лежат в интервале (+1.0; +6.4) ‰ и (–34; –23) ‰ SMOW соответственно. Эти значения сильно удалены от линии метеорных вод Крейга и позволяют охарактеризовать исследуемые воды как седиментогенные (погребенные в глубоких слоях осадочных пород). При этом проба с меньшей минерализацией имеет более легкий изотопный состав. Это говорит о возможном подмешивании метеорных вод к сопочным водам в некоторых грифонах. Отметим, что в целом изотопные показатели для вод Южно-Сахалинского вулкана имеют близкие значения.

Отношение Cl/Br для вод вулкана Восточный составляет от 900 до 1400. Это свидетельствует не в пользу вывода о высокой метаморфизации исследуемых вод и их приуроченности к хорошо закрытым структурам (зонам замедленного водообмена). Однако следует учитывать, что при использовании метода ионной хроматографии, скорее всего, происходит некоторое занижение концентрации $Br^-$. Хроматографические пики для $Cl^-$ и $Br^-$ могут накладываться друг на друга и при большой разнице в концентрациях этих анионов происходит занижение результата по аниону, содержащемуся в меньшем количестве [2]. Отношение Cl/Br может достигать 1000 и более в случае выщелачивания соленосных отложений. В нашем случае это маловероятно хотя бы в силу относительно небольшой минерализации сопочных вод. К снижению коэффициента Cl/Br часто приводит поступление в подземные воды биогенного брома (из органического вещества). Здесь можно заметить, что содержание органического углерода в водах вулкана Восточный близко к нулю. Содержание общего азота – еще одного биогенного элемента, образующегося при разложении органики – также невелико и составляет 3-6 мг/л. В целях сравнения укажем, что в водах Южно-Сахалинского вулкана примерно такие же содержания органического углерода и общего азота.

Концентрация бора в водах вулкана Восточный составляет 280-360 мг/л. Такие высокие концентрации характерны для грязевых вулканов вообще, и для Южно-Сахалинского вулкана в частности. Так, например, при опробовании последнего в 2015 г. содержание бора в сопочных водах составило 210-250 мг/л.

Рассчитан индекс насыщения SI (Saturation Index) по кальциту для вод вулкана Восточный. Значения SI составляют 1.4-1.6. Следовательно, исследуемые воды сильно перенасыщены по кальциту, что обусловливает осаждение этого минерала из водного раствора. Отметим, что для вод Южно-Сахалинского вулкана также характерна сильная перенасыщенность по кальциту. Эту общую для сахалинских грязевых вулканов особенность можно объяснить наличием достаточно большого количества $CO_2$ в грязевулканических газах. Углекислый газ, растворяясь при высоком пластовом давлении в сопочных водах, способствует росту концентрации $HCO_3^-$, а также повышению концентрации $Ca^{2+}$ – за счет более интенсивного гидролиза алюмосиликатов. При подъеме сопочных вод происходит декомпрессия и выделению части растворенного $CO_2$ в свободную фазу. Это при-

водит к смещению химических растворений в водном растворе и частичному выпадению кальцита в осадок.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопный и химический состав водных проб, отобранных из грифонов грязевого вулкана Восточный, позволяет говорить о проникновении сопочных вод с больших глубин и о сравнительно небольшом влиянии на них вод зоны свободного водообмена. Исследованные воды относятся к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу. Несмотря на общность геологических обстановок, для вулкана Восточный существуют определенные различия гидрохимических показателей по сравнению с Южно-Сахалинским грязевым вулканом. Воды вулкана Восточный более щелочные, имеют меньшую минерализацию, выше доля $Na^+$ и $HCO_3^-$ в составе катионов и анионов соответственно. На основе расчетов по гидрохимическому геотермометру Mg-Li можно предположить, что источник водного питания вулкана Восточный залегает на глубине не менее 2 км. Термодинамические расчеты показывают, что сопочные воды сильно перенасыщены по кальциту. Это позволяет говорить о том, что в верхней части канала вулкана непрерывно протекают процессы формирования вторичного (аутигенного) кальцита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Веселов О.В., Волгин П.Ф., Лютая Л.М. Строение осадочного чехла Пугачевского грязевулканического района (о. Сахалин) по данным геофизического моделирования // Тихоокеанская геология. – 2012. – № 6. – С. 4-15.

2. Ершов В.В. К вопросу об изменчивости химического состава сопочных вод (на примере Южно-Сахалинского грязевого вулкана) // Тихоокеанская геология. – 2017. – № 1. – С. 80-88.

3. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. и др. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. – 2015. – № 1. – С. 3-29.

4. Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // Тихоокеанская геология. – 1989. – № 3. – С. 42-49.

5. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477, № 5.– С. 586-589.

6. Сирык И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. – М.: Наука, 1968. – 248 с.


## ISOTOPIC AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE WATERS FROM VOLCANO VOSTOCHNYY (SAKHALIN ISLAND)


**Ershov V.V.**

*Institute of Marine Geology and Geophysics FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: valery_ershov@mail.ru*



ABSTRACT: In the paper we are considering the results of studies isotopic and chemical composition of the waters from volcano Vostochnyy (Sakhalin Island). There are differences in hydrochemical parameters compared to the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano despite the common geological situation. The temperature of formation of the water of the investigated volcano according to the hydrochemical Mg-Li geothermometer is 40-60 °C. Thermodynamic calculations show that the waters of the volcano Vostochnyy are supersaturated to calcite.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-288-291

# УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ГРУЗИИ ПО ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ ($\delta^{18}o$, $\delta d$, $\delta^{13}c_{co2}$, $\delta^{13}c_{ch4}$, $\delta^{15}n$)

**Киквадзе О.Е.[1], Лаврушин В.Ю.[1], Айдаркожина А.[1], Меликадзе Г.[2]**
[1]*Геологический институт РАН, Москва, Россия, E-mail:bolik2000@mail.ru, v_lavrushin@ginras.ru*
[2]*Институт геофизики им. М. Нодия, Тбилиси, Грузия*

АННОТАЦИЯ: Исследован химический и изотопный составы минеральных вод Грузии. Значения $\delta^{18}O$ и $\delta D$ в них изменяются от +0,7 до +10,0‰ и от -37 до -13‰ (соответственно). Значения $\delta^{13}C_{CO2}$ и $\delta^{13}C_{CH4}$ в изученных водопроявлениях варьируют от -37,8 до +8,4‰ и от -63,1 до -34,5‰, соответственно. В газах минеральных вод Грузии впервые определены изотопные характеристики азота. Значения $\delta^{15}N$ варьируют от -4,0 - +2,4‰. Большое число проб характеризуется значениями $\delta^{15}N$, близкими к атмосферному воздуху ($\delta^{15}N$~0‰). Оценки температур формирования вод показали, что солевой комплекс минеральных вод формируется на глубинах, превышающих 1,5 км.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

На территории Грузии существует более тысячи как естественных выходов минеральных вод, так и вскрытых скважинами. Водопроявления охватывают пять основных структурных единиц, принимающих участие в геологическом строении Грузии – доюрские интенсивно складчатые глубокометаморфизованные образования зоны Главного Кавказского хребта, сложноскладчатую систему его Южного склона, платформенные и полуплатформенные образования Грузинской глыбы с доюрскими выступами фундамента, умеренно-складчатую Аджаро-Триалетскую складчатую систему и Артвино-Болнийскую глыбу [5]. Геологические и гидрохимические особенности региона отражаются в пестром химическом составе подземных вод. Условно, по особенностям геохимических характеристик вод и преобладанию природных газов ранее выявлена зональность распространения вод по составу выделяемых газов [1]. В северной и южных частях региона, приуроченных к складчатым сооружениям Большого и Малого Кавказа преобладают углекислые воды. В центральной части Грузии в газовом составе компоненты $CO_2$, $N_2$, $CH_4$ образуют всевозможные комбинации. Такая пестрота является отражением блокового строения региона и относительно спокойной тектоники мезо-кайнозойского осадочного чехла. В Кахетии, восточной части Грузии преобладают воды, в газах которых метан достигает 98% об. Наряду с метановыми водами, также встречаются и азотные.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В основу работы положены материалы опробования минеральных вод, проведенного в августе 2017 года (72 пункта). Концентрации главных компонентов ($CH_4$, $CO_2$, $N_2$, $O_2$, $H_2$) определялись в лаборатории тепломассопереноса ГИН РАН. Значения $\delta^{13}C(CO_2, CH_4)$ определялись в Лаборатории геохронологии и стабильных изотопов ГИН РАН, а также изотопный состав водорода и кислорода выполнялся в ГИН РАН (г. Москва) на масс-спектрометре DELTAplus фирмы ThennoQuest (Finnigan). Значения $\delta D$ и $\delta^{18}O$ приведены в ‰ относительно SMOW.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

По величине минерализации большинство исследованных вод слабо- и среднеминерализованные. Минерализация варьирует от 0,26 до 52,23г/л, в среднем по опробованным водам минерализация составляет 7,8 г/л (рис.1). Наиболее минерализованные воды отмечаются в восточной части Грузии в Кахетии.

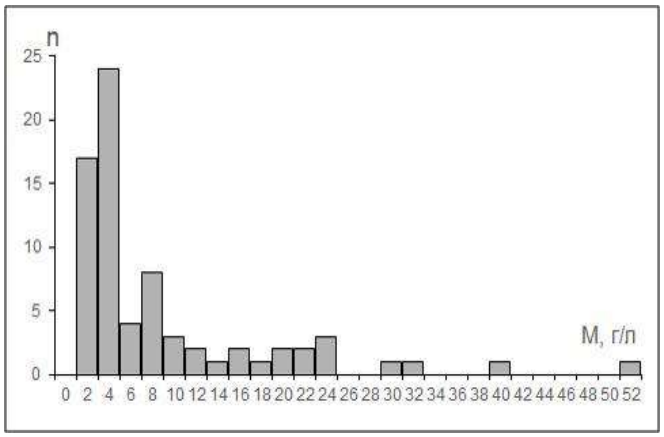



Рис. 1. Гистограмма распределения величин минерализации вод (М) Грузии.

Воды характеризуются большим разнообразием типов солевого состава (рис. 2). Большая часть изученных вод имеют гидрокарбонатно-натрий-кальциевый тип с ростом минерализации тип меняется на хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый. Такая тенденция отражает увеличение роли осадочных комплек-

сов юрско-мелового возраста в формировании ионно-солевого состава вод.

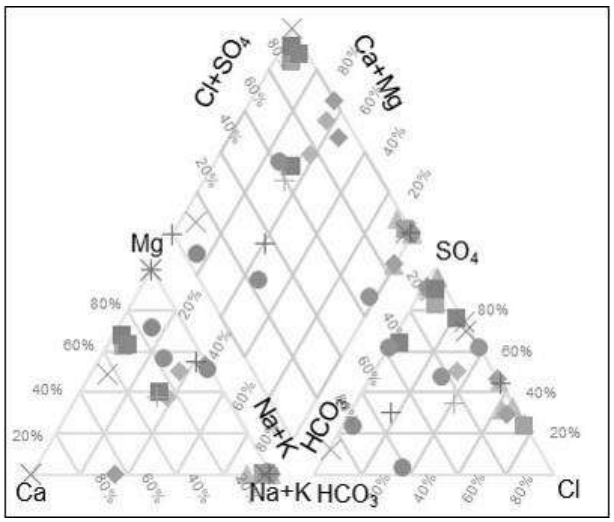



Рис. 2. Диаграмма распределения анионного и катионного составов (мг-экв%) минеральных вод Грузии.

Углекислые воды преимущественно холодные ($t_в$=5-16°C) с бурным газоотделением. Высокие концентрации углекислоты указывают на генетическую связь магматических и метаморфических процессов с присутствием $CO_2$. Термальные воды до 98°C проявлены в меньшей степени и характеризуются метаново-азотным и азотным составами газов. В восточной и западной частях Грузии воды преимущественно метановые гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, величина минерализации достигает 52,2 г/л. Температура вод на поверхности варьирует от 16,2 до 51,2°C.

Для региона оценены температуры формирования солевого состава вод с помощью $SiO_2$ гидрохимического геотермометра [6]. Они варьируют от 42 до 154°C. Высокие концентрации кремния, бора, железа, щелочных и щелочноземельных металлов, также указывают на взаимодействие вод с породами при повышенных температурах и подтверждают предположение об активности процессов, проходящих в системе «вода-порода». Формирование солевого комплекса минеральных вод происходит на глубинах, превышающих 1,5 км.

Значения $\delta^{18}O_{H2O}$ меняются от -14,9 до + 9,4 ‰, а δD от -110,3 до -20,0‰. Как видно из ри-сунка 3, почти все исследованные водопроявления, несмотря на региональные различия в химическом составе вод, образуют единый тренд значений $\delta^{18}O$ и δD, совпадающий с линией атмосферных осадков (Крейга). Однако намечаются некоторые различия в изотопном составе между группами различного генезиса.

Углекислые низко- и среднеминерализованные воды Южного склона Большого Кавказа характеризуются средним значением $\delta^{18}O_{H2O}$ = -11,6‰, углекислые средне-минерализованные воды Аджаро-Триалетской складчатой зоны - -11,9‰.

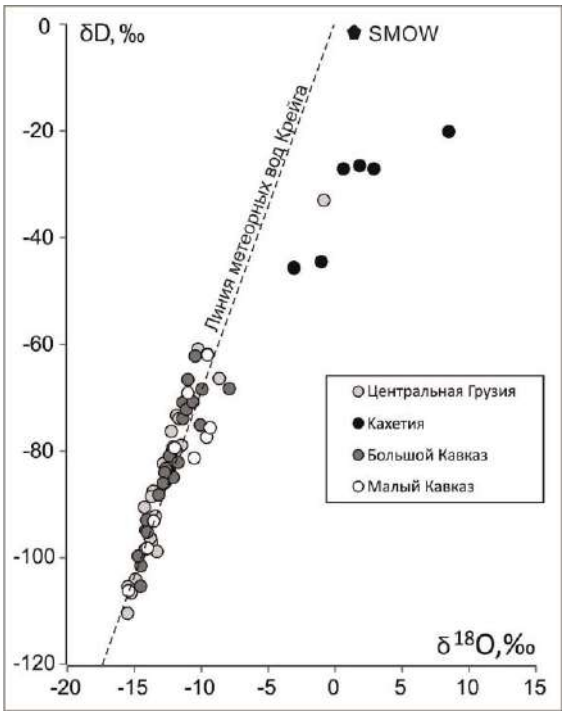



Рис. 3. Соотношения величин $\delta^{18}O$ и δD в минеральных водах Грузии.

Термальные низкоминерализованные воды Грузинской глыбы – -9,0‰. Отклонения значений от линии метеорных вод $\delta^{18}O_{H2O}$ до +10,2‰ обнаружены в пробах метановых вод и вод грязевых вулканов Кахетии, которые по химическим параметрам содержат примесь и вод, имеющих конденсационное происхождение. Отмечается положительная корреляция $\delta^{18}O_{H2O}$ с ростом общей минерализации (рис. 4). Что указывает на влияние на значения $\delta^{18}O$ процессов смешения с седиментационными водами.

Значения $\delta^{13}C_{CO2}$ в изученных водопроявлениях варьируют от -37,8 до +8,4‰. Самые легкие значения изотопного состава углекислоты -37,8, -25,5, -23,5‰ характерны для азотных и азотно-метановых газов и указывают на присутствие в газах углекислоты, образующейся при окислении органики.

Изотопные исследования углерода углекислоты в сопоставлении с геологическими условиями формирования вод позволяют выделить в глубинной (вулканической) углекислоте мантийную составляющую с $\delta^{13}C_{CO2}$ = -8 - -3‰ и метаморфическую составляющую с $\delta^{13}C_{CO2}$ = 0±2‰.

На Большом Кавказе углекислота с мантийными значениями $\delta^{13}C$ отмечена в зоне региональных разломов и районах вулканических областей. Это подтверждается полученными ранее изотопно-гелиевыми критериями оценки мантийной составляющей в природных флюидах. Особенно она заметна в центральном сегменте Большого Кавказа вблизи новейших вулканических центров Казбека и Эльбруса, где максимальные значения $^3He/^4He$ приближаются к уровню, свойственному MORB, достигая $0,84 \times 10^{-6}$ [3].

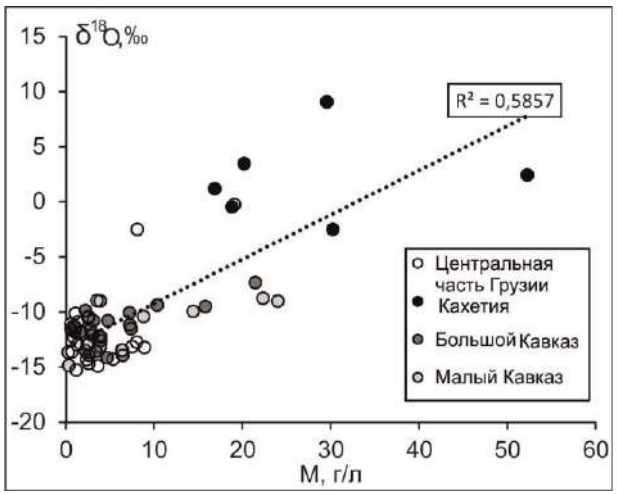



Рис. 4. Соотношение величин $\delta^{18}O_{H2O}$ и минерализации (М) в водах Грузии.

Значение $\delta^{13}C$ в метане варьирует от -63,1 до -34,5‰. Такие различия состава связаны с разными генетическими условиями образования метана: связанные с нефтью (Кахетия), образованные в результате катагенеза (Тбилисский район) и образованный при биохимических процессах (Колхидская низменность).

В газах минеральных вод Грузии впервые определены изотопные характеристики азота. Значения $\delta^{15}N$ варьирует от -4,0 до +2,4‰. Большое число проб характеризуется значениями $\delta^{15}N$, близкими к атмосферному воздуху ($\delta^{15}N$~0‰). Это может быть связано с контаминацией проб газа воздушным компонентом при взаимодействии инфильтрационных и минеральных вод. Тем не менее, намечается прямая зависимость значений $\delta^{15}N$ от концентрации азота в составе газов. Она указывает на активное участие неатмогенного азота в формировании газовой фазы минеральных вод Грузии. Из-за большой неоднородности геологических обстановок рассматриваемой территории интерпретация этих результатов неоднозначна, особенно в плане оценки роли мантийного $N_2$ в составе газов ($\delta^{15}N = -5\pm2$‰ [4]). Отрицательные значения $\delta^{15}N$ встречаются, как в углекислых газах в районах проявления новейшего вулканизма (Казбекская и Эльбрусская вулканические области), так и в газах азотно-метанового состава, вскрываемых в осадочных комплексах Рионской и Верхне-Куринской межгорных впадин [2]. Мы предполагаем, что наблюдаемые в углекислых газах отрицательные значения $\delta^{15}N$ могут отражать присутствие мантийного азота, т.к. в этих же районах фиксируются и высокие значения $^3He/^4He$. В межгорных же впадинах он, скорее всего, образуется совместно с углеводородами и может здесь в зависимости от типа исходного органического вещества и условий денитрификации характеризоваться как отрицательными, так и положительными значениями $\delta^{15}N$.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от генетических процессов, развитых на тех или иных месторождениях следует подразделить многообразие грузинских минеральных вод по изотопно-химическим характеристикам газовой и водной фазы на 3 группы: 1. Вулканогенные (углекислые), 2. Седиментогенные (метановые) и 3. Термальные (азотные и метаново-азотные). Все они могут содержать ту или иную примесь атмогенных вод. Максимальная доля последних в водном балансе характерна для вулканогенных (углекислых) вод, формирующихся в пределах горноскладчатых систем Большого и Малого Кавказа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-05-00486).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буачидзе Г.И., Мхеидзе Б.С. Природные газы Грузии. – Тбилиси: «Мецниереба», 1989. – 155 с.

2. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. и др. Изотопно-геохимические особенности газов грязевых вулканов Восточной Грузии // Литология и полез. Ископаемые – № 2. – 2009. – С. 203-218.

3. Поляк Б.Г., Лаврушин В.Ю., Киквадзе О.Е., Иоффе А.И. Изотопы гелия в подземных флюидах Кавказского региона // Мониторинг (наука и технологии) – №1. (10). – 2012. – С. 28-42.

4. Cartigny P., Marty B. Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere–Crust–Mantle Connection // Elements – V. 9. – 2013. – P. 359-366.

5. Gudjabidze, G.E. Geological Map of Georgia. Scale 1:500 000. Georgian State Department of Geology, Tbilisi. – 2003.

6. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // Geothermics – V. 5. – 1977. – P. 41-50.

# THE CONDITIONS FOR GENERATION OF GEORGIA'S MINERAL WATERS BY ISOTOPIC DATA ($\delta^{18}O$, $\delta D$, $\delta^{13}C_{CO_2}$, $\delta^{13}C_{CH_4}$, $\delta^{15}N$)

**Kikvadze O.E.[1], Lavrushin V.Yu.[1], Melikadze G.[1], Aidarkozhina A.[2]**
[1] *Geological Institute of RAS, Moscow, Russia, E-mail:bolik2000@mail.ru, v_lavrushin@ginras.ru*
[2]*Institute of Geophysics, Tbilisi, Georgia*

ABSTRACT: The chemical and isotope compositions of Georgia's mineral waters have been studied. The values of $\delta^{18}O$ and $\delta D$ in them vary from +0.7 to +10.0‰ and from -37 to -13‰ (respectively). The values of $\delta^{13}C_{CO2}$ and $\delta^{13}C_{CH4}$ in the studied water manifestations range from -37.8 to +8.4 ‰ and from -63.1 to -34.5‰, respectively. The isotope characteristics of nitrogen were determined for the first time in the gases of Georgia's mineral waters. The value of $\delta^{15}N$ varies from -4.0 - + 2.4‰. A large number of samples is characterized by $\delta^{15}N$ values close to atmospheric air ($\delta^{15}N \sim 0$‰). Estimates of the water generation temperatures have shown that the salt complex of mineral waters is formed at depths exceeding 1.5 km.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-292-295

# НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИКРОЭЛЕМЕНТНОМУ И ИЗТОПНОМУ СОСТАВУ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТАДЖИКИСТАНА

**Киреева Т.А.[1], Салихов Ф.С.[2], Бычков А.Ю.[1], Харитонова Н.А.[1]**

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail: ta_kireeva@mail.ru;*

[2]*Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе, Душанбе, Таджикистан, e-mail: ffaarriidd@mail.ru.*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены геологические условия локализации и химический состав вод некоторых термальных источников Памира и предгорий Тянь-Шаня: Гарм-Чашма, Фируза-МГУ, Тандыкуль, Обигарм, Ходжаобигарм. Приводятся данные анализа микрокомпонентного состава вод источников, впервые полученные методом ICP-MS. Рассмотрены значения отношений B/Cl и B/Br, а также и соотношения Li:Rb:Cs, по величине которых можно судить о генезисе воды. Расчет палеотемпературы формирования вод, полученный по методу Na-K геотермометра, показал значения от 136 до 240 $^{o}$C, что указывает на глубинные условий формирование вод источников. Впервые полученные данные о содержании $\delta^{18}O$ и $\delta D$ свидетельствуют, что изученные термальные воды, скорее всего, являются метеорными.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В Центральном Таджикистане, Памире и Тянь-Шане выходы термальных вод достаточно многочисленны и приурочены к различным породам – магматическим, метаморфическим и осадочным. Большинство источников расположено в глубоких долинах рек. Преимущественное распространение имеют углекислые воды, среди которых в виде локальных участков разгружаются азотные термы.

Холодные углекислые воды неглубокой циркуляции, как правило, связаны с второстепенными, мелкими разломами. Теплые и горячие углекислые воды связаны с крупными разломами глубокого заложения. Несмотря на то, что они приурочены и к осадочным, и метаморфическим породам, химический состав их примерно одинаков: они содового типа гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые. Наиболее известным и крупным источником (групповые выходы вод) до последнего времени являлось месторождение углекислых вод Гарм–Чашма, расположенное в юго-западной части Памира, на западном склоне Шах-Дарьинского хребта [2]. Источник Фируза–МГУ, открытый летом 2015 г. превосходит его по величине [6].

Среди азотных терм наиболее известно месторождение азотных терм – Обигарм. Воды этого источника хлоридно-сульфатно-кальциево-натриевые [3]. К этому же типу сульфатных терм относятся воды источников Тандыкуль и Ходжаобигарм [3].

По водам термальных источников Таджикистана выполнен значительный объем определений состава макрокомпонентов и содержания растворенных газов, однако их микрокомпонентный состав оставался практически неизученным, что связано как с недостаточной аналитической базой, так и расположением многих источников в труднодоступной горной местности, затрудняющее отбор проб. Поэтому основной задачей исследования являлось изучение содержания микроэлементов в водах известных термальных источников Таджикистана и недавно открытого углекислого источника Фируза–МГУ.

Также в работе приводятся первые сведения о содержании кислорода-18 и дейтерия в четырех источниках – Гарм-Чашма, Ходжаобигарм, Обигарм и Тандыкуль.

Подобный анализ, который позволяет уточнить условия формирования вод источников, имеет не только научное, но и важное практическое значение, т.к. минеральные воды являются основой функционирования санаторно-курортного комплекса Таджикистана, заводов и цехов разлива вод. Новые данные позволят более полно использовать имеющиеся минерально-сырьевые ресурсы термальных вод.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Источник минерализованных вод Фируза-МГУ расположен на Северном Памире, в долине р. Баландкиик, на левом борту р. Джайловкумсай, в месте слияния ее с рекой Баландкиик, на высоте 3925 м [6]. Источник представляет собой выход слабоминерализованных вод в аллювиальных отложениях (переотложенные моренные образования) левого борта поймы р. Джайловкумсай. Температура источника невысока (+14$^{o}$C), дебит 7 л/сек. Изливающаяся из устья источника вода веерообразно растекается по широкой дуге системой неглубоких, ступенчатых бассей

Горячий источник Гарм-Чашма расположен в юго-западной части Памира, на западном

склоне Шах-Дарьинского хребта в среднем течении реки Гарм-Чашма, являющейся притоком реки Пяндж, на абсолютной отметке – 2800 метров над уровнем моря. По условиям залегания минеральные воды источника являются типичными трещинно-жильными водами и приурочены к зонам трещиноватости, сопровождающим крупные тектонические нарушения разрывного характера [2]. Водовмещающими породами являются кристаллические и метаморфические породы (гнейсы, мрамора и мигматиты) докембрийского возраста, которые перекрыты неравномерным чехлом современных делювиальных и аллювиальных отложений [2]. Питание трещинно-жильных вод участка осуществляется в основном за счет инфильтрации талых вод ледников, снежников и атмосферных осадков. Вода выходит в виде фонтанирующих грифонов, расположенных по гребню образованной ими травертиновой горки высотой 7-8 метров и длиной до 1500 метров. Суммарный дебит источников колеблется от 5,0 до 6,0-7,0 л/с. Особенностью этого источника является высокая температура изливающейся воды (до +66$^{o}$C), что не характерно для большинства углекислых вод. Источники бурно газируют, выделяя $CO_2$ и $H_2S$. Содержание растворенного сероводорода в воде до 170 мг/л, $CO_2$ – до 400-500 мг/л у выхода на поверхность.

Месторождение термальных вод Тандыкуль расположено в 25 км к север-северо-западу от райцентра Джиргиталь, в верховье долины на левом борту р. Тамдыкуль, на высоте 2198 м в горном массиве Тянь-Шань. Воды источника кремнистые (содержание кремнекислоты до 173 мг/л), высокотермальные (температура выхода 75–88°C), гидрокарбонатно-сульфатно-натриевые, с минерализацией около 0,8 г/л [5].

Месторождение термальных вод Ходжаобигарм находится на правом берегу р. Варзоб в 50 км к северу от г. Душанбе, на высоте 1780-1870 м. На месторождении зафиксировано 60 источников с суммарным дебитом 7,3 л/с и температурой на выходе 62-93°C. Воды источников Ходжаобигарм радоновые (радона до 234 эман/л), кремнистые (содержание кремнекислоты до 221 мг/л), высокотермальные, сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые с минерализацией 0,5-0,6 г/л [5]. В этом месторождении сложная сеть термовыводящих трещинных зон гранитного массива выходит на поверхность в верхней части крутых эрозионных врезов, формируя «висячие» барьерные очаги разгрузки [3], обусловленные наличием тектонических экранов на пути продвижения термальных вод к поверхности.

Месторождение термальных вод Обигарм находится на правом борту р. Обигарм в 100 км к востоку от г. Душанбе, на высоте 1300-1400 м. Термы месторождения кремнистые (содержание кремнекислоты до 56 мг/л), хлоридно–сульфатно–кальциево–натриевые, с минерализацией 0,5-1,1 г/л и температурой выхода 40-52°C [5]. Термальные минеральные воды месторождения Обигарм выходят по системе субвертикальных трещин в гранитах палеозойского возраста и разгружаются в водоносный горизонт, сложенный валунно-галечными отложениями четвертичного возраста, мощностью от 28 до 144 м. Таким образом, по [3] воды месторождения характеризуются скрытыми очагами разгрузки: термовыводящие трещинные зоны перекрыты толщей рыхлых отложений.

Пробы вод источников отбирались во время летних полевых работ 2015–2016 гг. Ф.С. Салиховым.

Анализ химического состава вод источников был выполнен на кафедрах гидрогеологии и геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Определение содержание макрокомпонентов ($(Na^{+}+K^{+})$, $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$, $Cl^{-}$, $SO_4^{-2}$, $HCO_3^{-}$) проводилось методами объемного титрования по стандартным методикам. Определение микрокомпонентного состава выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме ELEMENT2 на кафедре геохимии. Пределы обнаружения элементов при использовании данного метода составляют 0,01 мкг/л. Изотопный анализ кислорода и водорода воды ( $\delta^{18}O$ и $\delta D$) выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН, в лаборатории стабильных изотопов. Подготовка проб воды для изотопного анализа проведена стандартным методом высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для определения изотопных отношений $^{18}O/^{16}O$ и D/H в образцах воды использовали высокотемпературный конвертер TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany) соединенный с изотопным масс-спектрометром MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany), работающий в режиме непрерывного потока гелия. Ввод образцов воды (0,5-1 мкл) в реактор термоконвертера производился в автоматическом режиме с использованием автосемплера Combi PAL. Погрешность определения $\delta D$ и $\delta\ ^{18}O$ (1σ) составляла 0.8‰ и 0.2‰ (n=5) соответственно. Измерения изотопных отношений

проведены относительно лабораторного стандарта, калиброванного по международным стандартам. Результаты измерений δD и $\delta^{18}O$ даны в отношении к международному стандарту VSMOW.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

По содержанию макрокомпонентов и формуле ионного состава воды исследованных источников разделились на две группы (здесь и далее содержание макрокомпонентов приводится в экв.-%): гидрокарбонатные (содержание $HCO_3^-$>50) – Гарм–Чашма и Фируза–МГУ и сульфатно-углекислые (содержание $HCO_3^-$<50, содержание $SO_4^{2}$ >20) – Тандыкуль, Обигарм, Ходжаобигарм. Углекислые воды располагаются в горах Памира, а сульфатно-углекислые приурочены к отрогам горного массива Тянь-Шань. Сульфатно-гидрокарбонатные воды имеют очень малую минерализацию, изменяющуюся в пределах 0,3–0,7 г/л. Значения pH слабощелочные: 7,2 и 7,8 в источниках Обигарм и Тандыкуль соответственно, и щелочные (8,5) в источнике Ходжаобигарм. В сульфатно-углекислых водах из катионов резко преобладает $Na^+$, составляя 91–97. На втором месте оказывается $Ca^{2+}$ или $Mg^{2+}$, содержание которых изменяется соответственно в пределах 1–6 и 2–3. В анионном составе содержания $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ и $HCO_3^-$ подвержены существенным колебаниям: 22–59, 19–37 и 4–46 соответственно. Углекислые воды маломинерализованные: 1,1 и 2, 71 г/л в водах источников Фируза-МГУ и Гарм-Чашма соответственно. Значения pH слабокислые: 6,7–6,8. В этих водах преобладающим катионом является $Ca^{2+}$ (источник Фируза–МГУ) или $Na^+$ (источник Гарм-Чашма), содержание которых составляет 54 и 67–85 соответственно. На последнем месте оказывается $Mg^{+2}$, содержание которого составляет 3–11.

Изучение микроэлементного состава показало, что по содержанию As (в пределах 0,56–4,92 мкг/л) воды источников достаточно близки между собой, и его количество обычно для углекислых вод. Исключение составляет полное отсутствие As в водах источника Фируза–МГУ. Содержания металлов (Zn, Cu, Mn, Mo, Fe, Pb) во всех исследованных источниках близки между собой и значительно ниже, чем в грунтовых водах. Содержание U в водах источника Фируза–МГУ максимально и составляет 2,4 мкг/л, что близко к значению для вод затрудненного водообмена. В водах остальных источников U содержится на 1–2 порядка меньше. Содержание кремниевой кислоты в водах источников близки, изменяясь в пределах 50–75 мг/л, что примерно соответствуют содержанию этого соединения в минеральных водах Кавказа. Содержания Ba и Sr (мкг/л) в источниках достаточно близки между собой (Ba –n10; Sr – n100), а отношение Sr:Ba значительно выше, чем в глинистых породах, и близко к значениям для пластовых рассолов. Последнее, вероятно отражает преимущественное накопление в водах соединений стронция, чем бария, т.к. они значительно более растворимы. В водах всех исследованных источников отмечается повышенное содержание бора (до 8110 мкг/л), а расчет отношений B/Br и B/Cl показал, что по величине этих коэффициентов воды источников близки к аналогичным показателям для глубинных гидротерм [4]. Соотношения концентраций Li:Rb:Cs в водах источников Фируза–МГУ, Тамдыкуль и Обигарм аналогичны значениям для наиболее высокотемпературных хлоридно–натриевых терм Камчатки [1], что может указывать на формирование вод в высокотемпературных условиях. В источниках Гарм–Чашма и Ходжаобигарм отмечается отклонение от этой зависимости: в водах первого – в сторону пониженного содержания Li, а второго – в сторону повышенного содержания Cs.

Изучение изотопного состава ($\delta^{18}O$ и δD) термальных вод из четырех источников: Ходжиобигарм, Обигарм, Тандыкуль и Гарм-Чашма показало, что изотопный состав всех источников довольно близок и лежит в диапазоне значений от -12.6 до 15.3‰ для $\delta^{18}O$ и - 83.2 – -113‰ для δD. Наиболее легкий изотопный состав отмечен для источника Гарм-Чашма. Подобны изотопный состав может быть связан с метеорным происхождением вод, а также изотопным обменом в системе вода – порода – углекислый газ, при значительном превышении газовой фазы над водной (облегчение изотопного состава $\delta^{18}O$).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Расчет значений палеотемператур формирования вод источников существенно гидрокарбонатного состава, выполненный методом Na–K геотермометра [7], показал высокие значения ($^oC$): 136,2; 147,2; 239,6 для источников Фируза–МГУ, Ходжаобигарм и Гарм-Чашма соответственно. Таким образом, величины палеотемператур формирования вод источников подтверждают предположения о их глубинном за-

ложении, основанные на высоких отношениях B/Br, а также характерных соотношениях Li:Rb:Cs. Расчет приблизительной глубины формирования вод источников Фируза – МГУ, Гарм-Чашма и Ходжаобигарм дал значения (км): 3,9; 6,9; 4,2 соответственно. Изотопный состав исследованных термальных вод показывает, что наиболее вероятным источником этих терм являются метеорные (атмосферные) воды региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. – Новосибирск: Наука. 1974. – 110 с.

2. Дислер В.Н. Углекислые воды Тань-Шаня и Памира // Вопросы гидрогеологии минеральных вод. – М.: Труды НИИ курортологии и физиотерапии. – Т. 34. 1977. – С. 192-218.

3. Елманова Н.М. Основные типы месторождений азотных терм гранитных массивов // Вопросы гидрогеологии минеральных вод. – М.: Труды НИИ курортологии и физиотерапии. Т.XXXIV. 1977. – С. 144-161.

4. Киреева Т.А. Гидрогеохимические особенности инверсионных вод, в связи с нефтеносностью глубоких горизонтов осадочного чехла. // Тезисы доклада. 2-я Всероссийская научная конференция с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». – Владивосток. 6–11 сентября 2015.

5. Разыков Б.Х. Экономическая оценка и промышленное использование минеральных вод Таджикистана. Душанбе: Дониш, 2007. – 88 с.

6. Салихов Ф.С. Минеральный источник в долине р. Баландкиик (Северный Памир) //ДАН РТ, 2015. – Т. 58, №4. – С. 338-42.

7. Таран Ю.А. Геохимия геотермальных газов. – М.: Наука. 1988. – 168 с.

## NEW DATA ON MICROELEMENT AND ISOTOPE COMPOSITION OF THERMAL SPRINGS IN TAJIKISTAN

**Kireeva T.A.[1], Salikhov F.S.[2], Bychkov A.Yu.[1], Kharitonova N.A.[1]**

[1]*Moscow State University Lomonosov Moscow, Russia, e-mail: ta_kireeva@mail.ru*

[2]*Branch of Moscow State University. M.V. Lomonosov in Dushanbe, Dushanbe, Tajikistan, e-mail: ffaarriidd@mail.ru*

ABSTRACT This article provides detailed information about the geological setting and the chemical composition of some thermal springs (Garm-Chashma, Firuza-MGU, Tandykul, Obigarm, Khojaobigarm) located within the Pamirs and the Tien Shan mountain systems. This is the first report describing the micro components data for investigated springs obtained by the ICP-MS method. The calculated ratios of B/Cl, B/Br and Li:Rb:Cs allow to define the genesis of the studied thermal springs. New data on the contents of δ18O and δD indicate that the studied thermal waters are most likely meteoric, while a slight drift from the meteoric water line is the result of isotope fractionation in water-rock-gas processes. The estimated subsurface temperatures for these thermal waters vary from 136 °C to 240 °C based on the K/Na geothermometer.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-296-299

# ЭВОЛЮЦИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД В СВЯЗИ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ И КЛИМАТИЧЕСКИМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ

**Малов А.И.**
*Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, Россия,*
*E-mail: malovai@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: Данные о современной активности $^{14}C$ в травертинах гидротермальной системы использовались в сочетании с $^{230}Th/U$ датированием травертина для оценки $^{14}C$ TDIC в древней термальной воде во время осаждения травертина ($^{14}C_{calc}$) и для расчета исходной активности $^{14}C$ ($^{14}C_0$) в этой воде. Установлено что $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$ снизились в молодых водах по сравнению с древними. Это связывается с климатическими изменениями. Снижение $\delta^{13}C$ почвенного $CO_2$ и уменьшение $^{14}C_0$ были вызваны преимущественно более теплым и влажным климатом, разложением ископаемого органического вещества и снижением активности атмосферного радиоуглерода ($^{14}C_{atm}$). Возможно также повышение растворения карбонатов и увеличение углеродного обмена между DIC и почвенным $CO_2$, в связи с таянием вечной мерзлоты.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оценки возраста старых травертинов с использованием изотопов углерода обычно используются только в исключительных случаях, поскольку исходные условия, такие как изотопный состав TDIC в водах источников при осаждении травертина, редко доступны. Однако комбинированные измерения активности $^{14}C$ с $^{230}Th/U$ датировками и данными $\delta^{13}C$ широко используются при изучении спелеотемов, которые представляют собой структуры, такие как сталактиты и сталагмиты, образовавшиеся в пещерах путем осаждения минералов из воды. Изменения изотопных соотношений углерода в спелеотемах позволяют восстановить климатические и гидрологические изменения [1-2]. В нашей работе измеренная активность $^{14}C$ ($^{14}C_{modern}$) в травертиновых формациях гидротермальной системы Пымвашор была использована в сочетании с $^{230}Th/U$ датированием травертина для оценки исходного содержания $^{14}C$ TDIC в воде древних термальных источников. Следуя Genty и Massault [3] и Rudzka et al. [1], доля кажущегося мертвого углерода или эффект разбавления (DE) был определен путем вычисления разницы между одновременной атмосферной активностью $^{14}C$ ($^{14}C_{atm}$) и рассчитанными значениями $^{14}C_0$ термальной воды. Затем была предпринята попытка увязать изменения активности изотопов углерода с изменениями климата и геохимическими процессами.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Субарктическая гидротермальная система Пымвашор находится в пределах хребта Чернышева, большой структуры на стыке Печорской плиты Восточно-Европейской платформы и Предуральского прогиба в северо-восточной Европе (67°09,77' сш, 60°51,1' в.д.). Восемь активных термальных источников приурочены к долине ручья Пымвашор и располагаются на высоте 77 - 85 абс. м. (рис. 1а).

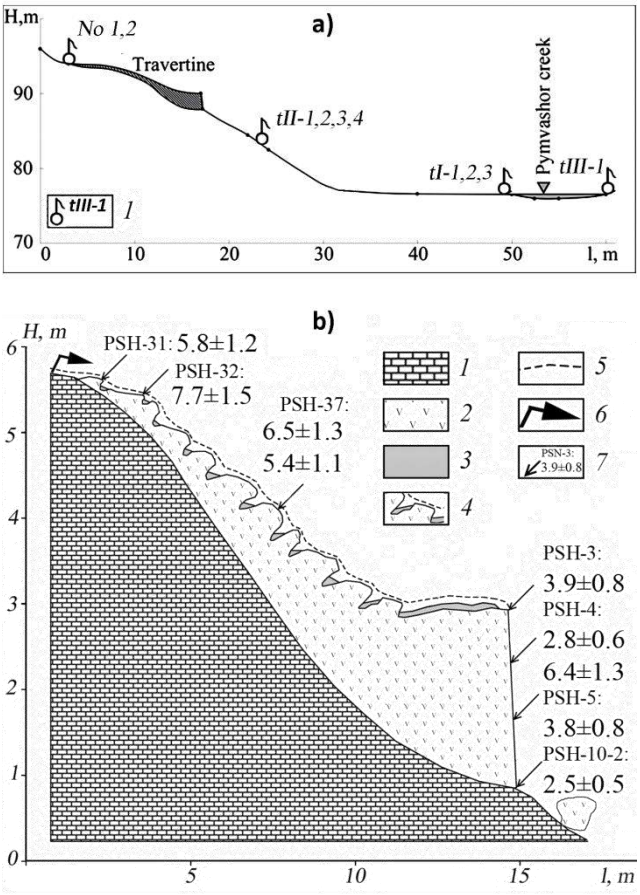



Рис. 1. Схема расположения источников и разрез травертиновой постройки с нанесением ID проб и их $^{230}Th$-U датировок.

(a) 1 – термальный источник с его номером; (b) 1 – известняк, 2 – травертин, 3 – погребенный аллювий, 4 – травертиновые террасы, 5 – почва, 6 – разгрузка термальных вод в прошлом, 7 – датировки травертина (ka BP) (по [4] с дополнениями).

Старые травертиновые отложения имеют толщину 2 м и расположены на высоте 95-88 абс. м., покрывая склон долины на протяжении более 15 м (рис.1, б). Термальный источник № 1 (рис. 1) прекратил отлагать травертин еще до первых наблюдений в 1835 году, то есть более 180 лет назад. Термальный источник № 2 (рис. 1а), также более не функционирующий, находился на расстоянии 20 м от источника № 1. Полное описание гидротермальной системы и предварительные результаты химического и изотопного состава термальных вод и осажденного травертина были опубликованы Malov et al. [4].

Впоследствие новые определения изотопов углерода, урана и тория были получены по пробам травертина (PSH-04, PSH-31, PSH-32, PSH-37, PSH-10-1 и PSH-10-2). Эти новые результаты дают дополнительную информацию об эволюции гидротермальной системы (табл. 1, рис. 1).

Измерения изотопов урана, тория и углерода в воде и травертине проводились, как описано ранее Malov et al. [4] Общий уран определялся без предварительной концентрации ICP-MS в GET, Тулуза. Изотопы урана и тория определяли с использованием альфа-спектрометра («Прогресс-альфа» и «ALFA-DUO», неопределенности 5-6% (Th) и 10-20% (U)) в ФИЦКИА РАН, Архангельск и СПбУ, Санкт-Петербург. $\delta^{13}C$ определяли GC-IMS в ИМК РАН, Санкт-Петербург. Образцы воды для анализа $^{14}C$ обрабатывали растворами $CaCl_2$ и NaOH для осаждения карбоната. $^{14}C$ измеряли с использованием LSS Quantulus 1220 в СПбУ, Санкт-Петербург. Неопределенности измерений для $^{14}C$ варьируются от 1 до 5%.

Все образцы травертина были отобраны с глубин 5-10 см.

Таблица 1. Изотопный состав и возраст травертинов и термальных вод

| Номер пробы | U/Th возраст | $^{14}C_{modern}$ | $^{14}C_{calc}$ | $\delta^{13}C_{VPDB}$ | $\delta^{18}O_{VSMOW}$ | $^{14}C$ возраст (cal BP) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (тысяч лет) | (pmc) | (pmc) | (‰) | (‰) | (тысяч лет) |
| Травертины | | | | | | |
| PSH-03 | 3,89±0,780 | *NA* | *NA* | -6.1 | 12.6 | *NA* |
| PSH-04 | 6,38±1,27 | *NA* | *NA* | -6.7 | 12.4 | *NA* |
| PSH-04 | 2,76±0,6 | 15.65±0.45 | 22.08±1.56 | -6.3 | *NA* | *NA* |
| PSH-05 | 3,758±0,75 | *NA* | *NA* | -5.8 | 13.5 | *NA* |
| PSH-08 | *NA* | *NA* | *NA* | *NA* | *NA* | *NA* |
| PSH-09 | *NA* | *NA* | *NA* | -6.2 | 12.7 | *NA* |
| PSH-10-2 | 2,46±0,49 | *NA* | *NA* | -6.0 | 12.4 | *NA* |
| PSH-15 | *NA* | *NA* | *NA* | -4.9 | 14.0 | *NA* |
| PSH-19 | *NA* | *NA* | *NA* | -5.1 | 13.1 | *NA* |
| PSH-31 | 5,85±1,17 | 15.93±0.22 | 33.02±4.48 | -5.8 | *NA* | *NA* |
| PSH-32 | 7,72±1,54 | 17.09±0.30 | 44.73±7.82 | -4.9 | *NA* | *NA* |
| PSH-37 | 5,4±1,08 | 14.41±0.23 | 28.24±3.55 | *NA* | *NA* | *NA* |
| PSH-37 | 6,54±1,3 | 14.41±0.23 | 32.56±4.87 | -5.0 | *NA* | *NA* |
| Термальные воды современных источников | | | | | | |
| tI-3 | *NA* | 19.29±0.37 | 38.37 ($^{14}C_0$) | -10.7 | -15.3 | 6,23±0,18 |
| tII-1 | *NA* | 18.97±0.90 | 34.84 ($^{14}C_0$) | -9.8 | -15.3 | 5,44±0,48 |
| tIII-1 | *NA* | 16.00±1.52 | 34.33 ($^{14}C_0$) | –9.6 | -15.8 | 6,97±0,9 |

*NA* – не анализировалось.

Возраст травертина изменяется от максимума 7,7 ± 1,5 тысяч лет в верхней части структуры до минимума 2,5 ± 0,5 в нижней (табл. 1, рис. 1), что связано с неотектоническим поднятием в области травертиновых отложений и соответственно последовательным образованием 12 травертиновых террас [4].

Зная современную активность $^{14}C$ в травертине ($^{14}C_{modern}$) (табл. 1), мы можем определить расчетное содержание радиоуглерода TDIC во время осаждения травертина ($^{14}C_{calc}$) с использованием следующей формулы:

$$^{14}C_{calc} = {}^{14}C_{modern} \cdot \exp(t/8033) \quad (1)$$

где t - $^{230}Th/U$ возраст травертина. Полученные значения $^{14}C_{calc}$ (рис. 2) соответствуют активности $^{14}C$ TDIC в древних термальных водах из источника № 1 во время осаждения травертина (рис. 1, 2). Время осаждения травертина - это $^{230}Th/U$ возраст старого травертина (табл. 1) и период разгрузки древних термальных вод на поверхность (нижняя ось X на рисунке 2, период от 7,7 ± 1,5 до 2,5 ± 0,5 тысяч лет).

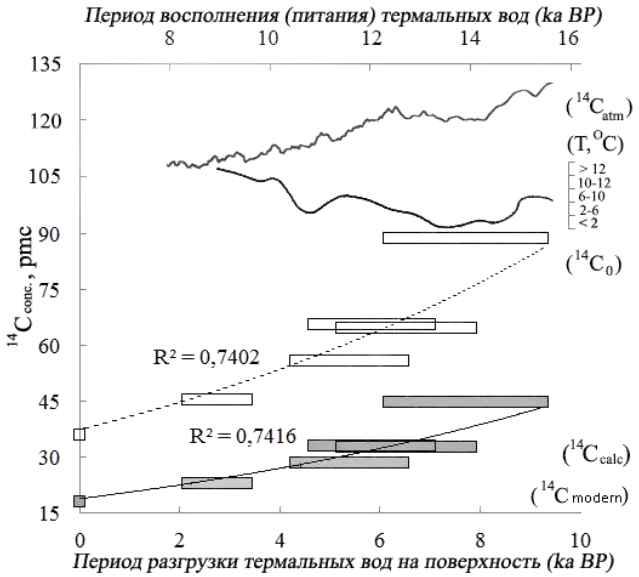



Рис. 2. Монотонное снижение средней ($^{14}C$, $^{14}C_{calc}$) активности и начальной активности TDIC ($^{14}C_0$) для воды термальных источников гидротермальной системы.

На рисунке 2 также показана линия тренда расчетной исходной активности $^{14}C$ TDIC ($^{14}C_0$) термальных источников (пунктирная линия). Значения $^{14}C_0$ рассчитывались с использованием уравнения:

$$^{14}C_0 = {}^{14}C \cdot \exp(t/8033) \qquad (2)$$

где для современных источников $^{14}C$ соответствует $^{14}C_{modern}$, а для древних вод - $^{14}C_{calc}$; t - $^{14}C$ возраст термальных вод (таблица 1).

Концептуальная схема, используемая при оценке $^{14}C_0$, показана на рисунке 3.

Расчеты показали, что разница между одновременной активностью $^{14}C$ атмосферы ($^{14}C_{atm}$) и расчетными значениями $^{14}C_0$ (DE) увеличивается от 40 до 70 pmc в течение периода времени от 13.9±1.5 до 6.2 тыс. лет назад (рис. 2).

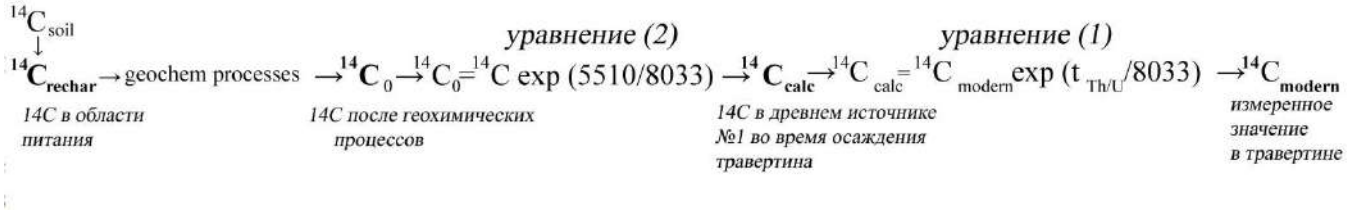



Рис. 3. Эволюция $^{14}C$ DIC в термальных водах/травертинах, где $^{14}C_{soil}$ - $^{14}C$ в почвенном $CO_2$; 5510 - $^{14}C$ возраст термальных вод, определенный в [4].

Это свидетельствует о неустойчивости химических процессов в этот период, в частности о возможном повышении скоростей растворения карбонатов в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Можно предположить, что это было вызвано уменьшением доли рассолов и увеличением доли атмосферной составляющей в составе термальных вод, следствием чего было снижение минеральной насыщенности подземных вод по отношению к карбонатным минералам.

Повышенное значение среднего отношения активностей изотопов $^{234}U/^{238}U$ в травертинах (5,2 ± 0,85) по сравнению с водами современных термальных источников (3,8 ± 0,58) подтверждает это предположение [5-6]. Однако этот процесс должен привести к увеличению $\delta^{13}C$. У нас же наблюдается снижение и $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$ (рис. 2).

Поэтому в таблице рассмотрены также и другие факторы, которые могут приводить к изменениям $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$.

Анализ таблицы позволяет интерпретировать результаты следующим образом. Все процессы, перечисленные в таблице 2, происходили при таянии многолетнемерзлых пород. Принимая во внимание, что эффекты процессов (1) - (3) могут быть сбалансированы (т.е. результирующие изменения могут быть незначительными), на $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$ в основном воздействуют процессы (4) и (5). В то время как процесс (5) может вызвать снижение $^{14}C_0$ параллельно изменениям $^{14}C_{atm}$, некоторый другой процесс(ы) (например, процесс (4)), возможно, ускорил изменения в $^{14}C_0$, вызвав бо́льшую разницу между $^{14}C_0$ и $^{14}C_{atm}$ для более молодой воды, чем для более древней.

## 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное изучение изотопов углерода, урана и тория в травертинах может давать дополнительную информацию о процессах эволюции гидротермальных систем и окружающей среды.

Таблица 2. Возможные связи изотопного состава термальных вод с геохимическими процессами в водоносных горизонтах и климатическими изменениями (по [5-6] с дополнениями)

| Процессы | $^{14}C_0$ * | $\delta^{13}C$ * | Примечания |
|---|---|---|---|
| (1) Возрастание растворения карбонатов вызванное повышением доли метеорных вод в термальной системе | ↓ | ↑ | Как показывают соотношения $^{234}U/^{238}U$ в травертинах и термальных источниках Пымвашор |
| (2) Возрастание изотопного обмена между DIC и почвенным $CO_2$, в связи с таянием многолетнемерзлых пород | ↑ | ↓ | Этот процесс происходит главным образом в области питания в условиях открытой системы |
| (3) Дополнительный $CO_2$ при метаногенезе | ↓ | ↑ | Этот процесс происходит главным образом в области питания в условиях закрытой системы |
| (4) Дополнительный $CO_2$ при разложении погребенного органического вещества | ↓ | ↓ или → | Некоторая добавка $CO_2$ может оставаться в воде в виде $CO_2$(aq) без дальнейшей реакции с карбонатами с образованием бикарбоната. В этом случае снижается $\delta^{13}C$. Если весь $CO_2$ прореагировал с карбонатами, $\delta^{13}C$ может остаться без изменения |
| (5) Эффекты изменений климата и $^{14}C_{atm}$ от плейстоцена к голоцену | ↓ | ↓ | Изменения в геохимическом состоянии окружающей среды:<br>Снижение $\delta^{13}C$ почвенного $CO_2$ в связи с более теплым и влажным климатом, снижение $^{14}C_{atm}$ |
| Наши результаты: со снижением возраста воды от 13.9 ± 1.5 до 6.2 тысяч лет, оба $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$ снижаются | ↓ | ↓ | |

* Изменения $^{14}C_0$ и $\delta^{13}C$ (↑: возрастание; ↓: снижение; →: без изменений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Rudzka D, McDermotta F, Baldinib LM *et al*. The coupled $\delta^{13}C$-radiocarbon systematics of three Late Glacial/early Holocene speleothems; insights into soil and cave processes at climatic transitions. Geochim Cosmochim Acta. 2011; 75:4321-4339.

2. Wong CI, Breecker DO. Advancements in the use of speleothems as climate archives, Quat Sci Rev. 2015; 127:1-18.

3. Genty D, Massault M. Carbon transfer dynamics from bomb-$^{14}C$ and $\delta^{13}C$ time series of a laminated stalagmite from SW France – modelling and comparison with other stalagmite records. Geochim Cosmochim Acta. 1999; 63:1537-1548.

4. Malov AI, Bolotov IN, Pokrovsky OS et al. Modeling past and present activity of a subarctic hydrothermal system using O, H, C, U and Th isotopes. Appl Geochem. 2015; 63:93-104.

5. Malov AI. Application of Geological Benchmarks for Determining Groundwater Residence Time in the Aquifer Based on Uranium Isotope Data: Evidence from the Severnaya Dvina Basin. Lithol. Mineral Resour. 2013; 48:254-265.

6. Malov AI. Estimation of uranium migration parameters in sandstone aquifers. J. Environ. Radioactiv. 2016; 153:61-67.

7. Han L-F, Plummer LN, Aggarwal P. A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating. Chemical Geology. 2012; 318-319: 88-112.

8. Han L-F, Plummer LN, Aggarwal P. The curved $^{14}C$ vs. $\delta^{13}C$ relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age- and geochemical interpretations. Chemical Geology. 2014; 387:111-125.


## EVOLUTION OF THERMAL WATER ISOTOPIC COMPOSITION IN CONNECTION WITH GEOCHEMICAL PROCESSES IN AQUIFERS AND CLIMATIC CHANGES


**Malov A.I.**

*Federal Center for Integrated Arctic Research of the Russian Academy of Sciences, malovai@yandex.ru*



ABSTRACT: Data on modern 14C activity in the travertine formations of the Pymvashor hydrothermal system were used, in combination with 230Th/U dating of the travertine, to estimate the 14C contents of the TDIC in the ancient thermal water at the time of precipitation of the travertine (14Ccalc) and to calculate the initial 14C contents (14C0) in this water. The finding in this study is that both 14C0 and δ13C have decreased in young waters compared to the ancient waters. One could link changes in 14C0 and δ13C to climate change. Decrease in δ13C of soil CO2 and decrease in 14C0 was caused predominantly by warmer and wetter climate, decomposition of fossil organic matter, and decrease in 14Catm. There could be also increased dissolution of solid carbonate and increased carbon exchange between DIC and soil CO2, caused by thawing permafrost.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-300-303

# КОРРЕЛЯЦИИ ИЗОТОПНЫХ И ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: ФАКТЫ И ГИПОТЕЗЫ

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

АННОТАЦИЯ: Проанализированы корреляционные зависимости изотопных и химических параметров водной фазы продуктов деятельности Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Результаты анализа показали, что изотопный и химический состав грязевулканических вод контролируется активностью грифонов вулкана, а не только поступлением вод с разных глубинных горизонтов. Предложена гипотеза о влиянии свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана на изотопный состав сопочных вод.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время геохимические аспекты грязевулканической деятельности активно изучаются отечественными и зарубежными исследователями. Довольно много публикаций посвящено вопросам формирования изотопного и химического состава грязевулканических вод. Очевидно, что изотопно-геохимические исследования водной фазы продуктов грязевулканической деятельности имеют большое значение для выяснения генезиса и условий формирования грязевых вулканов. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных данной проблематике, многие актуальные вопросы, касающиеся геохимических характеристик разгрузки подземных флюидов в грязевых вулканах, остаются нерешенными или вовсе не рассматриваются. Например, практически не затрагиваются вопросы эволюции состава геофлюидов в процессе восходящей миграции в вулканическом канале, фракционирования химических элементов и их изотопов на современных этапах развития грязевулканических систем, а также связи геохимических показателей с интенсивностью разгрузки подземных флюидов. Исследования подобного рода требуют проведения мониторинговых наблюдений (систематических опробований) на грязевом вулкане. В 2015 г. сотрудниками ЦКП ИМГиГ ДВО РАН впервые в мировой практике был проведен гидрогеохимический мониторинг на грязевом вулкане [4].

Целью данной работы является анализ связей между изотопным и химическим составом грязевулканических вод на современном этапе деятельности грязевых вулканов.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом данных исследований является Южно-Сахалинский грязевой вулкан – один из самых крупных и наиболее активных грязевых вулканов о. Сахалин. В основу работы положены результаты гидрогеохимического мониторинга, проведенного на данном грязевом вулкане в полевом сезоне 2015 г. Режимные опробования проводились на нескольких грифонах вулкана с периодичностью один раз в две недели. Исследуемые грифоны имели разную степень активности. Под активностью грифона понимается количество водогрязевой смеси и свободных газов, выделяемых из грифона за единицу времени. В ходе работ были выполнены исследования изотопных и гидрохимических параметров сопочных вод. Определение pH, удельной электрической проводимости, содержания основных анионов и катионов в грязевулканических водах выполнено в ЦКП ИМГиГ ДВО РАН. Концентрации анионов ($Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$) и катионов ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$) определялись методом ионной хроматографии, концентрация $HCO_3^-$ –титриметрическим методом. Определения изотопного состава ($\delta^{18}O$, $\delta D$) исследуемых вод выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» методом инфракрасной лазерной спектрометрии.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане показывают, что все исследуемые грифоны вулкана выносят на дневную поверхность воды гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого типа, минерализация которых составляет 20–25 г/л.

Режимные опробования разных грифонов вулкана позволили выявить некоторые различия их химического состава, несмотря на их близкое расположение – в пределах нескольких метров. В частности, было установлено, что в более активных грифонах концентрации $Na^+$, $Mg^{2+}$ и $HCO_3^-$ выше, чем в пассивных. В то же

время концентрация $Cl^-$ примерно одинакова для всех грифонов, т.е. не зависит от их активности. Выявлены слабые вариации химического состава грязевулканических вод во времени, которые обусловлены разбавлением сопочных вод атмосферными осадками. При подмешивании метеорных вод наблюдалось снижение общей минерализации грязевулканических вод, а также уменьшение значений $\delta^{18}O$ и $\delta D$. В связи с чем, последующая обработка полученных гидрохимических данных основывалась на разделении исследуемых вод на две группы. К первой группе были отнесены образцы вод, в которых концентрация хлорид-иона не превышала 4 г/л – разбавленные атмосферными осадками. Вторая группа включала неразбавленные образцы вод – с содержанием хлорид-иона более 4 г/л. Это позволило произвести наиболее корректную интерпретацию имеющихся данных. Поскольку при разбавлении дождевыми водами корреляционные зависимости изотопных и химических параметров сопочных вод имеют совершенно другие характеристики.

Изотопный и химический состав сопочных вод для большинства грязевых вулканов объясняется в основном смешением вод из нескольких источников разного генезиса – преимущественно седиментационных морских вод с инфильтрационными (метеорными) водами или же водами, образующимися при дегидратации глинистых минералов. Соответственно для вод многих грязевых вулканов мира характерна сильная положительная линейная корреляция между концентрациями $Na^+$ и $Cl^-$. Подобная зависимость для неразбавленных вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана отсутствует (коэффициент корреляции близок к нулю). Однако отношение Na/Cl, являющееся одним из генетических коэффициентов подземных вод, в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана зависит от концентрации $HCO_3^-$. И при уменьшении концентрации $HCO_3^-$ до значений близких к нулю, отношение Na/Cl снижается, приближаясь к значениям, характерным для морской воды (0.55).

Корреляционный анализ между изотопными и гидрохимическими параметрами сопочных вод показал, что содержание $\delta^{18}O$ в неразбавленных водах грязевого вулкана также коррелирует с концентрацией $HCO_3^-$, коэффициент линейной корреляции Пирсона равен 0,8 (рис. 1б). Тогда как с содержанием хлорид-иона данная зависимость отсутствует, коэффициент линейной корреляции Пирсона близок к нулю (рис. 1а). Кроме того, весьма высокая корреляционная связь $\delta^{18}O$ выявлена с концентрациями натрия, магния и бора, которые также имеют положительную корреляцию с содержанием $HCO_3^-$.

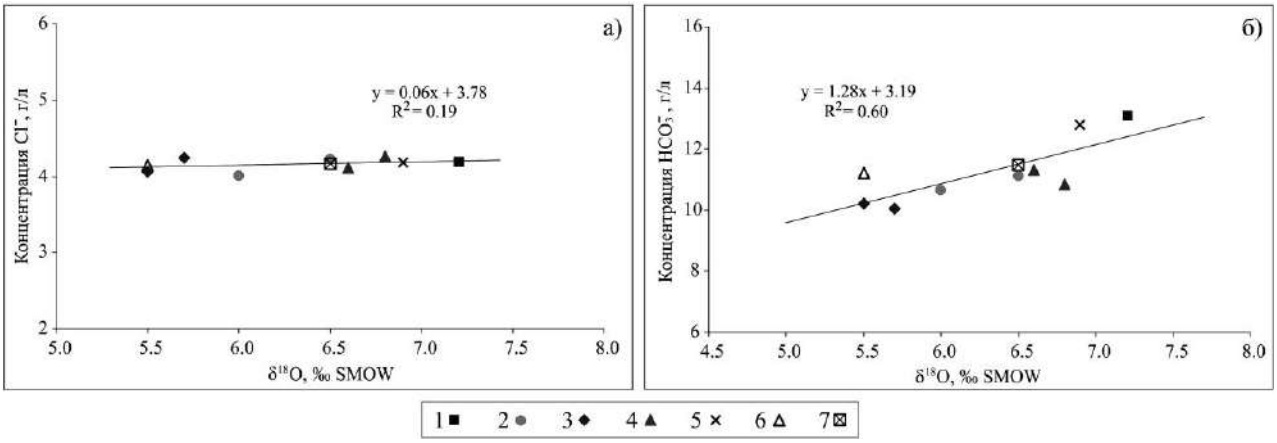



Рис. 1. Зависимость между содержанием $\delta^{18}O$ и концентрациями $Cl^-$ (а) и $HCO_3^-$ (б) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана: 1–7 – опробованные грифоны

Весьма вероятно, что на формирование описанных зависимостей повлияла специфическая геохимическая обстановка, обусловленная высокими концентрациями углекислоты в водах грязевого вулкана. Углекислый газ является преобладающим компонентом газовой фазы Южно-Сахалинского грязевого вулкана, его содержание изменяется от 64 до 84 об. %. Концентрация же метана составляет всего от 13 до 30 об. % [2]. Увеличение потока сопочных газов через канал вулкана приводит к повышению количества растворенного $CO_2$ в сопочных водах, что является причиной увеличения концентрации $HCO_3^-$, а также способствует более интенсивному выщелачиванию $Na^+$, $Mg^{2+}$ и бора из водовмещающих пород. При этом также происходит утяжеление сопочных вод по $^{18}O$. Следовательно, можно говорить о том, что поступление $CO_2$ в канал вул-

кана является основным фактором метаморфизации сопочных вод. Это является альтернативной интерпретацией традиционному объяснению, согласно которому наблюдаемые вариации содержания $Na^+$, $Mg^{2+}$, $HCO_3^-$, а также увеличение концентраций бора и $^{18}O$ в сопочных водах, рассматриваются как результат поступления подземных вод с более глубоких горизонтов.

Известно, что газовая составляющая продуктов грязевого вулканизма, может оказывать определенное влияние и на формирование изотопного состава грязевулканических вод [3]. На основании этого была предложена гипотеза о влиянии свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана на изотопный состав сопочных вод. Для проверки этой гипотезы и оценки масштабов влияния процессов изотопного обмена в системе «газ–вода», были выполнены модельные расчеты изотопного обмена грязевулканических вод с $CO_2$ (по кислороду-18) и с $CH_4$ (по дейтерию). Модельные расчеты выполнялись в соответствии с температурными условиями генерации сопочных вод и данными о коэффициентах фракционирования изотопов кислорода и водорода в системах «$CO_2$–вода» и «$CH_4$–вода» [5, 6]. По имеющимся данным, температура генерации вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, рассчитанная по разным гидрохимическим и изотопным геотермометрам, находится в диапазоне от 70 до 170°С [1]. Важнейшим моментом для подобных модельных расчетов является представление о первичном изотопном составе компонентов системы, который будет принят за исходную точку в дальнейшей эволюции изотопных параметров. Будем исходить из предположения, что воды Южно-Сахалинского грязевого вулкана трансформировались из захороненных при седиментации морских вод. При этом формирование изотопного состава сопочных вод обусловлено комбинацией нескольких процессов: смешения с метеорными и дегидратационными водами, изотопного обмена по кислороду-18 с водовмещающими породами [1]. В связи с этим, при расчетах за исходные параметры $\delta^{18}O$ и $\delta D$ сопочных вод были приняты значения в интервалах (+2; +6) и (-50; -30) ‰ SMOW соответственно. Следует также отметить, что реальные значения $\delta D–CH_4$ для Южно-Сахалинского грязевого вулкана нам не известны. Поэтому при расчетах использовались значения $\delta D–CH_4$, характерные для большинства грязевых вулканов мира (150-200 ‰ SMOW). Значения же $\delta^{18}O–CO_2$ для грязевых вулканов вовсе не установлены. Поэтому значение $\delta^{18}O\text{-}CO_2$ оценивалось по изотопному составу осадочных морских карбонатов и принято за +35 ‰ SMOW.

Результаты расчетов показали, что при заданных параметрах изотопный обмен с метаном не приводит к возрастанию значений $\delta D$ в сопочных водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Для этого необходимо иметь более высокое содержание дейтерия в метане, которое не характерно для грязевых вулканов. В свою очередь, изотопное переуравновешивание в системе «$CO_2$–вода» может оказывать не менее сильное влияние на значения $\delta^{18}O$ воды, чем процессы изотопного обмена с водовмещающими породами.

На рисунке 2а показаны расчетные линии изменения изотопного состава грязевулканических вод (с первичными характеристиками $\delta^{18}O$ = 3‰) при взаимодействии с $CO_2$.

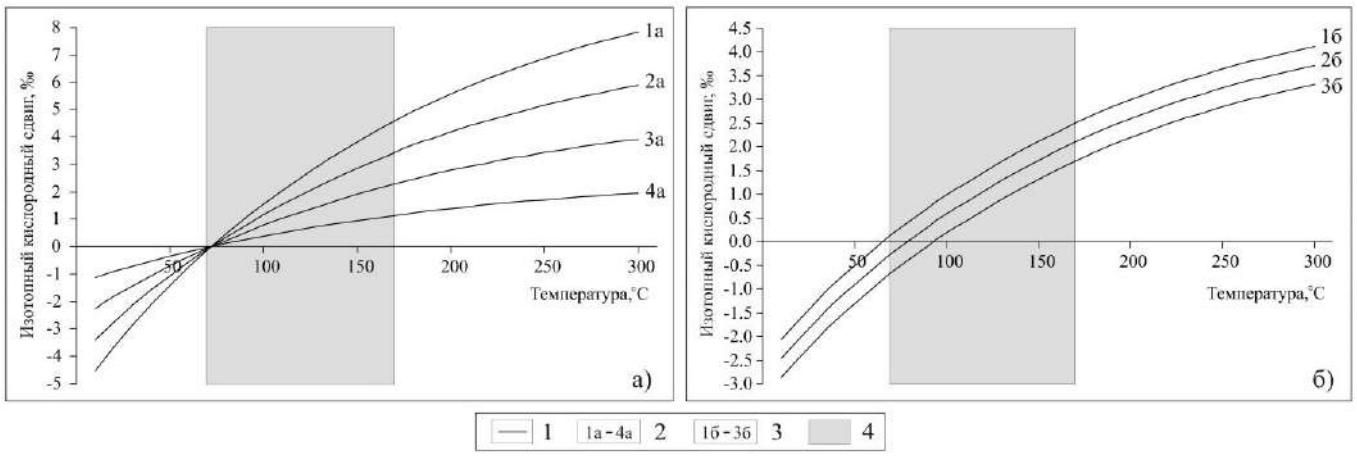



Рис. 2. Модельные расчеты для изотопного обмена $^{18}O$ между $CO_2$ и грязевулканическими водами: 1 – расчетные линии изотопного равновесия грязевулканических вод по кислороду-18; 2 – относительная доля кислорода газовой фазы в системе (1а – 40%, 2а – 30%, 3а – 20%, 4а – 10%); 3 – исходный изотопный состав $^{18}O$ грязевулканических вод (1б – 2‰, 2б – 4‰, 3б – 6‰); 4 – диапазон температур генерации вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана по изотопным и гидрохимическим геотермометрам.

При заданных параметрах положительный изотопный кислородный сдвиг наступает при температурах около 70°С. При этом, величина изотопного кислородного сдвига контролируется параметрами системы.

В результате повышения объемов $CO_2$, поступающего в канал вулкана, величина изотопного сдвига будет увеличиваться. На рисунке 2б показаны расчетные линии изменения изотопного состава грязевулканических вод (с разными первичными характеристиками – значение $\delta^{18}O$ изменяется от 2‰ до 6‰ SMOW) при взаимодействии с $CO_2$. Видно, что исходный изотопный состав $\delta^{18}O$ воды влияет на величину изотопного сдвига – для воды с большим начальным значением $\delta^{18}O$ положительный кислородный сдвиг будет наступать при более высоких температурах.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные наглядно подтверждают, что вариации химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, а также их утяжеление по $^{18}O$ могут быть обусловлены процессами, происходящими в системе «вода–порода–газ», которой является подводящий канал грязевого вулкана. Избыточное количество углекислого газа создает специфическую геохимическую обстановку в системе, способствуя миграции химических элементов и их перераспределению между фазами грязевулканического вещества.

На основании модельных расчетов установлено, что изотопное переуравновешивание в системе «$CO_2$–вода» может оказывать влияние на изотопный состав сопочных вод, приводя к существенным изотопным сдвигам. На основании этого можно предположить, что грязевулканические воды вовлекаются в процесс изотопного обмена по кислороду-18 с $CO_2$ на современном этапе деятельности грязевого вулкана.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-35-00177.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

2. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // Доклады Академии наук. – № 2. – Т. 440. – 2011. – С. 256-261.

3. Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – № 2. – 2005. – С. 143-158.

4. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // Доклады Академии наук. – № 5. – Т. 477. – 2017. – С. 586-589.

5. Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water // Journal of Physical Chemistry. – Vol. 72. – № 3. – 1968. – P. 800-808.

6. Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor // Geochimica et Cosmochimica Acta. – Vol. 33. – № 1. – 1969. – P. 49-64.

## CORRELATIONS OF ISOTOPE AND HYDROCHEMICAL PARAMETERS OF MUD VOLCANOES: FACTS AND HYPOTHESES

**Nikitenko O.A.**

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

ABSTRACT: The author has analyzed the correlations of isotopic and chemical parameters of the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano waters. The results of the analysis showed that the isotopic and chemical composition of mud-volcanic waters is controlled not only by the flow of water from different depth horizons, but also by the activity of the gryphons. A hypothesis is proposed about the influence of free gas Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano on the isotopic composition of mud-volcanic water.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-304-307

# СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ МОНГОЛО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА

**Оргильянов А.И.[1], Крюкова И.Г.[1], Бадминов П.С.[1], Пыряев А.Н.[2]**
*[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: irig@crust.irk.ru*
*[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия,E-mail: pyrayev@gmail.com*

АННОТАЦИЯ. В статье рассмотрены результаты определений изотопного состава углерода гидрокарбонатов и свободного углекислого газа в минеральных водах Монголо-Сибирского региона. Дана сравнительная характеристика вероятных путей генезиса углекислоты для регионов с различными геологическими условиями: Забайкалье и Монголия, Байкальская рифтовая зона, Восточный Саян. На основании данных о соотношении $CO_2/^3He$ предполагается, что углекислота минеральных вод имеет глубинный (коровый) либо термометаморфический генезис.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение изотопного состава природных вод является одним из приоритетных направлений современной гидрогеохимии. При исследованиях условий формирования минеральных вод, наряду с изотопным составом элементов, непосредственно формирующих молекулу воды (кислород и водород), весьма информативными являются данные об изотопии основных компонентов, обусловливающих их бальнеологические свойства. Для углекислых вод таким компонентом может считаться углерод. Этот элемент является составной частью как углекислого газа ($CO_2$), так и гидрокарбонат-иона ($HCO_3^-$). В бальнеологической практике к углекислым водам принято относить те воды, в которых содержится не менее 0,5 г/л свободной $CO_2$.

В последние годы изучению изотопного состава углерода минеральных вод был посвящен целый ряд публикаций. Так, например, эта тема рассмотрена в работах Лаврушина В.Ю. [2] (Кавказ), Заманы Л.В. [1] (Забайкалье), Чудаева О.В., Челнокова Г.А., Харитоновой Н.А. и др. [4] (Дальний Восток) и др. В настоящем сообщении рассматриваются некоторые результаты исследований изотопного состава углерода углекислых вод на территории Монголо-Сибирского региона.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В период проведения исследований было проведено опробование проявлений углекислых минеральных вод, как в очагах естественной разгрузки, так и во вскрываемых скважинами. Работы производились на территории трех областей развития минеральных углекислых вод, различающихся по геолого-структурным условиям:

1. Горно-складчатые сооружения Забайкалья и Монголии, включая Хэнтэй-Даурское неотектоническое поднятие;
2. Байкальская рифтовая зона (БРЗ);
3. Восточный Саян.

На исследованных водопунктах отбирались пробы воды для определения изотопного состава углерода ($\delta^{13}C_{DIC}$) в гидрокарбонат-ионе (DIC – dissolved inorganic carbon), а также спонтанного газа для определения $\delta^{13}C_{CO_2}$ (в свободном углекислом газе). Для исследований $\delta^{13}C_{DIC}$ использовалась следующая методика: закрытая виала, наполненная 0,1 мл безводной ортофосфорной кислоты, продувалась гелием, затем в нее с помощью шприца помещалось необходимое количество образца (объем помещаемой аликвоты варьировал от 0,02 до 2 мл, в зависимости от концентрации углекислоты в образце). Полученные пробы помещались в термостат при 70 °С на сутки, по истечении которых проводились измерения на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT 253, оснащенном приставкой пробоподготовки GasBench II. Определения $\delta^{13}C_{CO_2}$ проводились путем отбора аликвоты равновесного газа из емкости с образцом в заранее подготовленную виалу, заполненную гелием, с помощью шприца. Объем отбираемого газа варьировал от 0,02 до 2 мл, в зависимости от насыщенности газового образца углекислотой. Для полученных проб проводились измерения на вышеуказанном приборе при 20 °С. В качестве стандартов для измерений были использованы международные стандарты NBS-18 и NBS-19 и ряд внутренних стандартов. Точность определения $\delta^{13}C$ составляла 0,1 ‰.

Кроме изотопии углерода, на исследуемых водопунктах отбирались пробы воды на хими-

ческий анализ. Нестойкие компоненты (в том числе содержание $CO_2$) определялись непосредственно на месте.

Общее содержание водорастворенного гелия измерялось с помощью прибора «ИНГЕМ-1». Соотношение изотопов $^3He/^4He$ определено в лаборатории Физико-технического института им. Иоффе (г. Санкт-Петербург). Некоторые недостающие параметры состава изучаемых объектов заимствованы из материалов, полученных другими исследователями.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследователи минеральных вод Дальнего Востока [4], ссылаясь на ряд зарубежных авторов, приводят следующие интервалы значений $\delta^{13}C$ углекислого газа с точки зрения генезиса: $-26 < \delta^{13}C$ ‰ $< -12$ – органического происхождения; $-8 < \delta^{13}C$ ‰ $< -4$ – мантийного происхождения; $0 < \delta^{13}C$ ‰ $< +2$ – образовавшегося при разложении карбонатных пород. Из указанных интервалов значений $\delta^{13}C$ можно предположить вероятные механизмы генезиса углекислого газа в районах с различными геологическими условиями. Результаты определения $\delta^{13}C_{DIC}$ и $\delta^{13}C_{CO_2}$ для исследованных образцов представлены в таблице 1.

*Забайкалье и Монголия.* Данная территория характеризуется преобладанием изверженных и метаморфических пород, слагающих положительные формы рельефа. Межгорные впадины выполнены, в основном, терригенными эффузивно-осадочными образованиями. Проявления углекислых вод связаны с зонами тектонических разломов. Разгрузка происходит как в виде водных источников, так и посредством «сухих струй» углекислого газа. Как видно (табл. 1), углерод в минеральных источниках этого района имеет относительно «легкий» изотопный состав, примерно соответствующий диапазону, характерному для мантийных газов, а в некоторых источниках даже «легче» его. Предполагать наличие на территории Забайкалья мощных толщ органических осадков вряд ли представляется возможным, поэтому авторы склоняются к глубинному характеру генезиса $CO_2$. Наглядным примером связи изотопного состава углерода с геологическим строением могут служить результаты определения $\delta^{13}C$ в пробах воды из водопунктов Ямкун и Базаново, расположенных в восточной части Забайкалья. Здесь в геологическом разрезе отмечаются пласты известняков (быстринская свита нижнего кембрия). Соответственно, значения $\delta^{13}C$ здесь существенно «тяжелее», чем на остальной территории Забайкалья и близки к интервалу, характерному для $CO_2$, образующемуся при метаморфизме карбонатов. Необходимо отметить, что трудно поддается объяснению довольно «тяжелое» значение $\delta^{13}C$ для курорта Ургучан (-1,6 ‰), где углекислые воды связаны с гранитоидами, и карбонатные породы в геологическом разрезе отсутствуют.

*Байкальская рифтовая зона.* На территории БРЗ проявления углекислых вод отмечены только на ее фланговых частях. Это Тункинская долина на юго-западе и Куанда-Эймнахский район в Становом нагорье. Как видно из таблицы 1, углекислые воды курортов Жемчуг и Аршан характеризуются относительно «тяжелым» $\delta^{13}C_{DIC}$. По-видимому, это можно объяснить происхождением углекислоты за счет термометаморфизма карбонатных пород, мощные прослои которых широко распространены в этом районе. В источнике Травертиновый, расположенном на северо-восточном фланге БРЗ, значения $\delta^{13}C_{CO_2}$ соответствуют глубинному диапазону. Это объясняется непосредственной приуроченностью выхода углекислых вод к молодому голоценовому вулкану, поэтому с большой долей вероятности можно предположить магматический генезис углекислоты, а разница значений $\delta^{13}C_{DIC}$ и $\delta^{13}C_{CO_2}$ указывает на условия выделения $CO_2$, близкие к равновесным).

*Восточный Саян.* Это горная система, в геологическом строении которой принимают участие различные по составу, в том числе и карбонатные, горные породы. Здесь распространены как холодные, так и термальные углекислые воды. Изотопный состав углерода здесь довольно «тяжелый», что примерно соответствует промежуточному положению между магматическим и термометаморфическим происхождением углекислоты.

Необходимо отметить, что ни в одной из проанализированных проб, где имеются совместные определения$\delta^{13}C_{CO_2}$и $\delta^{13}C_{DIC}$ (табл. 1) не зафиксировано их соотношений, соответствующих изотопному равновесию (коэффициент фракционирования между $CO_2$.

Таблица 1. Изотопный состав углерода минеральных вод

| Водопункт | Координаты | t°воды, °C | $CO_2$, мг/л | TDS, г/л | $\delta^{13}C_{CO2}$, ‰ (VPDB) | $\delta^{13}C_{DIC,}$ ‰ (VPDB) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Забайкалье и Монголия | | | | | | |
| Мордойский кислый ключ | N49°44,464′; E112°03,161′ | 13,0 | 293 | 0,229 | - | - 10,0 |
| Источник Джильберийский | N49°22,086′; E111°21,541′ | 4,7 | 537 | 0,637 | - | - 8,7 |
| Скважина в частном доме | N50°45,093′; E115°13,472′ | 2,0 | 1760 | 2,17 | - | - 4,2 |
| Скв., курорт Ямаровка | N50°37,031′; E110°14,923′ | 4,5 | 2086 | 1,61 | - | - 8,4 |
| Скв., курорт Шиванда | N51°43,155′; E115°34,108′ | 1,1 | - | 1,90 | - | - 4,5 |
| Скв., курорт Ургучан | N51°45,188′; E116°41,684′ | 0,8 | 2728 | 1,65 | - | - 1,6 |
| Скв., курорт Молоковка | N51°54,742′; E113°32,901′ | 2,6 | - | 1,34 | - | - 6,8 |
| Озеро, курорт Ямкун | N51°31,604′; E118°19,975′ | 16,7 | 306 | 1,77 | - 6,5 | 0,3 |
| Скв., курорт Ямкун | N51°31,620′; E118°19,623′ | 22,6 | 817 | 1,77 | - | - 2,0 |
| Скв., с. Базаново | N50°57,022′; E117°47,281′ | 0,4 | 1267 | 1,26 | - | - 1,1 |
| Скв. №45, курорт Кука | N51°43,632′; E112°57,236′ | 3,8 | 2640 | 2,98 | - 13,0 | - 9,3 |
| Скв., курорт Оргил | N47°53,846′; E106°54,806′ | 4,1 | 399 | 1,03 | - | -10,7 |
| Источник Минж | N49°07,967′; E108°05,625′ | 1,4 | 2112 | 0,709 | - 13,2 | - 11,8 |
| Байкальская рифтовая зона | | | | | | |
| Скв. 1-Г, курорт Жемчуг | N51°42,992′; E102°25,600′ | 54,5 | 792* | 4,94 | - | - 0,9 |
| Скв. 41, курорт Аршан | N51°55,200′; E102°25,920′ | 44,5 | 927** | 4,18 | - | 0,2 |
| Скв. 39, курорт Аршан | N51°55,195′; E102°25,921′ | 43,0 | 880** | 4,08 | - | - 0,2 |
| Травертиновый ист., верхн. | - | 17,5 | 2447*** | 6,15 | - 5,6 | 0,2 |
| Травертиновый ист., нижн. | N56°13,882′; E117°38,296′ | 14,4 | 2482*** | 5,86 | - 5,5 | - 0,1 |
| Восточный Саян | | | | | | |
| Источник Хойто-Гол | N52°37,265′; E99°00,882′ | 34,9 | 285 | 0,727 | - | - 2,7 |
| Чойган, выход №5 | N52°34,932′; E98°45,429′ | 14,1 | 909 | 1,14 | - 2,1 | 0,3 |
| Чойган, выход №10 | N52°34,902′; E98°45,314′ | 27,1 | 691 | 2,71 | - | 1,0 |
| Чойган, выход №11 | N52°34,904′; E98°45,412′ | 34,3 | 349 | 2,41 | - 1,1 | - |
| Чойган, выход №15 | N52°34,859′; E98°45,320′ | 23,6 | 484 | 2,26 | - | 1,0 |
| Чойган, выход №18 | N52°34,788′; E98°45,415′ | 31,5 | 757 | 1,26 | - | - 0,1 |
| Чойган, выход №19 | N52°34,800′; E98°45,411′ | - | 361 | 1,03 | - 1,6 | - |
| Чойган, выход №27 | N52°34,772′; E98°45,331′ | 22,0 | 788 | 1,61 | - | - 0,3 |
| Источник Сарикта | N52°19,497′; E98°48,032′ | 9,7 | 1203 | 1,23 | - 1,3 | 2,6 |
| Источник Тиссинский | N52°20,192′; E98°47,473′ | 0,5 | 1152 | 0,223 | - 1,2 | - 0,6 |
| Ист. Верхний Кадыр-Ос | N53°23,987′; E96°51,861′ | 9,6 | 1179 | 0,931 | - 4,4 | - |
| Источник Шандал-Ой | N53°28,266′; E96°52,316′ | 2,7 | 1998 | 1,69 | - 3,9 | - |
| Источник Даштыг | N53°30,668′; E96°45,102′ | 3,3 | 1478 | 2,65 | - 4,3 | 0,9 |
| Источник Исвен | N53°18,487′; E97°37,483′ | 5,2 | 1276 | 1,23 | - 4,1 | - 1,9 |

Данные: * – Павлов и др., 1995; ** – Кустов, Сонголов, 2005; *** – Замана и др., 2017.

$HCO_3^-$ при 25 °C составляет 1,014 [7]). Как известно, на изотопное фракционирование углерода в системе $CO_{2(газ)} – CO_{2(водн)} – HCO_3^-$ оказывает влияние ряд факторов, среди которых отмечают температуру, при которой происходит уравновешивание [8], pH среды [9], время, необходимое на уравновешивание и др. Таким образом, полученные данные, по-видимому, указывают на смещение равновесия углекислоты в нативных системах относительно лабораторных за счет ряда внешних факторов.

В последние годы многие исследователи предпринимают попытки определения вероятных путей генезиса углекислоты на основе сравнения $\delta^{13}C$ и соотношения $CO_2/^3He$. В таблице 2 помещены немногочисленные сведения о таких соотношениях для исследуемой территории.

Существуют разные мнения о величине отношения $CO_2/^3He$, соответствующего мантийному генезису. Авторы работы [5] считают, что такой интервал составляет от $10^7$ до$10^{10}$. Как видно из таблицы 2, ни в одной из изученных проб отношение $CO_2/^3He$ не попадает в указанный интервал, располагаясь выше его верхней границы. Из этого можно сделать вывод, что источник поступления углекислоты имеет не

мантийный, а коровый характер. Несомненно, приведенные выводы носят гипотетический характер из-за малого количества данных.

Таблица 2. Отношение $CO_2$/ $^3$He в растворенном газе минеральных вод

| Наименование водопункта | $CO_2$, мл/л | He, мл/л | $^3$He, мл/л | $CO_2/^3$He |
|---|---|---|---|---|
| Кука | 1344 | $1{,}57\times10^{-3}$ | $1{,}27\times10^{-9}$ | $1{,}06\times10^{12}$ |
| Ургучан | 1389 | $2{,}36\times10^{-3}$ | $2{,}6\times10^{-9}$* | $5{,}34\times10^{11}$ |
| Ямаровка | 1062 | $2{,}89\times10^{-4}$ | $2{,}77\times10^{-10}$* | $3{,}83\times10^{12}$ |
| Ямкун | 156 | $1{,}92\times10^{-3}$ | $9{,}02\times10^{-10}$* | $1{,}73\times10^{11}$ |
| Аршан, скв. 41 | 472 | $8{,}14\times10^{-4}$ | $3{,}58\times10^{-9}$ | $1{,}32\times10^{11}$ |
| Жемчуг | 403 | $6{,}84\times10^{-4}$ | $4{,}79\times10^{-9}$ | $8{,}41\times10^{10}$ |

* – данные из работы Лаврушин и др., 1999.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема происхождения углекислого газа в минеральных водах до сих пор носит дискуссионный характер. Так, существует мнение, что генезис $CO_2$ может иметь смешанный характер [6]. Некоторые исследователи считают, что для формирования углекислых вод в алюмосиликатных породах не обязательно участие биохимических процессов и поступление углекислоты из внешних источников [3].

Тем не менее, изложенные в настоящем сообщении результаты исследований позволяют приблизиться к выяснению вопроса о генезисе углекислоты в минеральных водах. Из представленных данных видно, что генезис углекислоты, очевидно, носит различный характер для указанных регионов, а поставленная проблема, несомненно, требует дальнейшего изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Замана Л.В. Изотопный состав природных вод Забайкалья // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Мат-лы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием, Владивосток, 6-11.09.2015 г. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 65-70.

2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. Тр. ГИН РАН. Вып. 599. –М: ГЕОС, 2012. – 348 с.

3. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Углекислые воды – результат физико-химических взаимодействий в системе «вода-порода» // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Мат-лы Второй Всероссийской научной конференции с международным участием, Владивосток, 6-11.09.2015 г. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. – С. 159-162.

4. Челноков Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2008. – 165 с.

5. Челноков Г.А., Харитонова Н.А., Брагин И.В. Состав и генезис газов углекислых минеральных вод юга Дальнего Востока России // Известия ВУЗов.Геология и разведка.– 2013. №5. – С. 42-46.

6. Шварцев С.Л., Харитонова Н.А., Лепокурова О.Е., Челноков Г.А. Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) // Геология и геофизика.– 2017.– Т. 58, №1. – С.48-59.

7. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Соотношения изотопов углерода в стратисфере и биосфере: четыре сценария // Биосфера, – 2010. – Т. 2, №2. – С. 231-246

8. Deuser W.G., Degens E.T. Carbon isotope fractionation in system $CO_2$(gas)-$CO_2$(aqueous)-$HCO_3^-$(aqueous) // Nature. – 1967. Vol. 215. – P. 1033-1035.

9. Lesniak P.M., Sakai H. Carbon isotope fractionation between dissolved carbonate ($CO_3^{2-}$) and $CO_2$(g) at 25º and 40ºC // Earth and planetary science letters. – 1989. – Vol. 95. – P. 297-301.


## STABLE ISOTOPES OF CARBON IN MINERAL WATERS OF THE MONGOL-SIBERIAN REGION


**Orgil'yanov I.A.[1], Kryukova I.G.[1], Badminov P.S.[1], Puryaev A.N.[2]**

[1]*Institute of The Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia,E-mail: irig@crust.irk.ru*

[2] *Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: pyrayev@gmail.com*



ABSTRACT. The article deals with the results of determining the isotopic composition of carbon hydro carbonates and free carbon dioxide in mineral waters of the Mongolian-Siberian region. Comparative characteristics of the likely paths of the Genesis of carbon dioxide for regions with different geological conditions: Transbaikalia and Mongolia, the Baikal rift zone, Eastern Sayan. On the basis of data on the ratio of CO2/3 He, it is not assumed that the carbon dioxide of mineral waters has a deep (crustal) or thermometamorphic genesis.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-308-311

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ПОРОД И ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЙОНА КМВ

**Потапов Е.Г.[1], Дубинина Е.О.[2]**

[1] *Пятигорский государственный научно-исследовательский институт курортологии ФМБА Росси, г. Пятигорск, Россия, E-mail: gidholod@mail.ru*

[2] *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты исследований изотопного состава серы сульфатов и сульфидов пород и подземных минеральных вод района КМВ. Установлено, что подземные минеральные воды района КМВ по изотопному составу серы водорастворенных сульфатов и сульфидов весьма неоднородны и отражают особенности литологического состава водовмещающих пород и геолого-гидрогеохимических процессов, участвующих в процессе формирования этих вод.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В районе Кавказских Минеральных Вод (КМВ) известны различные типы минеральных вод и среди них углекислые, углекисло-сероводородные, сероводородные, радоновые, йодо-бромные и другие. Общепринятым является то, что химический состав подземных минеральных вод района КМВ является результатом взаимодействия подземных вод с вмещающими породами в различных термогазодинамических условиях за счет углекислотного выщелачивания, растворения, катионного обмена, сульфатредукции, высвобождения горных растворов и других процессов. Причем, состав формирующихся минеральных вод во многом зависит от литологии пород с которыми контактируют подземные воды. Так, на Кисловодском месторождении в загипсованных отложениях титонского яруса верхней юры формируются «сульфатные нарзаны», которые при миграции в вышележащие доломитизированные известняки валанжинского яруса нижнего мела насыщаются дополнительно солями магния образуя «доломитный нарзан». В результате контактирования подземных вод с радиоактивными породами интрузивных комплексов гор-лакколитов формируются радоновые воды Пятигорского и Бештаугорского месторождений. Такие же закономерности можно увидеть и на примере других месторождений района КМВ.

Большинство минеральных вод данного района имеют в своем составе соединения серы в виде сульфатов или сульфидов (сероводород). Содержание сульфат-иона в водах разных месторождений варьирует в пределах двух порядков. Например, воды Ессентукского, Нагутского и Кумагорского месторождений содержат очень небольшое количество сульфат-иона (менее 10-50 мг/дм$^3$). В водах Кисловодского месторождения оно возрастает до 0,3–2,0 г/дм$^3$, в водах Пятигорского месторождения – до 0,5-1,2 г/дм$^3$, Железноводского месторождения – до 0,7–1,2 г/дм$^3$ [4]. Концентрация сероводорода изменяется не столь значительно: в минеральных водах Пятигорского месторождения она составляет 5–11 мг/дм$^3$, в водах Ессентукского месторождения – 18–25 мг/дм$^3$и возрастает до 40–60 мг/дм$^3$в водах Кумагорского месторождения.

Изотопные исследования серы в минеральных водах района КМВ впервые были проведены Р.Г. Панкиной с соавторами [3]. Нами выполнены новые определения изотопного состава окисленных и восстановленных форм серы в горных породах и подземных минеральных водах этого региона.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе исследовались углекислые минеральные воды Кисловодского, Бештаугорского и Нагутского месторождений, углекисло-сероводородные Пятигорского и Ессентукского месторождений, сероводородные воды Кумагорского месторождения, а также породы пестроцветной загипсованной толщи титонских отложений верхней юры, песчано-глинистые отложения нижнего мела и мергели палеоцена.

*Изотопный анализ серы.*

Подготовка проб к изотопному анализу серы включала стадию химического выделения сульфатной и сульфидной серы в виде соединений, пригодных для изотопного анализа. Сульфатную серу осаждали из минеральных вод реакцией осаждения с хлоридом бария [1, 6]. Таким образом, вся сульфатная сера анализировалась в виде сульфата бария. Изотопный состав сульфидной формы серы, извлеченной из сероводородных (Кумагорское месторождение) и углекисло-сероводородных вод (Ессентукское

месторождение) определялся в форме сульфида свинца, полученного осаждением сероводорода ацетатом свинца [6] или сульфида железа (пирита) пород.

Препараты $BaSO_4$, PbS и $FeS_2$ были высушены и гомогенизированы непосредственно перед изотопным анализом, который проводился в Лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН на масс-спектрометре DELTA V+ (Thermo, Германия) с помощью элементного анализатора FlashHT 1112. Точность определения величин $\delta^{34}S$ составила ±0.25 ‰ (1σ).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования изотопного состава пород показывают, что изотопный состав серы гипсов и ангидритов титонского яруса верхней юры и сульфатов мергелей эльбурганской свиты палеоцена имеют утяжеленный состав серы $\delta^{34}S(SO_4)$ = 12,2÷12,5‰, соответствующий изотопному составу серы морских сульфатов аналогичного возраста. В тоже время пирит из песчаников аптского яруса нижнего мела имеет облегчённый состав сульфидной серы $\delta^{34}S(SO_4)$ = -11,0‰, который сформировался, вероятно, при микробиологическом замещении захороненных органических остатков моллюсков аутигенным пиритом. Если предположить, что такой пирит формирует сульфатную составляющую нижнемеловых вод (пресных западных и восточных частей КМВ, а также Нагутских минеральных), то облеченный состав этих вод, вероятнее всего, является следствием окисления легких сульфидов в области питания с образованием изотопно легких сульфатов (рис. 1).

Исследования Р.Г.Панкиной с соавторами [3] изотопного состава серы водовмещающих пород титонского водоносного горизонта, представленных гипсами и ангидритами, показало, что они имеют аналогичный изотопный состав – (+12,5 ÷ +20,4) ‰ $\delta^{34}S$, что и циркулирующие в них углекислые минеральные воды. В вышележащих валанжинских доломитизированных известняках происходит некоторое облегчение изотопного состава серы углекислых минеральных вод до +8 ÷ +13‰ $\delta^{34}S$ (скважины 5/0, 5/0-бис Кисловодского месторождения, скважина 19 Пятигорского месторождения).

В песчано-глинистом апт-альбском водоносном комплексе в центральной и западной части района КМВ циркулируют пресные азотные термальные воды, изотопный состав серы сульфатов которых варьирует в пределах -19,6 ÷ -13,1 ‰ $\delta^{34}S$. Весьма близкий изотопный состав серы сульфатов был определен и для термальных углекислых среднеминерализованных содовых вод Боржомского типа Нагутского месторождения: -11,6 ‰ $\delta^{34}S$ (скважина 56-Н), также вскрытых в апт-альбских песчаниках. Как указывалось, выше, изотопный состав серы сульфатов этих вод, вероятно, формируется при окислении рассеянного в песчаниках аутигенного пирита.

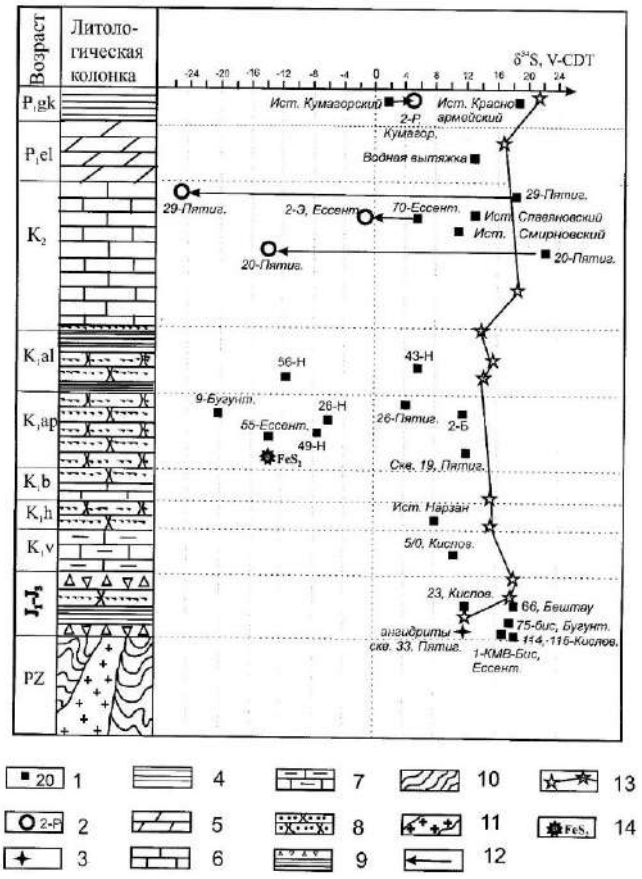



Рис. 1. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов горных пород и подземных вод района КМВ.

Изотопный состав серы подземных вод: 1 – сульфатов, 2 – сульфидов, изотопный состав серы пород: 3 – титонских гипсов, 14 – пирита аптских песчаников. Породы: 4 – аргиллиты, 5 – мергели, 6 – известняки, 7 – доломитизированные известняки, 8 – песчаники, 9 – загипсованная пестроцветная толща, 10 – кристаллические сланцы, 11 – граниты. 12 – изотопный сдвиг: сульфат – сульфид. 13 – кривая эволюции сульфатной серы в океане.

В восточной части КМВ в апт-альбском комплексе вскрыты термальные углекислые (Бештаугорское месторождение) и азотные (Пятигорское месторождение) минеральные воды изотопный состав серы сульфатов, которых весьма близок к аналогичному изотопному составу серы титон-валанжинских вод: +24,2 ÷ +11,96 ‰ δ34S.

Как установлено ранее [2], на Пятигорском месторождении по зонам тектонических разломов титон-валанжинские воды внедряются в вышележащий апт-альбский водоносный комплекс, в котором циркулируют уже смешанные воды. В зависимости от соотношения смешиваемых вод меняется не только химический и газовый состав их, но и изотопный состав серы сульфатов, что подтверждается выполненными исследованиями.

В верхнемеловом водоносном комплексе скважинами вскрыты подземные воды различного состава. Так, в центре региона от Ессентукского до Нагутского месторождения в карбонатных отложениях этого комплекса циркулируют углекислые минеральные воды Ессентукского типа. К востоку от этой зоны в верхнемеловых трещиноватых известняках находятся пресные гидрокарбонатные натриевые, натриево-кальциевые воды. На остальной территории в этих отложениях присутствуют высокоминерализованные и рассольные воды хлоридного натриевого состава.

Изотопный состав серы сульфатов пресных гидрокарбонатных натриевых вод верхнемелового водоносного комплекса определен в воде скважины 70, расположенной в южной части Ессентукского месторождения, вблизи области питания комплекса. Он характеризуется значением $\delta^{34}S$ = +5,45 ‰, что значительно тяжелее, чем в пресных водах апт-альбского водоносного комплекса, но легче, чем в водах титон-валанжинского комплекса.

На Железноводском месторождении к верхнемеловым отложениям приурочены термальные углекислые воды Железноводского типа (Славяновская, Смирновская), а на Пятигорском месторождении – углекислосероводородные воды. На этих месторождениях верхнемеловые воды являются результатом смешения и метаморфизации подземных вод титон-валанжинского, апт-альбского и верхнемелового водоносных комплексов.

Изотопный состав серы сульфатов верхнемеловых вод Пятигорского и Железноводского месторождений варьирует в пределах $\delta^{34}S$ = +12 ÷ +22 ‰. Он очень близок к изотопному составу серы титон-валанжинских вод, которые дают львиную долю сульфатов в природной смеси титон-валанжинских – апт-альбских и верхнемеловых минеральных вод данных месторождений. Однако изотопный состав серы сульфидов минеральных вод Пятигорского месторождения ($\delta^{34}S$ = -25,3 ÷ -15,6 ‰) значительно облегчен по сравнению с исходным изотопным составом серы сульфатов. Это может быть объяснено начальными стадиями бактериальной сульфатредукции минеральных вод Пятигорского месторождения, при которых происходит изотопное фракционирование с образованием сероводорода, обогащенного легким изотопом $^{32}S$. Процесс сульфатредукции на Пятигорском месторождении ограничивается низкими концентрациями водорастворенной органики, служащей энергетическим материалом для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов.

Интересно отметить, что изотопный состав серы сульфидов, образующихся в ходе анаэробной сульфатредукции верхнемеловых вод в районе Ессентукского месторождения, аналогичен исходному изотопному составу сульфатов. Так, изотопный состав сероводорода характеризуется значениями $\delta^{34}S$ = -1,44 ÷+7,3 ‰, при исходном составе $\delta^{34}S$ сульфатов =+5,45 ‰, Полученные данные хорошо согласуются с представлениями о формировании углекислосероводородных вод Ессентукского месторождения за счет сульфатредукции смеси пресных сульфатсодержащих подземных вод, движущихся из области питания с юга, и бессульфатных углекислых минеральных вод типа Ессентуки № 4 и 17, текущих с севера [Потапов и др., 2017]. Близость изотопного состава сульфатов, и образующихся из них сульфидов, может быть объяснена достаточно быстрыми процессами анаэробной сульфатредукции с полным потреблением сульфатов [3].

Изотопный состав серы сульфатов минеральных вод аргиллито-мергельной толщи палеогена колеблется от +1,93‰ на Кумагорском месторождении до +17‰ на Пятигорском месторождении. Он отражает исходный изотопный состав серы сульфатов вод, участвующих в формировании данных минеральных вод.

Изотопный состав серы сульфидов минеральных вод Кумагорского месторождения характеризуется значением $\delta^{34}S$ сульфидов = +5,05÷ +5,27 ‰ и, вероятно, идентичен изотопному составу исходных сульфатсодержащих вод, которые в результате анаэробной сульфатредукции стали практически бессульфатными.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что подземные минеральные воды района КМВ по изотопному составу серы водорастворенных

сульфатов и сульфидов весьма неоднородны и отражают особенности литологического состава водовмещающих пород и геолого-гидрогеохимических процессов, формирующих различные типы минеральных вод этого курортно-рекреационного региона России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахман В.И., Крапивина С.С., Флоренский К.П. Анализ минеральных вод. – М.: ГНИИ КиФ, 1960. – 168 с.

2. Кавказские минеральные воды. Труды ЦНИИКиФ, т. XX1. – М., 1972. – 158 с.

3. Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантаева М.Н. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом. – Геохимия, №9, 1966. – С. 1087-1094.

4. Потапов Е.Г. Геохимия бессульфатных вод. – Курортная медицина, №2, 2013. – С. 6-10.

5. Потапов Е.Г., Данилов С.Р., Гаджиханова С.У. Генезис углекисло-сероводородных минеральных вод Ессентукского месторождения по данным гидрохимических, микробиологических и изотопных исследований. – Курортная медицина, №, 2017. – С. 11-16.

6. Dubinin A.V., Dubinina E.O., Demidova T.P., Kokryatskaya N.M., Rimskaya-Korsakova M.N., Kosova S.A. and Yakushev E.V. Stable isotope evidence for the Bottom Convective Layer homogeneity in the Black Sea. – Geochemical Transactions, 2014, 15:3. DOI: 10.1186/1467-4866-15-3.

## ISOTOPE COMPOSITION SULFUR OF THE ROCKS AND GROUNDWATER OF THE KMV REGION

**Potapov E.G.[1], Dubinina E.O.[2]**

[1]*Pyatigorsk state research Institute of balneology FMBA of Russia, Pyatigorsk, Russia, E-mail: gidholod@mail.ru*

[2]*Institute of Geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

ABSTRACT: The results of the investigation of the sulfur isotope composition of sulphates and sulfides of rocks and underground mineral waters of the KMW region are considered. It has been established that the underground mineral waters of the CMW region, based on the isotope composition of the sulfur of water-soluble sulfates and sulfides, are highly heterogeneous and reflect the features of the lithologic composition of the water-bearing rocks and the geological and hydrogeochemical processes involved in the formation of these waters.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-312-314

# ВАРИАЦИИ $^{234}U/^{238}U$ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ПРОДОЛЬНОЙ СМЕНЫ СТРУКТУРЫ И ПОДГОТОВКИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ ТУНКИНСКОЙ ДОЛИНЫ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ СИСТЕМЫ

**Рассказов С.В.[1,2], Борняков С.А.[1,2], Чувашова И.С.[1,2], Ильясова А.М.[1], Чебыкин Е.П.[1,3]**
[1]*Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, E-mail: rassk@crust.irk.ru*
[2]*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*
[3]*Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, Россия*

АННОТАЦИЯ: Обсуждаются результаты 5-летнего мониторинга отношений $^{234}U/^{238}U$ подземных вод, выполненного с целью изучения подготовки и реализации сильных землетрясений, связанных с эволюцией окончаний Тункинской долины.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Байкальская рифтовая система состоит из сегментов. В ее центральной и северо-восточной частях сочетаются сегменты транстенсионного и раздвигового типа [3]. Юго-западная часть рифтовой системы находится в Центрально-Азиатской орогенной области, образовавшейся в условиях общего сжатия литосферы, на фоне которого проявились сегменты растяжения [5]. В настоящей работе приводятся результаты 5-летнего мониторинга отношений $^{234}U/^{238}U$ подземных вод (в единицах отношений активностей *OA*4/8), выполненного с целью изучения характера подготовки и реализации сильных землетрясений, связанных с эволюцией окончаний Тункинской рифтовой долины, представляющей собой один из рифтовых сегментов Центрально-Азиатской орогенной области.

## 2. СТРУКТУРА ДОЛИНЫ

Тункинская долина рассматривалась как выражение деформаций в единой новейшей структуре – Байкало-Мондинском разломе [4]. Вдоль долины обособляются малые впадины (Быстринская, Торская, Тункинская, Туранская, Хойтогольская и Мондинская), разделенные структурными перемычками (отрогами). В центральной наиболее крупной из них (30×60 км) Тункинской впадине мощность отложений составляет более 2.4 км. На окончаниях долины размеры и мощность отложений впадин уменьшаются в связи с инверсией тектонических движений в Еловско-Култукской и Ниловско-Мондинской секциях.

Судя по распределению разновозрастных вулканогенно-осадочных толщ в рельефе южного борта долины и междувпадинных перемычек, дифференцированный характер движений проявился вдоль долины в течение всего позднего кайнозоя с максимальным контрастом в плиоцене и квартере. Инверсионное перерождение структуры секций, однако, было подчинено разным тектоническим процессам. Еловско-Култукская секция сжималась в результате расплющивания литосферного блока Хамар-Дабана у жесткого края кратонного фундамента Сибирской платформы. Ниловско-Мондинская секция была связующим звеном между центральной Тункинской впадиной рифтовой долины и Хубсугульским сегментом субмеридиональных впадин (Хубсугульской, Дархатской, Бусийнгольской – впадин – подвесок, по Н.А. Флоренсову). Эти впадины формировались как радиальные рифты во фронте Хангайского орогена.

## 3. СЕЙСМИЧНОСТЬ

Восточная Култук-Быстринская часть Тункинской долины была асейсмичной со времени проявления Южно-Байкальского землетрясения 25 февраля 1999 г. ($M_W$=6.0; K=14.6). С развитием восточной части долины пространственно связано сильное Култукское землетрясение 27 августа 2008 г. ($M_W$=6.3, K=15.9) [2]. Из анализа распределения эпицентров землетрясений Южно-Байкальской впадины следует квазипериодический характер сейсмических активизаций. Сильное Южно-Байкальское землетрясение 1999 года и Култукское землетрясение 2008 года соответствовали сейсмическим интервалам 1994-2003 и 2003-2012 гг. Подготовка следующего сильного землетрясения началась в 2013 г. Предполагается проявление сильного землетрясения в конце 2018 – начале 2019 гг. с наиболее вероятной активизацией центральной части Обручевского разлома в районе его сочленения с Ангарским разломом (район пос. Большие Коты).

Западная Монды-Тумеликская часть Тункинской долины была асейсмичной со времени проявления Мондинского землетрясения 5 ап-

реля 1950 г. ($M_W$=6.9) [1, 2]. В 1994–2017 гг. землетрясения концентрировались вдоль Туран-Ильчирской полосы северо-западного простирания, в которой сейсмическая активность подразделяется на временные интервалы продолжительностью около 7, 4 и 8 лет с асейсмичными перерывами 10 месяцев (в 2002 г.) и 14 месяцев (в 2007-2008 гг.). Внутри сейсмических интервалов временные промежутки между землетрясениями не превышали 6 месяцев. В первом интервале (1994-2002 гг.) не было контрастных землетрясений. События 05.06.1994 (К=11.0) и 13.08.1995 (К=11.1) произошли на фоне общего равномерного распределения эпицентров. Во втором интервале (2002–2007 гг.) эпицентры землетрясений сосредоточились в Хойтогольской впадине, в которой случилось главное событие 17.09.2003 (К=13.7). В третьем интервале (2008-2017 гг.) Туран-Ильчирская полоса обозначилась землетрясением 17.02. 2009 (К=11.4) и ее последующие землетрясения не превышали К=11. Сильное землетрясение (К=13.9) в северной части Хубсугульской впадины 15.12.2014 свидетельствовало о включении фактора перестройки сейсмогенерирующей структуры.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОИЗОТОПНОГО МОНИТОРИНГА

Разный характер сейсмических активизаций восточной и западной частей Тункинской долины отражается в характере вариаций *OA*4/8. Повышение значений этого показателя в водах активного разлома свидетельствует об открытии трещин, способствующем улучшению циркуляции подземных вод (извлечению нуклида $^{234}$U из вмещающих трещиноватых пород). И наоборот, снижение *OA*4/8 отражает закрытие трещин, препятствующее циркуляции вод (с уменьшением количества извлеченного нуклида $^{234}$U). Для определения подготовки новых сильных землетрясений на восточном и западном окончаниях Тункинской долины наблюдения были сосредоточены на Култукском и Мондинском полигонах.

На Култукском полигоне, расположенном между Култук-Быстринской асейсмичной зоной и Южно-Байкальской сейсмической, гидроизотопный мониторинг начался в середине 2012 г. Было опробовано 43 станции (скважины и родники), 6 из которых использовались для постоянного отбора проб в среднем через 2 недели. Обоснование выбора пунктов опробования и результаты начального мониторинга приведены в работах [6, 7].

На Мондинском полигоне, расположенном в Монды-Тумеликской асейсмичной зоне и Туран-Ильчирской полосе землетрясений, было опробовано более 35 родников и скважин. В Монды-Тумеликской зоне было определено единственное высокое значение *OA*4/8 = 2.49 в скважине восточной окраины пос. Монды (ст. Mon-D). Другие пробы подземных вод дали значения *OA*4/8, слегка превышающие 1.0. В Туран-Ильчирской полосе землетрясений выделились 2 аномалии: Туранская и Ниловская. Туранская аномалия протянулась субширотно на расстояние 30 км: Шулайский Мус (ст. 97, *OA*4/8=2.38), Мойготы (ст. 129, *OA*4/8=1.91), Туран (ст. 53, *OA*4/8=2.20). Ниловская аномалия отличается от других аномалий Тункинской долины наличием радоновых вод с высокими значениями отношений активностей $^{234}$U/$^{238}$U: ст. NP-1 (*OA*4/8=3.24), ст. NP-3 (*OA*4/8=2.68), ст. NP-2 (*OA*4/8=2.28) при содержаниях U=1.74–2.90 мкг/л. Интересно, что радоновые воды р. Шумак (в 20 км севернее Ниловской аномалии) дали интервал низких отношений *OA*4/8 (1.16-1.26) при подобных сравнительно высоких концентрациях U (3.6-9.9 мкг/л).

Гидроизотопный мониторинг на разных станциях Култукского полигона показал, что при подготовке Голоустенского землетрясения 2015 г. (К=12.4), эпицентр которого находился в 140 км от Култукского полигона, и небольших землетрясений непосредственно на Култукском полигоне во всех случаях сначала наблюдалось закрытие трещин, а затем их открытие с наполнением водой, сопровождавшееся переходом от крупноамплитудных вариаций *OA*4/8 к малоамлитудным, которые обозначали интервал сейсмоопасного состояния разлома.

Мониторинг ст. Mon-D начался 1 февраля 2013 г. Концентрации урана снижались от 1.2 мкг/л до 0.3 мкг/л с резким падением до 0.1 мкг/л в августе 2015 г. Уменьшение концентраций урана сопровождалось снижением изотопных отношений урана от 2.49 до 1.58. Пока изотопные отношения урана оставались относительно высокими (более 2.3), наблюдались отклики на удаленные сейсмические события в виде синхронного возрастания концентрации урана и изотопного отношения. После снижения этих показателей подобные отклики прекратились.

Особое значение имел гидроизотопный отклик на сильное Северо-Хубсугульское земле-

трясение 5 декабря 2014 г. (К = 13,9). В интервале 01.02.2013-19.06.2014 значения *OA*4/8 были повышенными (2.32-2.49) при повышенном содержании U (0.84-1.23 мкг/л). При подготовке и реализации этого землетрясения в интервале 06.10.2014-09.12.2014 значения *OA*4/8 снизились до промежуточного интервала (1.88-2.05) при промежуточном содержании U (0.52-0.66 мкг/л). Начиная с 07.03.2015 установился интервал низких значений *OA*4/8 (1.58-1.73) при низкой концентрации U (0.03-0.67 мкг/л).

Ступенчатое снижение значений изотопных отношений и концентраций урана, связанное с сильным землетрясением, свидетельствует о перестройке сейсмогенерирующей структуры в Мондинско-Тумеликской асейсмичной зоне с последовательным снижением роли глубинных вод активного разлома с повышением роли грунтовых и поверхностных вод. О разбавлении глубинных вод активного Мондинского разлома малоглубинными грунтовыми водами свидетельствуют синхронные изменения концентраций разных элементов в мониторинговых пробах.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы приходим к выводу о разном характере реализации сейсмических процессов на окончаниях Тункинской долины. В отличие от станций Култукского полигона, в которых упругие сейсмогенерирующие напряжения реализовались в закрытии, а затем – открытии трещин, способствовавших циркуляции глубинных вод в активном Обручевском разломе, на Мондинском полигоне имели место сейсмогенные деформации, в ходе которых трещины активного Мондинского разлома последовательно закрывались, препятствуя проникновению в него глубинных вод.

*Отбор проб и аналитические работы по подземным водам были выполнены в рамках государственного проекта Института земной коры № 0346-2016-0005 при финансовой поддержке обработки и анализа сейсмических данных по Иркутской научной интеграционной программе Сибирского отделения Российской академии наук «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа для развития Байкальского региона и его межрегиональных связей» и в рамках работ Китайско-Российского научно-исследовательского центра Удаляньчи–Байкал по новейшему вулканизму и окружающей среде, грант № Р162011012.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голенецкий С.И. Сейсмичность района Тункинских впадин на юго-западном фланге Байкальского рифта в свете инструментальных наблюдений второй половины XX века // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39,. № 2. – С. 260-270.

2. Карта эпицентров последних десяти землетрясений. Иркутск: Байкальский Филиал Геофизической Службы, 2017. http://www.seis-bykl.ru/index.php?ma=1

3. Логачев Н.А., Рассказов С.В., Иванов А.В., Леви К.Г., Бухаров А.А., Кашик С.А., Шерман С.И. Кайнозойский рифтогенез в континентальной литосфере // Литосфера Центральной Азии. Ред. Н.А. Логачев. – Новосибирск: Наука, 1996. – С. 57-80.

4. Парфеевец А.В., Саньков В.А. Напряженное состояние земной коры и геодинамика юго-западной части Байкальской рифтовой системы.– Новосибирск : Академическое Изд-во «Гео», 2006. – 151 с.

5. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Иванов А.В. Корреляция позднекайнозойских тектонических и магматических событий Байкальской рифтовой системы с событиями на юго-востоке Евразиатской плиты // Геотектоника. – 1998. – № 4. – С. 25-40.

6. Рассказов С.В., Чебыкин Е.П., Ильясова А.М., Воднева Е.Н., Чувашова И.С., Борняков С.А., Семинский А.К., Снопков С.В., Чечельницкий В.В., Гилева Н.А. Разработка Култукского сейсмопрогностического полигона: вариации ($^{234}U/^{238}U$) и $^{87}Sr/^{86}Sr$ в подземных водах из активных разломов западного побережья Байкала // Геодинамика и тектонофизика. – 2015. Т. 6б № 4. – С. 519-554. DOI:10.5800/GT-2015-6-4-0192

7. Чебыкин Е.П., Рассказов С.В., Воднева Е.Н., Ильясова А.М., Чувашова И.С., Борняков С.А., Семинский А.К., Снопков С.В. Первые результаты мониторинга $^{234}U/^{238}U$ в водах из активных разломов западного побережья Южного Байкала // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 460, № 4. – С. 464-467.

## VARIATIONS OF A $^{234}U/^{238}U$ IN GROUNDWATER AS AN INDICATOR ON LENGTHWISE CHANGE OF STRUCTURE AND EARTHQUAKE PREPARATION IN THE TUNKA VALLEY OF THE BAIKAL RIFT SYSTEM

**Rasskazov S.V.[1,2], Bornyakov S.A. [1,2], Chuvashova I.S. [1,2], Il'yasova A.M.[1], Chebykin E.P.[1,3]**
[1]*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: rassk@crust.irk.ru*
[2]*Irkutsk State University, Irkutsk, Russia*
[3]*Limnological Institute SB RAS, Irkutsk, Russia*

ABSTRACT: Results of a 5-year $^{234}U/^{238}U$ monitoring in groundwater for study of preparation and implementation of large earthquakes related to the evolution of the Tunka Valley terminations are discussed.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-315-318

# ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНАХ ЛИКВИДИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ШАХТ ПРИМОРЬЯ

**Тарасенко И.А., Зиньков А.В.**
*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: tarasenko_irina@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод, формирующихся в районах ликвидированных угольных шахт Приморья. Показано, что в результате затопления горных выработок в природно-техногенных гидрогеологических структурах последовательно продуцируются водные растворы, соответствующие $HCO_3$-Ca→$HCO_3$-Mg→$HCO_3$-Na→$HCO_3$-$SO_4$-Na→$SO_4$-Na ряду изменения состава. Наблюдаемое распространение $\delta^{34}$S-sulfate и $\delta^{18}$O-sulfate в шахтных водах и изменчивость серы не связана с морским источником, а поступает в результате аэробного и анаэробного окисления пирита, содержащегося в угле. Обогащение вод $^{34}$S свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных концентраций серы. Исследованные воды по изотопному составу δD и $\delta^{18}$O достаточно легкие в сравнении с морскими и не испытывают влияния океанической воды. Они имеют инфильтрогенную природу, являющуюся следствием современного инфильтрационного водообмена. Установлена корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}$O и δD. Величину сдвига $\delta^{18}$O и δD можно использовать для оценки степени взаимодействия системы вода-порода.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В результате затопления угольных шахт сформировались природно-техногенные гидрогеологические структуры, нижняя граница которых определяется подошвой отработанного угольного пласта, а верхняя – высотой зоны водопроводящих трещин над выработанным пространством. В недрах этих структур произошло существенное изменение условий циркуляции подземных вод, сформировался техногенный водоносный комплекс со значительными отклонениями (от природного комплекса) в скоростном (фильтрационном) и напорном (уровневом) аспектах. Взаимодействие воды с горной породой в 200–800 метровой толще обводненных пород привело к растворению, преобразованию, миграции и концентрировании вещества породообразующих минералов, изменению состава подземных и, как следствие, поверхностных вод.

Особенности химического состава подземных вод в сформировавшихся природно-техногенных структурах, формы миграции макро-, микроэлементов и ассоциации равновесных вторичных минералов стабильные в условиях той или иной гидрогеохимической среды, определяются многими факторами от состава пород надугольной и угольной толщ до значений парциального давления $CO_2$ и $O_2$ в системе «вода–порода».

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе рассмотрены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод, формирующихся в районах ликвидированных угольных шахт Приморья. Изотопный анализ серы, кислорода и водорода выполнен в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН.

Пробоподготовка для выполнения изотопного анализа серы проведена с использованием элементного анализатора FlashEA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфата в $SO_2$. Измерение изотопных отношений $^{34}S/^{32}S$ выполнено относительно лабораторного стандартного газа $SO_2$, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127 на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Scientific, Germany) в режиме непрерывного потока гелия. Результаты измерений были представлены в общепринятой форме: $\delta^{34}S = (R_{образец}/R_{стандарт} - 1)$ и выражены в (‰), где $R_{образец}$ и $R_{стандарт}$ – отношение $^{34}S/^{32}S$ в образце и стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов $\delta^{34}$S составляла ±0.1‰ (1σ) для стандартов (n=10) и образцов. Результаты измерений $\delta^{34}$S даны в отношении к международному стандарту VCDT.

Подготовка проб для изотопного анализа кислорода и водорода проведена по стандартной методике высокотемпературного пиролиза воды на углероде. Для получения CO и $H_2$ в результате реакции воды с углеродом при температуре 1450$^o$ C в восстановительных условиях и последующего хроматографического разделения продуктов пиролиза был использован пиролизатор TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany), соединенный с изотопным масс-спектрометром модель MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany). Ввод образцов воды (0,5 мкл) в реактор пиролизатора производился

в автоматическом режиме с использованием автосемплера Combi PAL. Для калибровки аналитической системы в ходе выполнения анализов использовали изотопные стандарты, распространяемые Международным агентством по атомной энергии (Вена): VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water ) $\delta^{18}O=(0,0)‰$; □δD=(0,0)‰; SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) $\delta^{18}O=(-55.50)‰$; □δD=(-427.5)‰; GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) $\delta^{18}O=(-24.76)‰$; δD=(-189.5)‰. Воспроизводимость результатов при анализе образцов контролировалась повторными измерениями лабораторного стандарта и составила в среднем ±0.1‰ и ±0.3‰ для $\delta^{18}O$ и□ δD, соответственно.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья показало их слабокислый до нейтрального pH (6.8-7.6) и минерализацию, варьирующую в пределах 200-6290 мг/л. Природные подземные воды здесь гидрокарбонатные смешанные по катионам. При их циркуляции в природно-техногенных структурах шахт наблюдается повышение в водах концентраций ионов натрия, гидрокарбонатов и сульфатов, рост минерализации. Воды приобретают сульфатно-гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-сульфатный натриевый состав.

С помощью Na/Ca и $HCO_3^-/SO_4^{2-}$ соотношения воды природного водоносного комплекса подразделены на три типа: Ca-$HCO_3$, Mg-$HCO_3$ и Na-$HCO_3$, а воды техногенного водоносного комплекса – на два типа: Na-$SO_4$-$HCO_3$ и Na-$SO_4$.

В результате физико-химического моделирования, выполненного для условий природно-техногенных структур Приморья, установлено, что система вода–порода, закрытая по $CO_2$ (0.01 кг/1кг$H_2O$) и атмосферному газу (0.3 кг/1кг$H_2O$), последовательно продуцирует водные растворы, соответствующие $HCO_3$-Ca→$HCO_3$-Mg→$HCO_3$-Na→$HCO_3$-$SO_4$-Na→$SO_4$-Na ряду изменения состава [2, 3]. Закрытость системы по $CO_2$ всегда означает предохранение водной фазы от увеличения в ней концентрации $HCO_3^-+CO_3^{2-}$ и способствует росту содержаний $SO_4^{-2}$.

Результаты анализов $\delta^{32}S$ и $\delta^{34}S$ показали обогащение вод техногенного комплекса ликвидированных угольных шахт, тяжелым изотопом серы $\delta^{34}S$, значения которого колеблются от 10.0 ‰ до 15.6 ‰.

Расположение точек изотопного состава сульфатов, равновесных с подземными водами техногенного комплекса затопленных угольных шахт свидетельствует о том, что наблюдаемое распространение $\delta^{34}S$-sulfate и $\delta^{18}O$-sulfate в шахтных водах и изменчивость серы не связана с морским источником, что ожидаемо исходя из стратиграфической и структурной позиции угольных бассейнов Приморского края. По изотопным составам δD и $\delta^{18}O$ рассматриваемые воды также более легкие по сравнению с морскими и не подвержены влиянию океанических вод. Фигуративные точки, отвечающие их составу, расположены вдоль глобальной линии метеорных вод (GWML), что указывает на инфильтрогенную их природу (рис. 1).

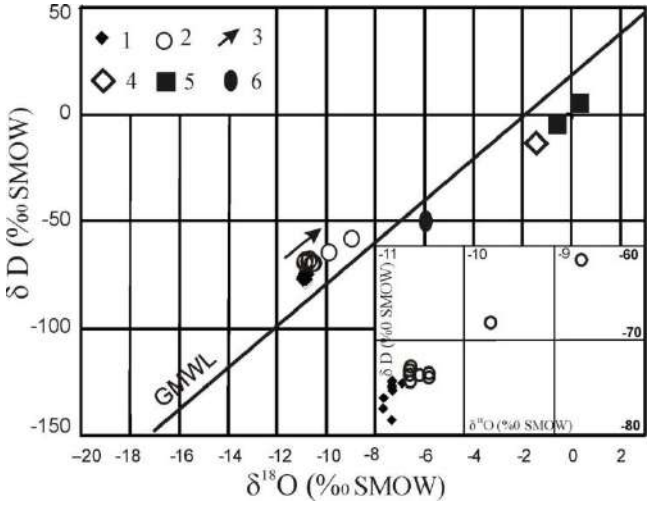



Рис. 1. Диаграмма значений изотопного состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморского края: 1-2 – природные (1) и техногенные (2) воды; 3 – тренд составов изотопов. Стандарт океанической воды [по 1] – 4; морская вода Амурского залива [по 4] – 5; атмосферные осадки юга Приморья [по 4] – 6; GMWL – глобальная линия метеорных вод (линия Крейга). На врезке – увеличенный фрагмент распределения фигуративных точек изотопного состава исследованных вод

Для природного и техногенного комплексов установлен ярко выраженный изотопный состав. Воды техногенного комплекса имеют значения $\delta^{18}O$ (-10.6 до -8.7 ‰) и δD (- 74.4 до -61.3 ‰), в то время как воды природного комплекса характеризуются более низкими значениями $\delta^{18}O$ (-10.9 до -10.7 ‰) и δD (-78.5 до -74.4 ‰). Состав рассматриваемых типов вод определяется временем взаимодействия системы вода-порода, что приводит к росту минерализации и значений $\delta^{18}O$ и δD. Установлена

корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}O$ и $\delta D$.

Известно [5], что содержание $\delta^{18}O$-sulfate маркирует условия, существующие при окислении пирита в природно-техногенных структурах. При почти нейтральном pH окисление пирита предполагает прямое окисление поверхностным молекулярным $O_2$:

$$FeS_2(s) + 7/2O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

В этом процессе есть большая вероятность, что атомы O от атмосферного $O_2$ будут включены в молекулу сульфата. При этом атмосферный $O_2$ изотопно-тяжел ($\delta^{18}O$~23.5‰, [6]) и $\delta^{18}O$-sulfate имеет значение ~24.2‰. При относительно низких pH, где $Fe^{3+}$ является растворимым, окисление пирита происходить по реакции:

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} 8H_2O = 15Fe^{2+} 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (2).$$

При этом 100 % атомов O в $SO_4^{2-}$ приходит из воды и $\delta^{18}O$-sulfate сильно обеднен.

Показано, что большая часть сульфата в рассматриваемы воды поступает в результате окисления пирита, содержащегося в угле. Сернистость углей месторождений Приморского края низкая – 0.2-0.3 % и обусловлена различными сингенетичными и эпигенетическими процессами, в том числе бактериальной сульфат редукцией [7] и ассимиляцией биогенного $H_2S$ в органический материал.

Сделал вывод, что обе реакции (1) и (2) имеют место при окислении пирита углей бассейнов Приморского края, а обогащение вод $^{34}S$ свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных содержаний S.

Показано, что в рассматриваемых природно-техногенных структурах существует зональность геохимических условий. В более глубоких горизонтах имеется переход от аэробных систем ($PN_2$ = 7.7267e-01–8.2929e-01 бар; $PO_2$ = 3.6951e-02–1.4457e-01 бар) к анаэробным, где существует восстановительная обстановка, в которой кислород уже практически отсутствует, а появляются газы биохимического происхождения: метан, сероводород, а также биогенные азот и углекислый газ. Моделирование постепенного снижения концентрации атмосферного газа в системе от 0.3 до 0.003 кг/1кг$H_2O$ при постоянном соотношении масс Т/Ж = 0.032 позволило наглядно продемонстрировать, что уменьшение равновесной концентрации $O_2$ в водном растворе приводит к отрицательным величинам Eh и появлению восстановленных форм серы:

$$SO_4^{2-} + 2H_2O + 2C_{орг.} = 2OH^- + 2CO_2 + H_2S \quad (3)$$

или $8[H] + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$ (4),

метана: $2C_{орг.} + 2H_2O = CH_4 + CO_2$ (5),

или свободного водорода: $C_{орг.} + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$ (6). При этом наряду с сероводородом, метаном и свободным водородом происходит образование углекислоты и гидрокарбонат-иона, что расширяет область существования $HCO_3$-Na типа вод.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлены изотопно-геохимические особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья, показано следующее:

- В районах ликвидированных угольных шахт Приморья последовательно продуцируются водные растворы, соответствующие $HCO_3$-Ca→$HCO_3$-Mg→$HCO_3$-Na→$HCO_3$-$SO_4$-Na→$SO_4$-Na ряду изменения состава;
- Наблюдаемое распространение $\delta^{34}S$-sulfate и $\delta^{18}O$-sulfate в шахтных водах показывает, что изменчивость серы не связана морским источником, а поступает в воду в результате окисления пирита, содержащегося в угле;
- Обогащение вод $^{34}S$ свидетельствует о важной роли бактериальной составляющей в формировании повышенных содержаний S;
- По изотопному составу $\delta D$ и $\delta^{18}O$ исследованные подземные воды достаточно легкие в сравнении с морскими и не испытывают влияния океанической воды;
- Содержание стабильных изотопов в рассматриваемых водах изменяется в пределах, соответствующих диапазону вариаций изотопов метеорных вод. Это указывает на инфильтрогенную природу подземных вод, являющуюся следствием инфильтрационного водообмена;
- Установлена корреляция минерализации исследуемых вод с такими параметрами как $\delta^{18}O$ и $\delta D$. Величину сдвига $\delta^{18}O$ и $\delta D$ можно использовать для оценки степени взаимодействия системы вода-порода;
- В рассматриваемых природно-техногенных структурах существует зональность геохимических условий. В более глубоких горизонтах существует переход от аэробных систем к анаэробным, где преобладает восстановительная обстановка, в которой образуются газы биохи-

мического происхождения: метан, сероводород, а также биогенные азот и углекислый газ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-05-00051.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиннекер Е.В., Писарский Б.И., Шварцев С.Л. и др. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах. – Новосибирск: Наука, 1982. – 240 с.

2. Тарасенко И.А., Зиньков А.В. Условия формирования и особенности химического состава подземных вод при «мокрой» ликвидации угольных шахт в Приморье // Вода: химия и экология, 2014. – № 7. – С. 92-98.

3. Тарасенко, И.А. Геохимические особенности состава и закономерности формирования подземных вод в природно-техногенных гидрогеологических структурах районов ликвидированных угольных шахт // Автореф. дисс. на соискание уч. степени докт. геол.-минерал. наук. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука» ДВО РАН, 2014. – 45 с.

4. Челноков Г.А., Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды юга Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука. – 2008. – 165 с.

5. Balci, N., Shanks, III W.C., Mayer, B., Mandernack K.W. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007. – 71. – P. 3796–3811.

6. Kroopnick, P. and Craig, H. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation // Science, 1972. – 175. – P. 54-55.

7. Spiker, E.C., Pierce, B.S., Bates, A.L., Stanton, R.W. Isotopic evidence for the source of sulphur in the Upper Freeport coal bed (west-central Pennsylvania, U.S.A.) // Chem. Geol., 1994. – 114. – P. 115-130.

## ISOTOPE-GEOCHEMICAL FEATURES OF THE COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE REGIONS OF THE ABANDONED COAL MINES OF PRIMORYE

**Tarasenko I.A., Zinkov A.V.**
*Far Eastern Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia,*
*E-mail: tarasen-ko_irina@mail.ru*

ABSTRACT: Isotope-geochemical features of the composition of groundwaters formed in the areas of the abandoned coal mines of Primorye are considered. It is shown that water solutions, corresponding to $HCO_3$-Ca→$HCO_3$-Mg→$HCO_3$-Na→ $HCO_3$-$SO_4$-Na→$SO_4$-Na, are successively produced as a result of flooding of mine workings in natural-technogenic hydrogeological structures. The observed distribution of $\delta^{34}$S-sulfate and $\delta^{18}$O-sulfate in mine waters and the variability of sulfur is not associated with the marine source, but comes from aerobic and anaerobic oxidation of pyrite contained in the coal. Enrichment of $^{34}$S waters indicates the important role of the bacterial component in the formation of elevated S contents. The investigated waters with respect to the isotope composition δD and $\delta^{18}$O are fairly light compared with the marine ones and are not affected by oceanic water. They have an infiltrogenic nature, which is a consequence of modern infiltration water exchange. Correlation of the mineralization of the investigated waters with parameters such as $\delta^{18}$O and δD is established. The magnitude of the shift $\delta^{18}$O and δD can be used to estimate the degree of interaction of the water-rock system.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-319-323

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КАК ИНДИКАТОР ОБСТАНОВКИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

**Федоров Ю.А.**
*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, fed29@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены геологическое строение и деятельность наземных и подводных грязевых вулканов Таманского полуострова и Темрюкского залива Азовского моря. Изучен изотопный состав углерода нефтяных компонентов и метана, серы сульфида железа, водорода и кислорода водных флюидов грязевых вулканов. Установлены диапазон температуры и глубины, на которых могли залегать очаги водных и углеводородных флюидов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Грязевые вулканы всегда представляли большой интерес не только как объекты научного познания, но и как образования, вызывающие пристальное внимание туристов, а также людей, страдающих различными заболеваниями. Причиной проявления интереса к ним последней категории граждан служат месторождения лечебных грязей, образующихся в результате деятельности наземных и подводных вулканов.

Генерация ими лечебных грязей происходит либо в режиме непрерывного, спокойного излияния на дневную поверхность небольших количеств полужидких глинистых образований вместе с подземными водами и газами, либо при взрывоподобном извержении тех же веществ. Кроме блага, которое приносит вулканическая деятельность в виде излияния серо-голубой лечебной грязи, имеются и негативные последствия влияния на окружающую среду таковой. Это мощные извержения и сопутствующие им землетрясения, а также опасность образования провалов. Размеры кратеров и сальз наземных грязевых вулканов варьируются от нескольких десятков сантиметров до первых метров.

В настоящее время, характерным примером перманентного, но спокойного излияния глинистых масс, служат грязевые вулканы, расположенные на Таманском полуострове. Однако так было не всегда. Извержению грязевых вулканов на полуострове подчас сопутствуют сейсмические явления, выброс газа и камней, выделение значительного количества жидкотекучей грязи, которая, как холодная лава, заливает большие площади и выводит из строя сельскохозяйственные угодья, сооружения и пляжи. Грязевой вулканизм и газо-флюидная разгрузка являются сопряженным отражением активного эндогенного геодинамического режима территории и ее нефтегазоносности [1]. На Таманском полуострове известны и описаны два мощных извержения наземного вулкана Гефест (Гнилая гора) – в 1902 году, когда было разрушено здание грязелечебницы и затем по прошествии 76 лет. Высота выбросов грязевого вулкана гора Гнилая достигала 30 и более метров. Особенно это актуально для тех мест, где наблюдается скопление большого количества людей, принимающих грязевые ванны. При изучении образования наземных и подводных грязевых вулканов большое теоретическое и прикладное значение имеет установление температуры и глубины залегания очагов зарождения водно-газовых флюидов и грязевулканических масс.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В акватории Азовского моря и Керченского пролива (рис.1) имеется ряд подводных вулканов. За деятельностью одного из них - вулкана Голубицкий с 1988 автором настоящей работы проводятся длительные наблюдения [5]. Во время проведения экспедиционных работ вблизи действующего грязевого вулкана Голубицкий и на других участках акватории Азовского моря были отобраны пробы воды и газа из грифонов. В воде были выполнены определения минерализации и химического состава, а также изотопный состав водорода и кислорода её молекул. Определения производились масс-спектрометрическим методом в лаборатории ВСЕГИНГЕО. Для выполнения расчетов температуры и глубины залегания водных флюидов наземных вулканов использовались также результаты определения изотопного состава водорода и кислорода из работ [2–4, 7]. Все определения выражены относительно стандарта SMOW. Для установления пластовой температуры и глубины возможного залегания нефтяных залежей определялся изотопный состав углерода нефтяных компонентов. Анализ изотоп-

ного состава углерода был выполнен в лаборатории изотопного мониторинга качества вод Гидрохимического института (Росгидромет). Результаты выражены относительно стандарта PDB [5]. На схеме (рис.1) представлено местонахождение грязевых вулканов на суше и в акватории моря.

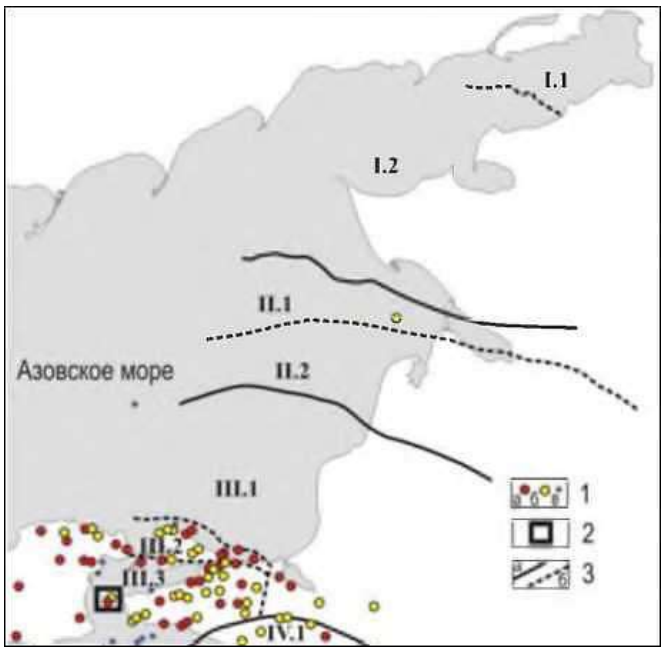



Рис. 1. Распространение грязевого вулканизма в акватории Азовского моря, Керченского пролива и на Керченском и Таманском полуострове (по [1]).
*Условные обозначения - 1 - грязевые вулканы: а - действующие, б - потухшие, в - предполагаемые по геофизическим данным; 2 - границы структур в Российском секторе а) первого порядка; б) второго порядка: Восточно-Европейская платформа: 1.1 - Ростовский выступ, 1.2 - Северо-Азовский прогиб; Скифская плита: II. 1 - Азовский вал, П.2 – Тима - шевская ступень; Предкавказские альпийские прогибы и поднятия: III. 1 - Западно¬Кубанский краевой прогиб, III.2 - Северо-Таманская зона поднятий, III.3 – Керченско-Таманский периклинальный прогиб; Складчато-глыбовое сооружение Большого Кавказа: IV - 1 - покровно-складчатая зона Северо-Западного Кавказа*

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хронология извержения подводных грязевых вулканов Голубицкий и Пересыпский подробно описана в работах [1, 5]. Извержение подводных грязевых вулканов Тамани носит эксплозивный характер. Как правило, оно сопровождалось воспламенением метана, произошедшего в результате образования искр как следствие соударения камней и трения блоков пород. Обследования, выполненные в 2015 г. показали [1], что центром кальдерной структуры служит подводный грязевой вулкан Голубицкий. Радиус кальдеры с видимыми на момент обследования деформациями, смещениями и повреждениями составил 625 метров. Таким образом, диаметр грязевулканической структуры вулкана Голубицкий с активны активным проявлением опасных геологических процессов составляет не менее 1250 метров. Обычно с активизацией вулкана Голубицкий, просыпается еще один грязевой вулкан, но уже наземный – на горе Миска, где появляется небольшой грязевый грифон. При этом в районе псевдовулканического грязевого озера Голубицкое на берегу моря возникают трещины, а в самом водоеме – помутнение воды и выделение газов. На месте, где происходят выбросы грязевой массы и обломков пород образуются острова, которые со временем под влиянием волновой деятельности размываются. Анализ вулканической активности свидетельствует об отсутствии каких-либо временных закономерностей в их извержении.

По описаниям [1, 2, 5] кроме грязевой массы и обломков пород разного литологического состава обнаружены сопочные брекчии, которые подверглись термальному метаморфизму. Он обусловлен воздействием сравнительно высоких температур горевших газов. Предполагается, что температура, при которой брекчии метаморфизованы, могла достигать 600°С. Допускается также, что в отдельных случаях температура в жерлах вулканов во время взрыва могла быть и выше. Отметим, что литологический состав вулканических выбросов и морфология обломков новообразованных островов были идентичны описанным ранее [5]. Таким образом, приводимые выше визуальные наблюдения и находки обожженных брекчий свидетельствуют о взрывном характере деятельности вулканов. Что же послужило первопричиной их подобного поведения? Наиболее приемлемым является предположение о взрыве метана, который по тектоническим нарушениям в периоды сейсмической активности поступал из пластов-резервуаров в жерло вулкана. Однако весьма важным в практическом и теоретическом отношении является вопрос об источнике метана, температуре формирования грязевых масс и глубине залегания корней грязевых вулканов.

Анализ обширной литературы по химическому составу вулканических газов Таманского полуострова свидетельствует о преимущественно метановом характере грязевых вулканов и наши исследования [2, 5]. Источником метана могли служить как нефтяные и газовые

месторождения (термокаталитический метан), так и относительно молодые скопления газов биогенного происхождения. Расчеты с использованием формулы изотопного смешения [6] показали, что в газовых струях грязевых вулканов содержится от 70 до 100% метана термогенного происхождения. Это подтверждает предположение о том, что глубинные газы термокаталитического происхождения, проходя через колонну осадочных отложений, смешиваются в различной с биогенным метаном. При извержении грязевых вулканов большая часть метана выделяется в атмосферу. Собственно, извержение грязевулканической массы носит эпизодический характер и может привести лишь к спорадическому повышению содержания термогенного метана в районах влияния вулканов. Поэтому с удалением от действующего вулкана в воде и донных отложениях содержание термогенного метана снижается до 0 - 30 %. Более существенное воздействие на экосистему моря оказывает перманентная эмиссия газо-водных флюидов через сальзы, образующиеся на площади, занимаемой подводными грязевыми вулканами, подобно тому, как это имеет место на поверхности земли. Существенным отличием подводной грязевулканической деятельности от таковой на суше является то, что она скрыта под мощным слоем донных отложений и может быть достоверно установлена либо на стадии аккумуляции энергии и подготовки к взрыву, или во время самого извержения.

В работах [5] при натурном обследовании острова не было обнаружено запаха сероводорода. Однако этот факт не может служить критерием отсутствия $H_2S$ в составе вулканических газов, поскольку хорошо известна склонность сероводорода к быстрому образованию сульфидов. Косвенным подтверждением его возможного наличия в составе вулканических газов служат находки мелких кристаллов (размером до 3-5 мм) сфалерита по трещинам обломков пород, и особенно пирита и марказита. Серный колчедан встречен в виде стяжений лепешковидной формы и друз кубических кристаллов. Изотопный состав серы пирита был соответственно -10,5 ÷ -7,7‰, что ниже средних значений $\delta^{34}S$ для сульфидов поверхностного слоя донных отложений Азовского моря и тем более их нижних слоев (+1,6‰) [5].

Нами из грифонов грязевулканичского острова, образовавшегося на месте взрыва вулкана Голубицкий, в 1988 г. были отобраны пробы воды и нефтяных компонентов. Минерализация в двух пробах воды изменялась от 14.5 до 17.0 г/л, что существенно превышало соленость в Темрюкском заливе Азовского моря, которая была равна на момент отбора проб 8.9‰. $\delta D$ и $\delta^{18}0$ воды из грифонов соответственно изменялись в пределах -30.0 ÷ -27.0‰ и +0.5÷+0.8‰. Используя, в качестве геологического термометра регрессионные зависимости между $\delta^{18}0$, с одной стороны и температурой и глубиной залегания терригенных и карбонатных коллекторов с другой, предложенные автором статьи в работе [5], рассчитаем температуру и глубину образования водных флюидов вулкана Голубицкий. Температура и глубина их образования составили для карбонатных и терригенных коллекторов соответственно 79.0 ÷ 81.7 0ºС, 138.0 ÷ 143.0ºС и 2.26 ÷2.33 км, 3.95 ÷ 4.1 км. Ранее в работе Федорова Ю.А. [5] на основании изучения изотопного состава углерода нефтяных компонентов из жерла вулкана Голубицкий была высказана гипотеза, что они поступили из относительно неглубоко залегающих (до 1.0 - 2.0 км) скоплений нефти. При геотермическом градиенте для Северного Кавказа, равном в среднем 3.5ºС температура залегания нефтяной залежи будет варьироваться в пределах 35-70ºС. Таким образом, по нашим расчетам с использованием геологического термометра, установлено, что если нефть и подземные воды залегали совместно в карбонатных коллекторах, то они могли мигрировать к поверхности с относительно небольших глубин. Не исключен другой вариант, когда нефть залегала на глубинах около 1.0-2.0 км, а водно-газовый флюид, поступая из терригенных или карбонатных коллекторов с больших глубин, прорывал вышезалегающие нефтеносные пласты.

В работе [2] с использованием гидрохимических термометров (концентрации пар элементов Na-Li и Mg-Li) были рассчитаны средние значения (68-85ºС) температуры образования водных растворов. Отметим, что разброс значений температур формирования грязевулканических вод был большой – от 27 до 423ºС. Рассчитанные глубины формирования подземных вод (при градиенте 40ºС/1км), по мнению этого исследователя, изменялись от 1.0 до 4.0 км. Как видно, диапазон глубин для вулкана Голубицкий по нашим расчетам укладывался в таковой, установленный В.Ю. Лаврушиным. По мнению этого исследователя, он соответствует диапазону залегания отложений майкопа, представленных глинами и аргиллитами.

Для сопоставления наших результатов с данными определения температуры и глубины, с которой могли поступить подземные воды, выполнены расчеты по изотопному составу кислорода из работ [2-4,7] с использованием формул [6]. Расчеты по этим регрессионным зависимостям основаны на том, что изотопный состав кислорода седиментационных вод находился в изотопном равновесии с изотопным составом кислорода карбонатных и терригенных пород. Из расчетов были удалены сведения по трем пробам (сальзы вулканов Кучугурский, Голубицкий и Синяя балка), изотопный состав которых указывал на их возможное смешение с морскими и пресными водами. Расчеты с использованием уравнений регрессии показали, что если водный флюид находился в изотопном равновесии с карбонатными породами, то температура и глубина их образования, соответственно, изменялись от 81 до 142ºС и от 2.3 до 4.5 км, а с терригенными породами – от 146 до 297ºС и от 4.4 до 8.5 км. Таким образом, в целом по нашим расчетам с использованием изотопного геологического термометра температура образования грязевулканических вод могла изменятся от 79 до 297ºС, а глубина – от 2.3 до 8.5 км. Это не противоречит гипотезе о том, что корни грязевых вулканов в зависимости от особенностей строения осадочного чехла залегают на глубинах от 3-4 до 6-10 км. Изучение геологического поперечного разреза через Западно - Кубанский прогиб показал, что до глубины 5-6 км отложения представлены глинами и аргиллитами, которые с погружением осадочных пород сменяются песчанистыми глинами и песчаниками, т.е. по всему разрезу водовмещающие пласты представлены терригенными породами. Только в верхних слоях до глубины 2.5 км в глинисто - аргиллитовых отложениях встречаются пласты песчаников и известняков. Формирование грязевой массы происходило под влиянием термодинамического воздействия и проникающих по разломам и оперяющим их трещинам водно - газовых флюидов. Грязевулканические каналы дренируют мощную толщу терригенных пород. В свою очередь она служила своеобразным буфером, поглощающим воду и тепловую энергию, а проникновение газоводных смесей происходило ступенчато. Это и способствует тому, что изливающаяся на поверхность Земли вулканическая грязевая масса остается относительно холодной и имеет полужидкую консистенцию.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных расчетов с использованием регрессионных уравнений, описывающих зависимости между изотопным составом кислорода подземных вод и литологическим составом коллекторов и изучения геологического строения, высказано предположение, что корни грязевулканических очагов расположены на различных глубинах геологического разреза, представленного преимущественно глинами и аргиллитами. Нельзя исключить вероятность генерации грязевулканических флюидов в песчаных глинах и песчаниках нижнего мела, юры и триаса. В зависимости от литологического состава коллекторов (терригенный или карбонатный), рассчитано, что диапазон температур залегания корней грязевых вулканов мог изменяться от 79 до 297ºС, а глубины залегания вмещающих флюиды пород – от 2.3 до 8.5 км.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-17-01229.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад о состоянии природопользования и об охране окружающей среды Краснодарского края в 2015 году // Краснодар: Министерство природных ресурсов Краснодарского края, 2016. – 483 с.

2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.

3. Селецкий Ю.Б., Поляков В. А. Якубовский А.В., Исаев И.В. Дейтерий и кислород -18 в подземных водах (масс-спектрометрические исследования). – М.: Наука. – 1973. – 144 с.

4. Селецкий Ю.Б. Дейтерий и кислород -18 вв проблеме формирования вод грязевых вулканов// Изв. АН СССР, Сер. Геол. – 1991. – № 5. – С. 133-138.

5. Федоров Ю.А. Особенности мониторинга, контроля и прогноз деятельности подводных грязевых вулканов. // В сборнике трудов «Природные и социальные риски в береговой зоне Черного и Азовского морей. – М.: Триумф. – 2012. – С. 22-32.

6. Федоров Ю.А. Изотопный состав водорода и кислорода подземных вод и литологический состав коллекторов (на примере Северного Кавказа) // Геохимия. – 1989. – № 9. – С. 1359-1363.

7. Nevinskya I., Nevinskya V., Panyushkin V. at al. As attempt to determine the tritium$^{22}$Na, $^{36}$Cl and radon in territory of mud volkano in Taman//Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 90. – P. 331-347.

# ISOTOPIC COMPOSITION AS AN INDICATOR OF THE SITUATION OF GENERATION OF WATER AND HYDROCARBON FLUIDS OF MUD VOLCANOES OF TAMAN PENINSULA

**Fedorov Yu.A.**
*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, fed29@mail.ru*

ABSTRACT: The article deals with the geological structure and activity of land and underwater mud volcanoes of the Taman Peninsula and the Temryuk Bay of the Azov sea. The isotopic composition of carbon of oil components and methane, sulfur sulfide of iron, hydrogen and oxygen of water fluids of mud volcanoes is studied. The range of temperature and depth at which the hearth of water and hydrocarbon fluids could lie are established.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-324-327

# ДИНАМИКА ИЗОТОПОВ $^{2}$H И $^{18}$O В ВОДАХ ТИПИЧНОГО МАЛОГО РЕЧНОГО БАССЕЙНА (ЮЖНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ, РФ)

**Шамов В.В.[1], Токарев И.В.[2], Михайлик Т.А.[1], Козачек А.В.[3]**
[1]*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: vatsuro@gmail.com*
[2]*Ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: tokarevigor@gmail.com*
[3]*Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: kozachek@aari.ru*

АННОТАЦИЯ: Анализируются новые детальные данные о содержании изотопов $^{18}$O и $^{2}$H в основных типах вод типичных малых горных водосборов Приморья в летне-осенний период года. Во влажные годы воды континентальных районов в среднем легче по изотопному составу в сравнении с районами побережья приблизительно в 1,5 раза. Для прибрежно-морских водосборов почвенные воды в изотопном отношении почти неразличимы, для континентальных водосборов лизиметрические воды близки в этом смысле к речным водам, а склоновые грунтовые воды имеют более легкий состав. Близкие значения изотопов в почвенных и речных водах обоих районов указывают на определяющую долю склоновых вод в питании малых рек и, соответственно, низкие значения долей базисного стока (подземного питания) и дождевых вод.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изменения изотопного состава природной воды рассматриваются как индикатор приуроченности воды различным звеньям гидрологического цикла [8, 3 и др.]. Наиболее существенным является изменение изотопного состава воды как в процессе испарения с поверхности океана и других водных поверхностей, так и в обратном процессе конденсации при формировании атмосферных осадков. В связи с этим в метеорных водах уменьшается количество тяжёлых изотопов водорода и кислорода по сравнению с океаническими водами, вода озёр, растений, почв, где доля испарения (транспирации) в общем водном балансе велика, относительно богаты такими изотопами. При прохождении через водоносные горизонты при неизменной окружающей температуре подземные воды характеризуются устойчивым изотопным составом (при её повышении взаимодействие с горными породами может привести к изменению изотопного состава воды). Отмеченные изменения состава изотопов в атмосферных, поверхностных, почвенных и грунтовых водах, в растениях применяются для характеристики гидрологических систем и процессов.

К настоящему времени отрывочные данные о содержании природных изотопов в водах ландшафтов юга Дальнего Востока России получены хабаровскими гидрогеологами [2], а также специалистами Дальневосточного отделения РАН [4, 5]. Анализ межсезонной динамики изотопов $^{2}$H и $^{18}$O в основных географических типах вод горных речных бассейнов региона приводится впервые.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В рамках программы натурных исследований механизмов стокоформирования на репрезентативных малых речных водосборах в южной части горной страны Сихотэ-Алинь в тёплые периоды 2013-2016 годов были массово отобраны 348 нефильтрованных проб дождевой, почвенной и речной воды для последующего их анализа на содержание изотопов $\delta^{2}$H и $\delta^{18}$O. Пробы отбирались в пластиковую и стеклянную посуду объемом от 2 до 10 мл с последующей герметизацией и хранением при температуре от 0 до +14ºС.

Один из районов исследований представляет собой часть территории Верхнеуссурийского биоценологического стационара Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН. Стационар расположен в бассейне р. Правой Соколовки в верховьях р. Уссури и включает экспериментальные малые речные водосборы, типичные для природы южного Сихотэ-Алиня. Ландшафтное описание данного района приводится в ряде публикаций [6]. Второй район исследований удален от первого района на расстоянии 160 км и расположен близ побережья Японского моря и примыкает к экспедиционной базе "Смычка" Тихоокеанского института географии ДВО РАН (пос. Смычка Приморского края РФ). Данный район в ландшафтном отношении характеризует восточный макросклон южного Сихотэ-Алиня. Описание условий района можно найти в нашей публикации [11].

Анализ изотопного состава образцов 2013 года выполнялся на лазерном анализаторе изотопного состава воды Picarro L2120-i в Лаборатории

изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) Арктического и антарктического научно-исследовательского института (ААНИИ). Каждый образец измерялся один раз, через каждые пять измерений образцов выполнялись измерения рабочего стандарта лаборатории, близкого по изотопному составу к значениям анализируемых образцов. Некоторые случайно выбранные образцы (10 % общего числа) для контроля качества измерений обрабатывались дважды. Воспроизводимость результатов составила 0,06 ‰ для $^{18}O$ и 0,30 ‰ для $^{2}H$. В 2014 году анализ проб воды выполнен в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН на лазерном анализаторе Picarro L-2130-i. При этом использовались стандарты МАГАТЭ. Воспроизводимость измерений, определенная путем повторного измерения проб, оказалась равной 0,04 ‰ для $\delta^{18}O$ и 0,5 ‰ для $\delta D$. В 2015 и 2016 гг. пробы анализировались в Ресурсном центре "Геомодель" (Научный парк СПбГУ) на лазерном анализаторе воды Picarro L-2120-i. Неопределенность измерений составляет ±0,12 ‰ по $\delta^{18}O$ и ±1,3 ‰ по $\delta D$, использованы стандарты V-SMOW-2, GISP и LASP, USGS45 и USGS46. Осредненные данные представлены в форме отклонения доли от VSMOWL в ‰ (табл. 1 и 2).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных данных следует, что водосборы, расположенные вблизи морского побережья (бассейн р. Падь Васькова) отличаются более тяжёлым изотопным составом вод речных и склоновых грунтовых потоков, а также почвенных/лизиметрических вод в сравнении с континентальными водосборами (бассейн р. Прав. Соколовки).

Таблица 1. Аппроксимация связи $\delta^{2}H$ и $\delta^{18}O$ в природных водах малых водосборов Приморья

| Характеристика проб воды | Уравнение регрессии $\delta^{2}H = f(\delta^{18}O)$, ‰ | $R^2$ |
|---|---|---|
| GMWL – Глобальная линия метеорных вод | y = 8x + 10 | - |
| RMWL – Региональная линия метеорных вод (Харитонова и др., 2012) | Y ~ 8x | - |
| р. Падь Васькова | | |
| Дождь | y = 5,9801x - 9,1329 | 0.997 |
| Река, болото | y = 5,2374x - 20,204 | 0.442 |
| Почва (лизиметрические воды) | y = 2,5441x - 45,014 | 0.506 |
| Склоновые грунтовые потоки | y = 6,7515x - 2,4115 | 0.298 |
| р. Правая Соколовка, верховья | | |
| Дождь, подкроновые воды | y = 6,8095x - 4,8503 | 0.966 |
| Река | y = 6,8145x - 5,8068 | 0.565 |
| Почва (лизиметрические воды) | y = 5,343x - 26,711 | 0.640 |
| Склоновые грунтовые потоки | y = 3,9105x - 47,757 | 0.195 |

Таблица 2. Осредненные показатели $\delta^{18}O$ и $\delta^{2}H$ в природных водах малых водосборов Приморья

| Речные воды $\delta^{18}O$, ‰ SMOW | Речные воды $\delta^{2}H$, ‰ SMOW | Склоновые грунтовые и родниковые воды $\delta^{18}O$, ‰ SMOW | Склоновые грунтовые и родниковые воды $\delta^{2}H$, ‰ SMOW | Лизиметрические воды $\delta^{18}O$, ‰ SMOW | Лизиметрические воды $\delta^{2}H$, ‰ SMOW | Атмосферные воды $\delta^{18}O$, ‰ SMOW | Атмосферные воды $\delta^{2}H$, ‰ SMOW |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| р. Правая Соколовка, верховья | | | | | | | |
| -14,36 | -103,66 | -14,75 | -105,45 | -14,30 | -103,10 | -8,05 | -59,67 |
| р. Падь Васькова | | | | | | | |
| -10,29 | -74,08 | -10,13 | -70,81 | -10,08 | -70,67 | -6,667 | -49 |

Такой факт известен [3] и связывается с фракционированием изотопного состава воды в процессе многократных циклов испарения-конденсации у поверхности суши, а также с вероятным влиянием испарения с морской поверхности на состав вод прибрежных районов.

Изотопный состав дождевых и подкроновых (собранных под древесным пологом) вод в обоих указанных районах отличается большим разбросом на фоне сравнительно небольшой выборки и, как следствие, невысокой статистической надёжности, хотя нужно отметить, что в среднем изотопный состав

атмосферных вод тяжелее по отношению к почвенным и речным/склоновым водам. В относительно более сухие 2013 и 2014 гг. содержание изотопов $^{18}O$ и $^{2}H$ в почвенных водах верховьев р. Правой Соколовки испытывают больший диапазон колебаний и несколько выше в сравнении с пробами более влажных 2015 и 2016 гг.

Изменение наклона прямой, аппроксимирующей связь $\delta^{18}O$ и $\delta^{2}H$, указывает на возрастание $^{18}O$ при одном и том же уровне $^{2}H$ в почвенных водах по сравнению с метеорными водами. Наклон меняется в пределах одного района при переходе от проб атмосферных вод к почвенным и водам склоновых предпочтительных путей стекания. Обогащение подземных вод изотопом $^{18}O$ может быть обусловлено обменными процессами воды с подстилающими силикатными породами при агрессивном воздействии на них углекислоты [1]. Для почвенных вод континентальных районов возрастание доли тяжелых изотопов кислорода может быть связано, в первую очередь, с процессами испарения, при которых молекулы воды, включающие $^{16}O$, легче и, следовательно, улетучиваются в атмосферу в относительно большем объёме, чем молекулы с $^{18}O$ [7, 9].

В зависимости от соотношения долей дождевых и почвенных вод в объёме речного стока меняется изотопный состав речных проб, отобранных в период формирования дождевого паводка. При этом сильно изменяется амплитуда и направленность колебания данного состава как от паводка к паводку, так и в процессе одного паводкового цикла, что указывает на сложность генетической структуры паводочного стока, очевидно, заметно меняющейся от одной фазы паводка к другой. Основной объем среднего по силе дождевого паводка сопровождается обычно в целом снижением количества тяжёлых изотопов в речных пробах (например, $\delta^{18}O$ – от -11 до -14 ‰).

Во время многодневной летней межени, когда может наблюдаться квантование слоя стокообразования даже на реках II порядка, в пробах из первичных водотоков $\delta^{18}O$ возрастает от -13,5 до -10 ‰, что, очевидно, связано с доминированием в это время на водосборах процессов эвапотранспирации. Данное утяжеление изотопного состава, по некоторым данным для рек I порядка, бывает более значительным, чем таковое, вызванное поступлением в речные потоки дождевых вод ($\delta^{18}O$ – от -14 до -12 ‰). В осеннюю межень – к концу сентября – началу октября – приток тепла сокращается, вегетация прекращается, испарение существенно уменьшается, изотопный состав при этом практически мало отличим от состава речных вод, отобранных в период прохождения паводка и отражающих приток преобладающего в речном стоке объема склоновых/почвенных вод.

## 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, для водосборов, расположенных вблизи морского побережья, характерен более тяжелый изотопный состав дождевых, речных и почвенных вод. Атмосферные воды в пределах исследованных районов не имеют тенденции образовывать непересекающиеся группы. Воды континентальных горных районов Приморья по изотопному составу в целом легче в сравнении с районами побережья приблизительно в 1,5 раза, вероятно, в связи с влиянием на состав вод прибрежных водосборов процессов испарения с морской поверхности. Для "морских" водосборов лизиметрические воды и воды приповерхностных склоновых предпочтительных водопроводящих путей в изотопном отношении практически неразличимы, тогда как для континентальных водосборов лизиметрические воды близки в этом смысле к речным водам, а склоновые – отличаются чуть более легким изотопным составом. Изотопный состав речных вод испытывает сложную неоднозначную динамику в процессе развития дождевого паводка, отражая изменения генетической структуры паводочного стока. В целом близкие значения долей природных изотопов в почвенных и речных водах обоих районов указывают на определяющую долю склоновых вод в питании малых рек района и, соответственно, низкие значения долей базисного стока (подземного питания) и дождевых вод.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-05-00541а, 16-05-00182а, 17-05-00217а) и комплексной программы ФАНО "Дальний Восток" (проекты 15-I-6-089, 18-5-09)*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветштейн В.Е. Изотопы кислорода и водорода природных вод СССР. – Л.: Недра, 1982. – 216 с.

2. Труфанов А.И., Иванов В.Г., Караванов К.П., Кислицын Л.В. Дейтерий и процессы формирования

природных вод юга Дальнего Востока // Ресурсы и химический состав природных вод Дальнего Востока / Вопросы географии Дальнего Востока. – Сб. пятнадцатый. – Хабаровск: Книжное изд-во, 1975. – С. 129-136.

3. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.

4. Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Вах Е.А. Изотопный состав природных вод юга Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. – Т. 31. – № 2. – 2012. – С. 75-86.

5. Чудаева В.А., Чудаев О.В., Юрченко С.Г. Химический и изотопный ($^{18}O/^{16}O$ и $D/^{1}H$) состав грунтовых вод некоторых районов Приморья // Тихоокеанская геология. – Т. 27. – № 6. – 2008. – С. 57-64.

6.Boldeskul A.G., Shamov V.V., Gartsman B.I., Kozhevnikova N.K., Gubareva T.S., Lutsenko T.N. Chemical composition of geographical types of the small river basin waters (Central Sikhote-Alin Mountains, Pacific Asia) // Water Resources. – Vol. 43. – No 1. – 2016. – P. 112-124.

7. Klaus J., McDonnell J.J., Jackson C.R., Du E., Griffiths N.A. Where does streamwater come from in low-relief 8. forested watersheds? A dual-isotope approach // Hydrol. Earth Syst. Sci. – No 19. – 2015. – P. 125-135.

9. Gat J.R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. – No 24. – 1996. – P. 225-62.

10. Moravec B.G., Keller C.K., Smith J.L., Allen-King R.M., Goodwin A.J., Fairley J.P., Larson P.B. Oxigen-18 dynamics in precipitation and streamflow in a semi-arid agricultural watershed, Eastern Washington, USA // Hydrol. Process. – No 24. – 2010. – P. 446-460.

11. ánchez-Murillo R., Brooks E.S., Elliot W.J., Boll J. Isotope hydrology and baseflow geochemistry in natural and human-altered watersheds in the Inland Pacific Northwest, USA // Isotopes in Environmental and Health Studies. – 2015. – http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2015.1008468.

12. Shamov V., Gartsman B., Shekman E., Gubareva T., Tarbeeva A., Lupakov S., Chelnokov G., Kozhevnikova N., Burdukovskiy M., and Orlyakovskiy A. Tracer studies of preferential water flow paths in mountain slopes, Pacific Russia // Proc. 21st International Northern Research Basins Symposium and Workshop. – Yakutsk, Russia, August 6–12, 2017. – Melnikov Permafrost Institute SB RAS Publ. – 2017. – P. 113-122.

## $^{2}H$ AND $^{18}O$ DYNAMICS IN WATER FROM TYPICAL MOUNTAIN CATCHMENTS (SOUTHERN SIKHOTE-ALIN MOUNTAINS, PRIMORSKIY REGION, PACIFIC RUSSIA)

**Shamov V.V.[1], Tokarev I.V.[2], Mikhailik T.A.[1], Kozachek A.V.[3]**

[1]*Pacific Institute of Geography FEB RAS, Vladivostok, Russia, E-mail: vatsuro@gmail.com*

[2]*Center for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL), Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia, E-mail: tokarevigor@gmail.com*

[3]*State Research Center "Arctic and Antarctic Research Institute", Saint-Petersburg, Russia, E-mail: kozachek@aari.ru*

ABSTRACT: New detailed data on $^{18}O$ и $^{2}H$ in principal near-surficial water cycle chains at representative small catchments in the south part of Sikhote-Alin Mountains (Pacific Russia) during warm period of year are given. It is found the seashore catchments have the heavier isotope composition of atmospheric, river and soil water. Supposedly, according to results obtained, in quite humid years the water in continental mountain areas of Primorye has less $^{18}O$ и $^{2}H$ against seashore landscapes approximately in 1.5 times. Soil (lysimetric) water samples and water samples from slope sub-surface preferential flow paths from seashore catchments are almost indistinguishable whereas $^{18}O$ и $^{2}H$ in lysimetric and river samples from continental catchments are close, but samples from slope preferential flow paths have easier isotope composition. Totally, close $^{18}O$ и $^{2}H$ values in soil and river samples from the both areas point to the biggest share of slope water in integral river flow at small catchments there, and, accordingly, low share of underground and rain water inflow.

# 5. ГИДРОГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-328-331

## РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАРЬЕРНЫХ ВОДАХ ЗАВИТИНСКОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

**Абрамова В.А.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия, E-mail: vera_abramova79@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе представлены некоторые результаты гидрогеохимических исследований карьерных озер Завитинского литий-бериллиевого месторождения, горные работы на котором были прекращены в 1997 г. В настоящее время карьерные озера активно используются местным населением для отдыха и рыбной ловли. Установлено, что данные воды содержат аномальные концентрации Li и Sr, в единичных случаях Be. Определены содержания микроэлементов в карьерных водах относительно средних значений для вод зоны гипергенеза, а также нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ для вод водных объектов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного значения.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Более 300 лет Восточное Забайкалье является крупнейшим источником минерального сырья в России [2]. Вместе с тем, горнодобывающая деятельность как действующих, так и заброшенных предприятий оказывает значительное техногенное воздействие на окружающую среду. Особое внимание здесь следует уделить проблеме складирования отвалов вскрышных пород и сульфидсодержащих руд, отходов обогащения (хвостохранилищ насыпного или затопленного типа) и техногенных озер, образованных затоплением карьеров при открытой разработке месторождений. Гипергенные процессы, происходящие в вышеперечисленных техногенных объектах, способствуют активной миграции тяжелых металлов и токсичных элементов, а также их накоплению в природных компонентах, и, зачастую, выше предельно допустимых концентраций. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью изучения геохимического состава вод карьерных озер для оценки эколого-геохимических последствий разработки рудных месторождений.

### 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Особый интерес в связи с составом руд представляет изучение гидрогеохимии крупнейшего Завитинского литий-бериллиевого месторождения, расположенного в Шилкинском районе Забайкальского края. Гидрогеохимические характеристики некоторых техногенных объектов месторождения частично обсуждались в ранее опубликованных работах [1, 4].

Месторождение известно с 1897 г. и сначала отрабатывалось как оловянное [2]. В 1928-1929 гг. в процессе выполнения ревизионных работ было вскрыто большое количество пегматитовых жил (даек) с повышенным содержанием сподумена ($LiAlSi_20_6$), что позволило отнести месторождение к литиевому. В целом в песчано-сланцевой триасовой толще разведано 120 пегматитовых даек, пространственно и генетически связанных с гранитоидами позднемезозойского кукульбейского магматического комплекса ($J_3$) [3].

Площадь месторождения составляет 4,5 км$^2$. Морфология рудных тел сложная, подавляющая часть представлена ветвящимися жильными системами неправильной формы.

Главными рудными минералами являются сподумен ($LiAlSi_20_6$) и берилл ($Be_3Al_2Si_60_{18}$); сопутствующими – петалит ($LiAlSi_4O_{10}$), касситерит ($SnO_2$), колумбит-танталит ($FeTa_20_6$). Основным целевым компонентом руд является литий, другие – ценные примеси. Добыча руды на месторождении велась открытым способом с размещением пород вскрыши во внешних отвалах (рис. 1).

Рис. 1. Местоположение карьерных озер (темное) и отвалов (светлое) Завитинского месторождения и прилегающая территория

Руды обогащались по комбинированной флотационной и электромагнитно-флотационной технологиям. Наряду с редкими минералами из хвостов обогащения извлекался кварц-полевошпатовый концентрат. В последние годы на фабрике также перерабатывалась привозная флюоритовая руда. В 1997 г. работы на Завитинском месторождении были остановлены, а фабрика законсервирована [2].

В настоящее время в контурах месторождения расположены отвалы вскрышных пород и два карьерных озера (рис. 1), которые активно используются местным населением п. Первомайский для отдыха и рыбной ловли.

Для изучения геохимии карьерных вод Завитинского месторождения было проведено опробование. Отбор водных проб производился в полиэтиленовые бутылки в прибрежье из поверхностного слоя в летний период 2016 г. На месте опробования измерялись pH и Eh. Химико-аналитические исследования проб воды на макрокомпоненты и некоторые микроэлементы проведены в аттестованной лаборатории ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Анализы водных проб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) выполнены в аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные по химическому составу карьерных вод Завитинского месторождения представлены в таблице. Для сравнения взяты показатели пробы РМ-12-15, отобранной в 2012 г. [4].

Таблица. Физико-химические характеристики вод рудных карьеров Завитинского месторождения

| Показатели | Шифр пробы | | | | | ПДК (мг/л) [5, 6] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ЗВ-16-2 | ЗВ-16-3 | ЗВ-16-4 | ЗВ-16-5 | РМ-12-15 | Рыб/хоз. | СанПиН |
| Eh, мВ | 147 | 152 | 157 | 172 | - | - | - |
| pH | 7.65 | 7.65 | 7.72 | 7.24 | 8.40 | - | - |
| $CO_2$,мг/л | 1.32 | 1.32 | 10.8 | 1.10 | - | - | - |
| $HCO_3^-$ | 108.6 | 109.8 | 111.0 | 39.6 | 97.6 | - | - |
| $SO_4^{2-}$ | 796.8 | 828 | 816 | 1114 | 565.0 | 100 | 500 |
| $Cl^-$ | 32.4 | 32.7 | 33 | 20.1 | 28.2 | - | - |
| $F^-$ | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 1.04 | 0.52 | - | - |
| $NO_3^-$ | 1.13 | 1.3 | 1.36 | 0.62 | - | 40 | 45 |
| $NO_2^-$ | 0.013 | 0.012 | 0.019 | 0.009 | - | 0.08 | 3.0 |
| $NH_4^+$ | 0.3 | 0.26 | 0.24 | 0.23 | - | - | - |
| $Ca^{2+}$ | 254.9 | 257.3 | 250.3 | 327.1 | 179.4 | - | - |
| $Mg^{2+}$ | 67.4 | 72.5 | 74.7 | 87.9 | 40.28 | - | - |
| $Na^+$ | 31.9 | 30.6 | 29.5 | 24.6 | 36.75 | - | - |
| $K^+$ | 7.86 | 7.54 | 8.15 | 9.87 | 9.47 | - | - |
| Σ ионов | 1301 | 1339 | 1324 | 1625 | 957 | - | - |
| Si | 1.45 | 1.60 | 1.56 | 5.11 | 1.03 | - | - |
| $P_{общ.}$ | 0.058 | 0.06 | 0.058 | 0.06 | 0.16 | - | - |
| Sr | **3.58** | 3.51 | 3.48 | 3.04 | 1.14 | 0.4 | 7.0 |
| Fe | 1.04 | 0.03 | 0.02 | 0.11 | 0.0826 | 0.1 | 0.3 |
| Mn | 0.33 | 0.02 | 0.01 | 0.23 | 0.0021 | 0.01 | 0.1 |
| Zn | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.190 | 0.0017 | 0.01 | 5.0 |
| Al | 11.3 | 15.6 | 16.8 | 10.9 | 0.0431 | 0.04 | 0.5 |
| Cu, мкг/л | 6.03 | 3.82 | 4.14 | 6.04 | 2.95 | 0.001 | 1.0 |
| Pb | 1.27 | 1.00 | 0.88 | 0.85 | н.о. | 0.006 | 0.03 |
| As | 9.32 | 8.07 | 8.86 | 0.33 | 5.0 | 0.05 | 0.01 |
| Ni | 1.32 | 1.15 | 1.32 | 8.4 | 6.81 | 0.01 | 0.02 |
| Cd | 0.39 | 0.04 | 0.49 | 0.48 | 0.38 | 0.005 | 0.001 |
| Co | 0.0058 | 0.0013 | 0.0033 | 0.0045 | н.о. | 0.01 | 0.1 |
| *Be* | *0.015* | *0.017* | *0.018* | ***2.64*** | - | 0.0003 | 0.0002 |
| *Li* | *2607* | *2685* | *2595* | ***3877*** | - | 0.08 | 0.03 |

Примечание: н.о. – элемент не обнаружен; прочерк – отсутствие данных. Курсивом – по результатам анализов методов ICP-MS. Места отбора проб: ЗВ-16-2, ЗВ-16-3, ЗВ-16-4 – из основного карьерного озера; ЗВ-16-5 – из второго карьерного озера; РМ-12-15 – проба 2012 года [4].

По результатам исследований установлено, что воды карьеров нейтральные и слабощелочные, значения pH варьируют в пределах 7.24-8.40.

По химическому составу воды сульфатные магниево-кальциевые. Согласно данным таблицы, отмечается существенный рост значений минерализации и концентрации ионов $SO_4^{2-}$. Щелочные значения pH при сульфатном составе воды карьеров свидетельствуют о высоком потенциале нейтрализации вмещающих пород.

Как видно из таблицы, из микроэлементов аномальные концентрации имели литий и стронций – до 3.87 и 3.58 мг/л соответственно. Содержание бериллия в одной пробе составило 2.64 мкг/л (табл.). Миграция Be в карьерных водах ограничивается высокими значениями pH.

Сравнение содержаний некоторых микроэлементов в карьерных водах относительно средних значений для вод зоны гипергенеза [7] показало значительное превышение для Sr, Al, Li, Mn, Ni, As и Cd, в единичных случаях для Fe, Zn и Be (рис. 2).

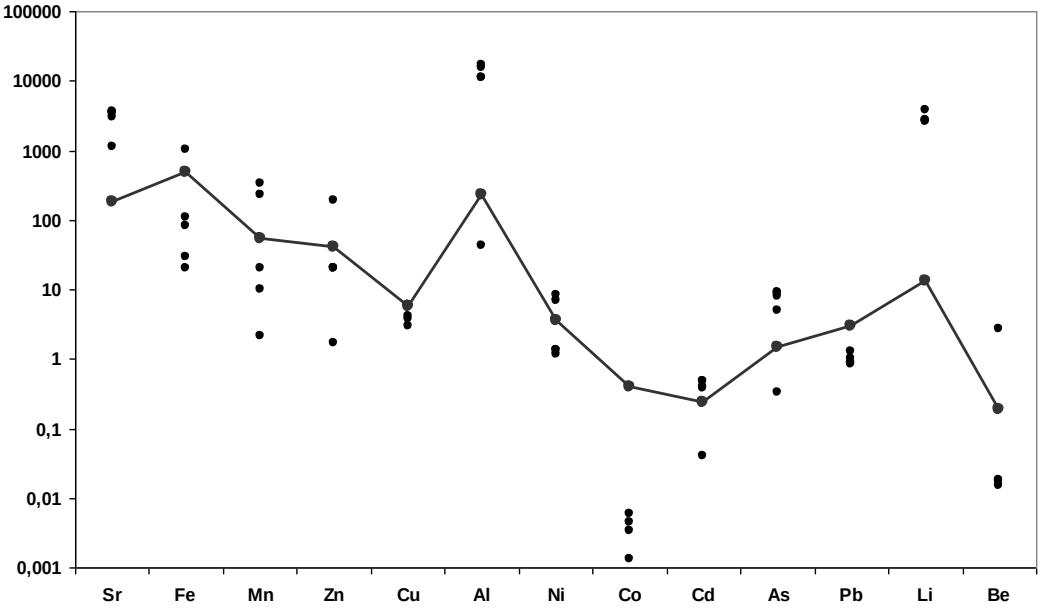



Рис. 2. Содержания микроэлементов в карьерных водах относительно средних значений для вод зоны гипергенеза (линейный график) по [7]

Для оценки эколого-геохимического состояния карьерных вод в таблице представлены единицы ПДК химических веществ для вод рыбохозяйственного значения [5] и нормы СанПиН для питьевой воды [6]. Сравнительный анализ исследуемых вод показал превышение рыбохозяйственных норм до десяти и более раз для Li, Fe, Sr, Mn, Zn, Cu, Be и нормативов питьевой воды для Li, Fe, Mn и Be. И в том, и в другом случае, отмечено превышение над ПДК в тысячи раз для Al и сульфатов ($SO_4^{2-}$). Понятно, что поступление таких вод в речную сеть прилегающей территории в результате естественного стока или откачки может вызвать ее загрязнение, а также оказаться весьма опасными для здоровья человека.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основным фактором, контролирующим геохимические параметры техногенных вод месторождения, является состав руд и вмещающих пород. При горных работах их воздействие существенно усиливается в результате более интенсивного водообмена и развития процессов окисления сульфидов, содержащихся в рудах. Полученные результаты могут быть использованы для оценки эколого-геохимических последствий разработки рудных месторождений и при гидрогеохимических поисках разных масштабов. Необходимость дальнейшего изучения гидрохимического состава техногенных вод и экогеохимии токсичных элементов, как в научном, так и прикладном плане представляется очевидной.

*Подготовлено в рамках бюджетных исследований ИПРЭК СО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова В.А., Замана Л.В. Гидрогеохимия техногенных объектов Завитинского редкометального месторождения (Восточное Забайкалье) // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVII Всероссийской моло-

дежной конференции с участием исследователей из других стран. – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2017. – С. 19–20.

2. Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: история, современное состояние, проблемы, перспективы развития. / Г.А. Юргенсон, В.С. Чечеткин, В.М. Асосков и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 574 с.

3. Загорский В.Е., Шокальский С.П., Сергеев С.А. Возраст, длительность формирования и геотектоническая позиция Завитинской литиеносной гранитно-пегматитовой системы (Восточное Забайкалье) // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 460. - № 2. – С. 198-203.

4. Замана Л.В., Чечель Л.П. Эколого-геохимическая оценка водоемов рудных карьеров Восточного Забайкалья // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Эволюция биосферы и техногенез", посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН 2016. - С. 123-125.

5. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН. 2.1.5.1315-03. – М.: Минздрав РФ, 2003. – 154 с..

6. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН. 2.1.1074-01. Вода питьевая. –М.: Минздрав РФ, 2001. – 89 с.

7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

## ORE ELEMENTS IN CAREER WATERS ZAVITINSKOE RARE METAL DEPOSIT (EASTERN TRANSBAIKALIA)

**Abramova V.A.**

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: vera_abramova79@mail.ru*

ABSTRACT: The paper presents some results of geochemical research of the waters of quarry lakes Zavitinskoe lithium-beryllium deposits, mining works which was discontinued in 1997. At the present time the career of the lake is actively used by local residents for recreation and fishing. It was found that these waters contain anomalous concentrations of Li and Sr, in isolated cases of Be. The content of trace elements in the quarry waters relative to the average values for the waters of the hypergenesis zone, as well as the standards of the maximum permissible concentrations of chemicals for drinking water and fishery value.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-332-335

# ГИДРОГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА КИЗЕЛОВСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

**Бачурин Б.А., Фетисова Н.Ф.**
*Горный институт Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, E-mail: bba@mi-perm.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены особенности загрязнения гидросферы Кизеловского угольного бассейна на постэксплуатационном этапе. Показано, что после закрытия шахт последствия техногенеза продолжают негативно сказываться на состояние гидросферы. Основной причиной этого являются изливы шахтных вод и стоки породных отвалов, приводящие к экстремальным загрязнениям рек сульфатами, железом, алюминием и рядом токсичных микрокомпонентов. Исследованы формы нахождения тяжелых металлов и органических соединений в угольно-породных отвалах и шахтных водах. На основе экспериментального моделирования поведения систем «порода – вода» рассмотрен характер эмиссии данных поллютантов в техногенные потоки рассеяния.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Прекращение добычи угля и ликвидация угледобывающих предприятий Кизеловского бассейна не решило геоэкологических проблем, возникших в процессе длительной эксплуатации бассейна [1, 4, 5]. Вследствие прекращения шахтного водоотлива произошло затопление горных выработок с образованием в отработанных шахтных полях техногенного водоносного горизонта, разгружающегося в вышезалегающие горизонты подземных вод и на поверхность через горные выработки и родники. Как и во время функционирования угледобывающих предприятий, шахтные воды имеют кислую реакцию (pH=2-3), сульфатный состав и отличаются высоким содержанием железа, алюминия и ряда микрокомпонентов.

Другим источником загрязнения являются угольно-породные отвалы, объем стоков с которых в зависимости от количества осадков колеблется от 27,9 до 37,3 $м^3$/ч. В результате действия атмосферных осадков из складированных пород выщелачиваются в больших концентрациях такие микроэлементы как бериллий, литий, марганец, алюминий, железо. Их содержание в сточных водах с отвалов превышает предельно допустимую норму в сотни и тысячи раз. В меньшем количестве, обнаруживается кадмий, кобальт, никель, кремний и сульфатный ион.

Приоритетным фактором, регулирующим процессы миграции поллютантов, является выщелачивание твердой фазы отходов атмосферными осадками.

Как показывает анализ современного состояния эколого-геохимической изученности отходов угледобывающей промышленности, несмотря на значительный объем проведенных исследований, многие аспекты их выщелачивания остаются относительно слабо изученными, что затрудняет оценку их экологических последствий. Как показывает опыт исследований, прогноз состава стоков породных отвалов должен базироваться на учете их минералогического состава и форм нахождения потенциальных поллютантов, определяющих потенциал кислотного дренажа и масштабы выщелачивания отдельных микроэлементов.

Имеющиеся данные свидетельствуют, что трансформация пород отвалов под влиянием гипергенных факторов сопровождаются деструктивными реакциями физико-химической природы, приводящими к повышению геохимической подвижности соединений [2].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной целью проведенных исследований являлось определение содержания и форм нахождения токсичных минеральных и органических соединений в породных отвалах, представленных сильно пиритизированными обломками алевролитов, аргиллитов и песчаников с включениями и прослоями каменного угля. Изучаемыми объектами являлись грунто-смеси 8 разновозрастных породных отвалов, прилегающие к ним почвы и подотвальные воды.

Для оценки геохимической подвижности и миграционных свойств тяжелых металлов (ТМ) проведено атомно-абсорбционное определение содержания кислоторастворимых (извлекаемых горячим раствором 5н $HNO_3$), подвижных (ацетатно-аммонийный буферный раствор) и водорастворимых форм, что позволяет учесть участие в миграции ионообменных и непрочно связанных соединений и оценить возможные масштабы усиления их эмиссии при изменении окислительно-восстановительного равновесия среды.

При изучении органической составляющей отходов и стоков основное внимание уделялось битуминозным компонентам (ХБА), являющихся наиболее миграционно-способными фракциями ОВ [3]. При их исследовании использова-

лись современные химико-аналитические методы, позволяющие судить о структурно-групповом и индивидуальном составе органических соединений и характере их геохимической трансформации: тонкослойная (ТСХ), инфракрасная спектроскопия (ИКС), хромато-масс-спектрометрия (ХМС).

Учитывая, что одним из основных факторов, влияющим на преобразование отходов и масштабы эмиссии поллютантов в природные геосистемы, являются атмосферные осадки, комплекс исследований дополнен экспериментальным моделированием поведения систем «отходы – вода» (последовательное 4-кратное растворение в дистиллированной воде).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приводятся результаты изучения характера загрязнения исследованных отходов и стоков Кизеловского угольного бассейна тяжелыми металлами и органическими соединениями и оценка возможных масштабов их поступления в гидросферу с техногенными потоками рассеяния.

Тяжелые металлы. Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют, что содержание кислоторастворимых форм ТМ уменьшается в следующем ряду: Fe >> Cr > Mn > Pb, Cu, Zn > Ni > Co > Cd. Близким распределением характеризуются исследованные ТМ по степени доступности растениям: Fe >> Mn > Cr > Zn, Ni, > Cu > Pb, Co, Cd. Следует отметить, что зафиксированные концентрации данных форм ТМ в породах отвалов не превышают принятые в России ПДК и ОДК для почв.

Распределение содержания водорастворимых форм ТМ в грунто-смесях отвалов несколько отличается: Fe > Zn, Mn, Cu > Ni > Pb, Co, Cd. Зафиксированные концентрации водорастворимых форм ТМ повсеместно превышают значения ПДК вод рыбохозяйственных водоемов.

В балансе валового содержания ТМ доля кислоторастворимых форм ТМ не превышает 27%, подвижных – 5-6%, водорастворимых – 2%, т.е. их количества, способные принимать участие в техногенных потоках рассеяния и поглощаться биотой, составляют лишь незначительную часть от общего количества, содержащегося в отходах угледобывающего производства.

Результаты исследования почвенного покрова на участках, прилегающих к отвалам, подтверждает эмиссию ТМ в природные геосистемы за счет водно-эрозионных процессов, причем на отдельных участков отмечается более высокое содержание их подвижных форм, что обусловлено накоплением миграционных соединений на природных геохимических барьерах.

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в угольно-породных отвалах и почвах

| ТМ | Содержание, мг/кг (min-max) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | породы | | | почвы | | |
| | к/р | подв. | в/р | к/р | подв. | в/р |
| Fe | 1691,0-19380,3 | 130,1-918,2 | 0,3-167,0 | 9367,0-35650,0 | 97,3-734,2 | 2,4-392,0 |
| Cr | 10,0-55,1 | 1,8-18,9 | 0,3-0,7 | 0-23,5 | 0-8,9 | 0-1,5 |
| Mn | 2,6-48,8 | 0,6-21,6 | 0-2,6 | 7,5-47,8 | 1,8-9,7 | 0,2-4,8 |
| Pb | 2,1-27,7 | 0-2,2 | 0-1,1 | 0-3,5 | 0-0,3 | 0-0,2 |
| Cu | 4,1-24,3 | 0,2-4,0 | 0-2,9 | 3,8-110,2 | 0,2-2,2 | 0,2-1,8 |
| Zn | 3,7-22,6 | 0,6-6,7 | 0,2-2,2 | 12,3-102,3 | 1,2-8,8 | 0,3-2,5 |
| Ni | 2,9-11,8 | 0,3-2,4 | 0-1,7 | 2,1-45,8 | 0,8-3,2 | 0,06-1,8 |
| Co | 0-4,3 | 0-1,7 | 0-0,8 | 1,9-14,3 | 0,2-1,0 | 0,05-0,56 |
| Cd | 0-3,4 | 0-1,0 | 0-0,7 | 0-3,5 | 0-0,3 | 0-0,2 |

Формы ТМ: к/р – кислоторастворимая, подв. – подвижная, в/р – водорастворимая.

Результаты экспериментального моделирования поведения систем «отходы – вода» свидетельствуют, что при последовательном многоэтапном воздействии воды происходит повышение геохимической подвижности ТМ и увеличению содержания их миграционно-способных форм. В процессе выщелачивания содержание Fe в водных вытяжках колебалось в пределах 0,15-0,76 мг/дм$^3$; максимальные концентрации других микроэлементов не превышали 0,05-0,08 мг/дм$^3$. Исследование состава подотвальных вод показывает, что они характеризуются кислой реакцией (pH – 3,0-3,4) и повышенным содержанием сульфатов (3376-9274 мг/дм$^3$). Содержание в них ТМ характеризуется следующими значениями (мг/дм$^3$): $Fe_{общ}$ – 42-876; Mn – 3,31-13,91; Zn – 0,13-18,0; Ni –

0,18-4,44; Cu – 0,04-1,32; Pb – 0,17-0,55; Co – 0-0,67; Cr – 0,01-0,95; Cd – 0-0,14.

Экспериментально установлено, что после взаимодействия с водой содержание в отходах подвижных форм Ni, Fe, Mn, Cd, Co возрастает в 2 раза, а Zn, Cu, Cr – в 3 раза, по сравнению с их исходным содержанием, что свидетельствует о разрушении прочносвязанных с минеральной матрицей комплексов и переводом соединений в миграционно-способные формы.

Органические соединения. Содержание битуминозных веществ (ХБА) в исследованных грунто-смесях относительно невелико – 0,5-6,0 г/кг, из них на долю углеводородных соединений (нефтепродуктов) приходится всего 2-13% ХБА (0,04–2,39 г/кг). По данным лабораторного моделирования поведения системы «отходы – вода» водные вытяжки грунто-смесей отвалов характеризуются следующими показателями: содержание аквабитумоидов (ХБА) – 0,60–2,35 мг/дм$^3$, НП – 0,05–0,80 мг/дм$^3$. В отдельных водных вытяжках зафиксировано присутствие фенолов 0,002–0,005 мг/дм$^3$, более высокие концентрации которых отмечены в шахтных водах (0,03–0,10 мг/дм$^3$).

По данным ХМС битумоиды водных вытяжек пород отвалов представлены преимущественно алифатическими УВ и гетеросоединениями с явным доминированием кислородсодержащих структур (табл. 2).

Таблица 2. Состав битумоидов отходов угледобывающего производства (% на МНФ ХБА)

| Объект | Углеводороды | | | Гетеросоединения | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | алканы | нафтены | арены | O-содер-жащие | N-содер-жащие | S-содер-жащие | Hal-содер-жащие | поли-элемен-тные |
| Породы отвалов | 42,8-52,7 | 1,2-1,7 | 4,6-7,3 | 15,4-49,2 | 0,8-1,9 | 0-10,1 | 1,4-3,1 | 0-8,0 |
| Водная вытяжка | 54,6-62,5 | 1,7-1,8 | отс. | 33,2-34,4 | 0-0.2 | отс. | 1,4-6,6 | 0-3,7 |
| Подотвальные воды | 16,0-24,2 | 0-1,1 | 0,3-0,5 | 65,1-65,4 | 4,5-9,7 | 0-4,1 | отс. | 4,3-4,4 |
| Шахтные воды | 6,4-19,5 | 0,6-3,2 | 0-1,1 | 70,0-84,6 | 0,4-3,0 | 0-1,5 | 0,2-2,8 | 0-6,1 |

Алифатические УВ представлены рядом $C_{10}$-$C_{44}$ с бимодальным распределением н-алка-нов (первый максимум $C_{13}$-$C_{14}$, второй $C_{20}$-$C_{21}$ или $C_{35}$-$C_{36}$), наличием изоалканов, алкенов и изопреноидов с длиной цепи $C_{10}$-$C_{22}$. Кислородсодержащие соединения включают алифатические нормальные, разветвленные, насыщенные и ненасыщенные спирты карбоновых кислот и их производные. Ароматические кислородные структуры представлены фуранами, фенантренами и фталатами. На долю последних приходится 11,4 -23,9 % углеводородной фракции выщелачиваемых комплексов.

Моделирование поведения системы “порода – вода” показало, что инфильтрующиеся воды выносят целую гамму органических соединений, многие из которых с экологической точки зрения практически не изучены. В качестве основных индикаторов присутствия угольной органики в составе аквабитумоидов могут рассматриваться гидрированные аналоги полициклических ароматических соединений (нафталины, фенантрены, антрацены). Среди идентифицированных структур обращает особое внимание возросшее количество низкомолекулярных, ненасыщенных, галогенированных углеводородов и оксиранов, свидетельствующих об активном протекании в породных отвалах физико-химических и биохимических процессов деструктивного и синтетического характера.

Исследование состава подотвальных вод показало значительный уровень их органического загрязнения: ХБА – 0,80-11,38 мг/дм$^3$, НП – 0,20-1,75 мг/дм$^3$, бензол – 0,36-0,39 мг/дм$^3$, толуол – 0,11-0,17 мг/дм$^3$, фенолы – 0,03-0,06 мг/дм$^3$. По всей видимости, данное явление обусловлено многоэтапным воздействием атмосферных осадков на породы отвалов, приводящим к поступлению в водную фазу не только легкорастворимых соединений, но и прочно связанных с минеральной матрицей структур. Аквабитумоиды подотвальных вод, в отличие от водных вытяжек пород, более окисленные – на долю смолисто-асфальтеновой фракции приходится до 79%. По данным ХМС в составе ХБА доминируют неуглеводородные структуры, при подчиненном содержании УВ, представленных преимущественно н-алканами ряда

$C_{17}$-$C_{35}$. В группе гетеросоединений, как и в водных вытяжках пород, доминируют фталаты, на долю которых приходится 12,2-51,4% фракции. Высокое содержание данных соединений, являющихся, по всей видимости, продуктами трансформации ароматических структур, обусловлено их устойчивостью в условиях гипергенеза. Кроме того, подотвальные воды несут в окружающие геосистемы целый комплекс других ароматических экотоксикантов – алкилированные бифенилы и антрацены, пирен, флуорантен, галогенированные бензолы, бензамины и бензнитрилы, пиперидины, арилсульфокислоты и т.п. Помимо эфиров, экологически опасными являются и другие производные кислот, представляющие собой продукты более глубоких изменений карбоксильных алифатических и ароматических структур. Из их многообразия отметим амиды и нитрилы кислот, галоидированные и сульфированные эфиры и т.д.

Приведенные результаты свидетельствуют, что преобразование угольно-породных отвалов в условиях гипергенеза приводит к геохимической трансформации природных органических соединений с образованием широкого спектра структур преимущественно кислородсодержащего типа, обладающих высокой растворимостью и миграционной способностью в водной среде.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты лабораторного моделирования поведения систем «отходы – вода» свидетельствуют, что вода выступает не только как растворяющая и транспортирующая поллютанты среда, но и как активный реагент, способствующий активизации миграции ТМ и органических соединений. Экспериментально доказано, что при взаимодействии отходов с водой происходит разрушение органо-минеральных комплексов пород, увеличение геохимической подвижности и масштабов эмиссии поллютантов в прилегающие ландшафты и гидросферу, формируя в них очаги загрязнения. Учитывая, что переход соединений в водную фазу является сложным и многоэтапным процессом, зависящим от климатических условий, можно прогнозировать значительную длительность естественного затухания процессов техногенеза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Бачурин Б.А. Экологические проблемы горнопромышленных районов Пермского края // Экология и промышленность России. – 2006. Апрель. – С. 32–35.

2. Бачурин Б.А. Эколого-геохимические аспекты выщелачивания техногенно-минеральных образований горного производства // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: мат-лы Всерос. конф-ции. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 199-202

3. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Методические особенности контроля органического загрязнения гидросферы (на примере горнопромышленных территорий) // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т.19, вып. 5. – С. 1646-1649.

4. Имайкин А.К., Имайкин К.К. Гидрогеологические условия Кизеловского угольного бассейна во время и после окончания его эксплуатации, прогноз их изменений. – Пермь, Перм. гос. нац. иссл. ун-т. – 2013. – 112 с.

5. Максимович Н.Г., Черемных Н.В., Хайрулина Е.А. Экологические последствия ликвидации Кизеловского угольного бассейна // Географический вестник. – 2006. № 2. – С. 128-134.


## HYDROGEOCHEMISTRY OF TEHNOGENESIS OF THE KIZEL COAL BASIN


**Bachurin B. A., Fetisova N. F.**

*Mining Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Perm, Russia)*



ABSTRACT: Particularities of pollution of the hydrosphere in the area of the Kizel coal basin at the post-exploitation stage are considered. It is shown that the technogenesis consequences continue to negatively affect the state of hydrosphere. The main reason for this is the acid mine water outflow to the surface and effluents from coal-rock dumps leading to extreme pollution of rivers by sulphates, iron, aluminum and a number of toxic microcomponents. Heavy metals speciation and organic compounds in the coal-rock dumps and mine waters were investigated. Based on the experimental modeling of behavior of the «rock-water» systems, the character of emission of these pollutants into technogenic fluxes of dispersion is considered.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-336-340

# СОСТАВ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ НАД ХРАНИЛИЩЕМИ ОТХОДОВ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД

**Бортникова С.Б.[1], Юркевич Н.В.[1], Девятова А.Ю.[1], Алехин Ю.В.[2], Фяйзуллина Р.В.[2]**

*[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: bortnikovasb@ipgg.sbras.ru*

*[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье рассматривается возможность переноса широкого круга химических элементов низкотемпературными газовыми потоками от складированных сульфидных отходов обогащения руд. На основе полевых экспериментов по прокачкам воздуха через поглотитель и сбору конденсатов показана разница между составом воздуха в фоновой точке и на хранилище. Предполагается, что источниками элементов в воздухе могут быть межпоровые растворы верхних частей хранилищ и неустойчивые вторичные сульфаты при их дегидратации. Проведённые лабораторные эксперименты по сбору конденсатов от растворов (водных вытяжек) и сухого твёрдого вещества отвалов свидетельствуют, что каждый из этих источников вносит свой вклад в состав воздушной среды. Соотношения концентраций элементов в водных вытяжках и конденсатах имеют высокий коэффициент корреляции, что определятся связью с двумя основными источниками: поровыми растворами и вторичными сульфатами.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение токсичных элементов от сульфидных хвостохранилищ в окружающую среду с дренажными потоками и пылью широко обсуждается в научной литературе [1, 2, 3]. Исследуются различные аспекты воздействия металлов и металлоидов при их миграции от сульфидных хвостов на природные компоненты: загрязнение водоёмов [4, 5, 6], почв [7, 8], растительности [9, 10], здоровья населения [11]. Но такой важный аспект, как состав воздуха над поверхностью хвостохранилищ, остаётся малоизученным.

Задачи, решаемые в данной работе, состояли в оценке газового выноса элементов от техногенного вещества; определении сравнительной подвижности элементов, возможных механизмов миграции и источников при выделении парогазовой фазы.

## 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ново-Урское месторождение открыто в 1932 г. в составе Урского рудного поля, которое объединяет месторождения Ново-Урское, Белоключевское, Самойловское и ряд рудопроявлений. Вслед за открытием началась разработка зоны окисления Ново-Урского месторождения на золото. С поверхности оно было представлено типичной железной шляпой с повышенным содержанием барита и золота. На месторождении были отработаны окисленные рудные тела до глубины 40-50 м. Сплошные руды почти нацело состояли из сульфидов: пирита, сфалерита, халькопирита, блёклых руд, галенита, арсенопирита, борнита, ковеллина, халькозина. Жильные минералы: кварц, серицит, барит, кальцит, гипс. Отрабатывалась только верхняя часть рудных тел: кварц-баритовая (наиболее окисленная часть рудных тел) и кварц-пиритовая сыпучки, из которых цианированием извлекалось золото. Отходы переработки складировались рядом в пойме ручья в два насыпных отвала без защитных технических сооружений или дамб. В результате были сформированы насыпи высотой 10–12 м. Отвал кварц-пиритовой сыпучки в большой степени изъят в последнее десятилетие для вторичного извлечения барита. Второй, из отходов зоны окисления, остался в неизмененном виде.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Полевые исследования*

Газовый транспорт элементов с поверхности отвалов был изучен несколькими методами.

1. Принудительная прокачка воздуха над отвалом через барботёр, заполненный поглотителем (деионизированная вода), с помощью почвенного круга, изготовленного по схеме Ю.В. Алехина и др. [12, 13] *в ходе полевых работ*. Воздух через загрузки прокачивался в течение 8 часов со скоростью 2.4 л/мин.

2. Для проверки возможности эмиссии элементов *в лабораторных условиях* были проведены эксперименты по сбору конденсатов от растворов водных вытяжек из вещества отвалов и от твердого сухого вещества по разработанной авторами схеме.

Для лабораторных анализов и экспериментов отобраны пробы твёрдого вещества отходов. Приготовлены водные вытяжки из вещества кварц-баритового и пиритового отвалов в соотношении вода:порода = 20:1. Аликвота водной вытяжки (400 мл) помещена в термостойкий

стакан, накрытый воронкой, соединенной со входом в барботёр силиконовым шлангом. Из охлаждаемого льдом барботёра через выходное отверстие откачана воздушно-газовая смесь с помощью обратного насоса (скорость откачки ~ 2.4 л/мин). Стакан был нагрет до 80 ºС, и в течение 2-х часов был собран конденсат.

Сбор конденсатов паро-газовой смеси от твёрдого вещества проведен по той же схеме из навески 100 г, предварительно высушенной при комнатной температуре до постоянного веса.

*Лабораторные анализы*

Пробы поглотителей и конденсатов были проанализированы методом ИСП-МС (ХАЦ «Плазма», г. Томск) на содержание макро- и микроэлементов.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

В поглотителях после прокачки воздуха над отвалами был обнаружен широкий круг химических элементов: металлов и металлоидов рудной ассоциации, породообразующих, редких и рассеянных, в концентрациях, заметно превышающих фоновые (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют о возможности переноса элементов воздушными потоками при низкотемпературных условиях окружающей среды. Характерно, что все обнаруженные элементы содержатся в большем количестве в воздухе над окисленным отвалом кварц-баритовой сыпучки, чем над пиритовым. Наибольшая разница в концентрации элементов в поглотителях после прокачки воздуха над отвалами по сравнению с фоном (более, чем в 20 раз) определена для Sb, As, Mo, Sn, Al. Концентрации Cu, Pb, Ni, Ba, Ti, Y превышают фоновые более, чем в 10 раз. Основные и примесные породообразующие элементы (Ca, Na, Si, Fe, Zr, Ga, Ge) находятся в близких концентрациях в фоновой точке и над отвалом.

Обнаружение измеряемых количеств элементов поглотителях, куда элементы поступают из воздуха, ставят вопрос об источниках элементов в эмиссионных потоках. Предположительно, ими могут быть как межпоровые растворы верхних горизонтов отвалов, так и вторичные неустойчивые соединения – водные сульфаты разных элементов (кристаллогидраты), способные разрушаться при невысоких температурах [14].

Экспериментальные растворы (водные вытяжки) для сбора конденсатов были кислыми, с высокими окислительно-восстановительными потенциалами и имели контрастный состав как по общей минерализации, так и по содержанию основных ионов и микроэлементов (таблица). В водных вытяжках из пиритового вещества по сравнению с вытяжками из кварц-баритовой сыпучки наибольшее превышение определено для Fe, Al, Cu, Pb, Na, Te, в меньшей степени - для Mn, Ni, Co, Sb. Полученные после эксперимента конденсаты представляли собой ультрапресные слабощелочные воды.

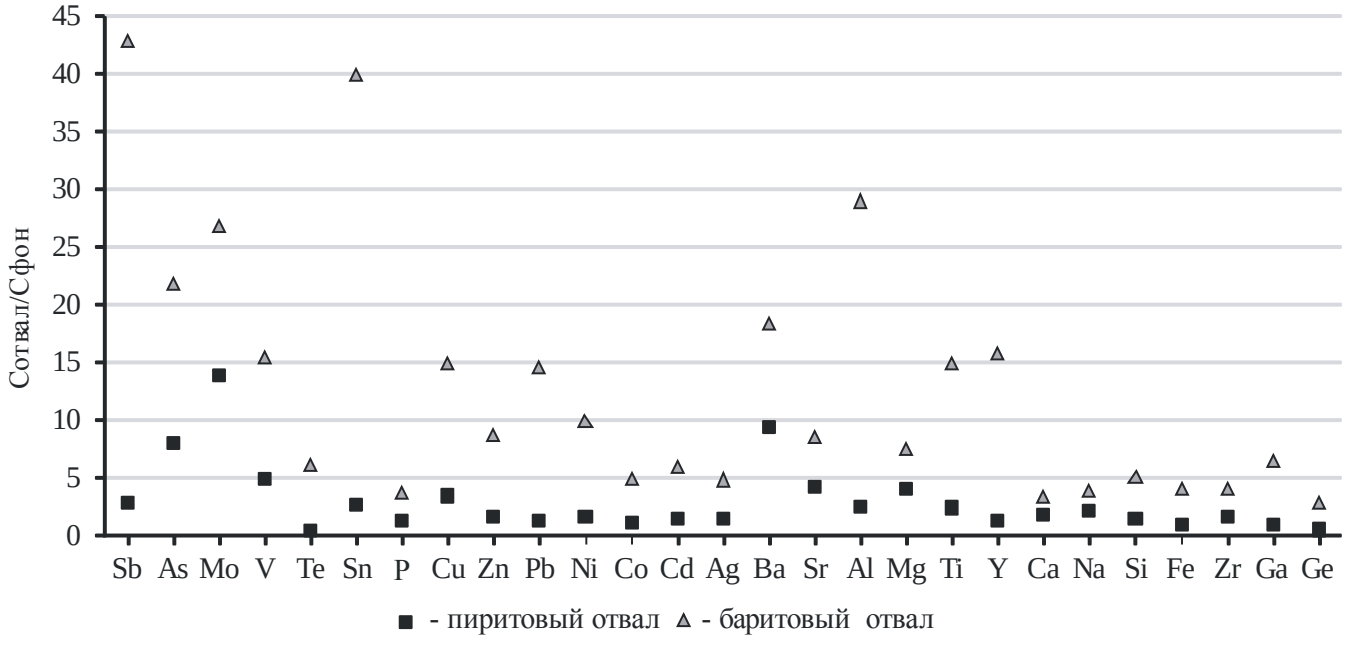



Рис. 1. Усреднённые концентрации элементов в конденсатах над отвалами по сравнению с фоном

Таблица. Состав водных вытяжек для лабораторного эксперимента (ВВ), конденсатов паро-газовой смеси от растворов ($К_{р-р}$) и от твердого вещества ($К_{тв}$) концентрации $Cl^-$ - Si в мг/л, Mn – Sr в мкг/л

| Эл-т | БКС-2 | | | БКС-10 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ВВ | $К_{р-р}$ | $К_{тв}$ | ВВ | $К_{р-р}$ | $К_{тв}$ |
| pH | 4.90 | 7.50 | 7.19 | 3.10 | 7.24 | 7.34 |
| Eh | 560 | 411 | 417 | 580 | 425 | 425 |
| $Cl^-$ | 0.4 | 2.1 | 9.5 | 0.2 | 4.9 | 4.4 |
| $SO_4^{2-}$ | 45 | 0.8 | 4.2 | 1400 | 2.3 | 2.4 |
| $NO_3^-$ | <0.1 | 5.3 | 22 | <0.1 | 12 | 10 |
| $NO_2^-$ | <0.1 | <0.1 | 0.21 | <0.1 | <0.1 | 0.1 |
| $HCO_3^-$ | <0.1 | 3.5 | 0.2 | <0.1 | 0.1 | 0.16 |
| $Ca^{2+}$ | 2.9 | 1.8 | 3.2 | 21 | 1.7 | 1.3 |
| $Mg^{2+}$ | 0.087 | 1.1 | 1.3 | 3.3 | 0.32 | 0.31 |
| $Na^+$ | 0.010 | 0.43 | 0.59 | 1.4 | 0.59 | 0.13 |
| $K^+$ | 0.18 | 0.077 | 0.21 | 0.14 | 0.43 | 0.11 |
| Fe | 0.31 | 0.004 | 0.012 | 490 | 1.8 | 0.16 |
| Si | 0.54 | 0.52 | 0.28 | 0.093 | 0.27 | 0.066 |
| Mn | 25 | 0.76 | 1.2 | 160 | 4.0 | 1.7 |
| Al | 25 | 2.5 | 2.5 | 15000 | 41 | 14 |
| Zn | 2100 | 5.2 | 6.3 | 510 | 26 | 20 |
| Cu | 2.6 | 0.72 | 1.8 | 1100 | 3.7 | 2.9 |
| Pb | 3.3 | 3.0 | 2.4 | 1400 | 3.0 | 1.8 |
| Ag | 2.0 | 3.4 | 2.5 | 8.3 | 2.6 | 3.1 |
| Ni | 4.7 | 2.0 | 2.7 | 28 | 2.7 | 2.2 |
| Co | 1.1 | 1.9 | 1.3 | 11 | 3.0 | 2.2 |
| Sb | 7.6 | 2.4 | 1.0 | <2.0 | <2.0 | 2.1 |
| Te | 12 | 14 | 15 | <4.0 | 13 | 11 |
| Ba | 230 | 1.2 | 230 | 0.033 | 24 | 280 |
| Sr | 22 | 39 | 57 | 0.046 | 14 | 23 |

Минерализация конденсатов ожидаемо была существенно ниже минерализации исходных растворов и изменялась в диапазоне: 42-16 мг/л. Иным стал и основной анионный состав. Если среди анионов в водных вытяжках преобладали сульфаты, то в конденсатах существенную роль приобрели хлориды, гидрокарбонаты, нитраты. Изменения произошли, видимо, вследствие растворения газов из воздуха в поднимающейся паро-газовой фазе. Состав конденсатов при нагревании твёрдого вещества довольно близок к составу конденсатов от растворов. В целом, наибольшие концентрации в конденсатах установлены для Ca, затем - Mg, Na, K. Среди микроэлементов наибольшее содержание определено для Ba, Te, Zn, Al.

Характерно, что более высокие концентрации большинства элементов были обнаружены в конденсатах от твёрдого вещества окисленной пробы (кварц-баритовой сыпучки), чем от водной вытяжки из этой пробы. Хотя конденсаты от менее окисленного вещества (кварц-пиритовой сыпучки) более бедны по составу по сравнению с конденсатами из растворов.

Однако разница в концентрациях элементов в водных вытяжках и конденсатах для двух изучаемых систем (отношение концентраций, рис. 2) обнаруживает высокую положительную корреляцию, что определятся связью с двумя основными источниками): поровыми растворами и вторичными сульфатами.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе воздуха на фоновой территории и над сульфидными отвалами обнаружен широкий спектр химических элементов. Паро-газовые потоки над хранилищами отходов содержат аномальные концентрации металлов, металлоидов, породообразующих, редких и рассеянных элементов.

Источниками химических элементов в воздухе могут быть как поровые растворы верхних частей хранилищ, так и вторичные неустойчивые сульфаты различных элементов (кристаллогидраты), разрушающиеся при дегидратации.

С ростом степени окисленности вещества возрастает подвижность элементов при отделении паро-газовой фазы.

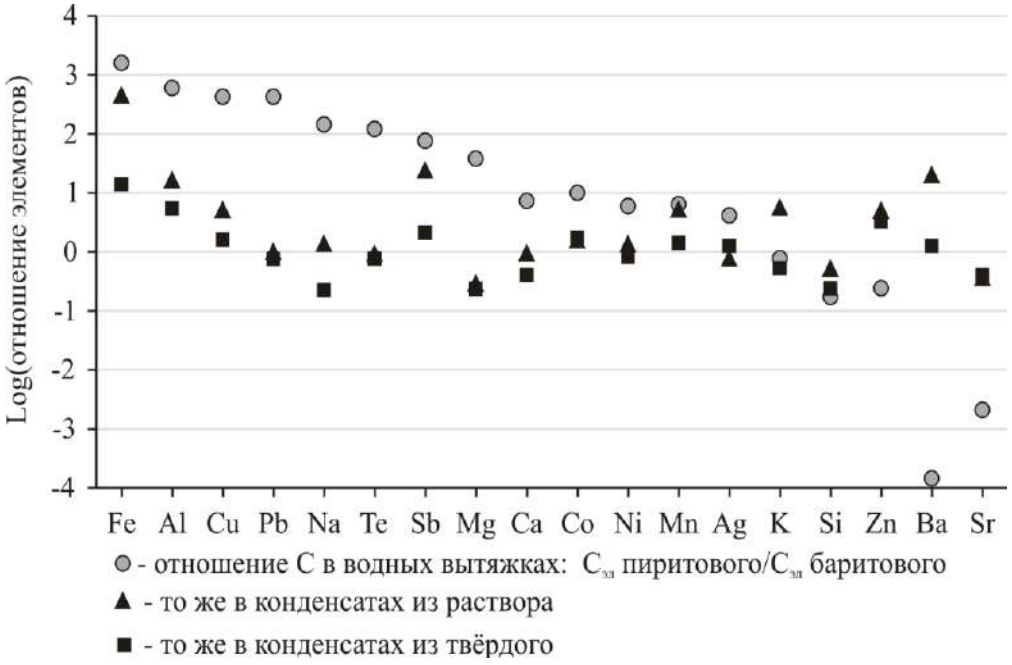



Рис. 2. Отношение концентраций элементов в водных вытяжках и конденсатах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-05-00056).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salomons W. Environmental-impact of metals derived from mining activities - processes, predictions, prevention // Journal of Geochemical Exploration. V: 52, 1995. – P. 5-23.

2. Lottermoser B.G. Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts. 2nd edition. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. – 335 p.

3. Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations // Science of the Total Environment. V. 433, 2012. – P. 58-73.

4. Alonso E., Santos A., Callejon M., Jimenez J.C., Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiamar river basin // Chemosphere. V. 56(6), 2004. – P. 561-70.

5. Zhu X., Ji H., Chen Y., Qiao M., Tang L. Assessment and sources of heavy metals in surface sediments of Miyun Reservoir, Beijing // Environmental Monit. and Assessment. V. 185(7), 2013. – P. 6049-6062.

6. Galvan L., Olias M., Canovas C. R. et al. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. Journal of Hydrology. V. 540, 2016. – P. 196-206.

7. Rodriguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate J., Rincon J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain // J Envir Manage. – V. 90(2), 2008. – P. 1106-1116.

8. Chen X., Ji H., Yang W., Zhu B., Ding H.J. Speciation and distribution of mercury in soils around gold mines located upstream of Miyun Reservoir, Beijing, China // J. of Geochem Explor. V. 163, 2016. – P. 1-9.

9. Nagajyoti P.C., Lee K.D.; Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental Chemistry Letters // Environmental Chemistry Letters. V. 8(3), 2010. – P. 199-216.

10. Dimitrijevic, M.D., Nujkic, M.M., Alagic, S.C. et al. Heavy metal contamination of topsoil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex // Int. J. Environ. Sci. Technol. V. 13(2), 2016. – P. 615-630.

11. Li Z., Ma Z., van der Kuijp T.J., Yuan Z.W., Huang L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment // Sci Total Environ. V. 468, 2014. – P. 843-853.

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

13. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Макарова (Фроликова) М.А. и др. Геохимическое значение процессов аэрозольного переноса. // Электрон. научно-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(27)′2009 ISSN 1819 – 6586.

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

# COMPOSITION OF GAS STREAMS OVER THE SULFIDE MINING TAILINGS

**Bortnikova S.B.[1], Yurkevich N.V.[1], Devyatova A.Yu.[1], Alekhin Yu.V.[2], Fyaizullina R.V.[2]**
[1]*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics*
[2] *Lomonosov Moscow State University*

ABSTRACT: The article considers the possibility of chemical elements emission by low-temperature vapor-gas streams from sulfide tailings. Based on field experiments on air pumping through the absorber and condensate collection, the difference between the air composition in the background point and the tailings is shown. It is assumed that the sources of elements in the air may be interporous solutions of the upper parts of tailings and unstable secondary sulfates upon their dehydration. Conducted laboratory experiments on the collection of condensates from solutions (water extracts) and dry tailings solids indicate that each of these sources contributes to the composition of the air environment. The proportions of the elements in the water extracts and condensates have a high correlation coefficient, which indicates the inheritance of the regularities of the composition of condensates with the compositions of solutions and secondary sulfates.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-341-345

# ВОЗДЕЙСТВИЕ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ПОДЗЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Верхотуров А.Г.**
*Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия, e-mail weral0606@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрены экологические проблемы, возникающие при использовании метода кучного выщелачивания для разработки золоторудных месторождений в Забайкалье на примере месторождения «Дельмачик». Установлено, что поликомпонентный состав руд и монометалльное извлечение полезных ископаемых способствует накоплению токсичных элементов при хранении отходов переработки в не рекультивированных кучах. В последующем это приводит к загрязнению подземных и поверхностных вод при эрозионном размыве куч и утечках вод из отработанных карьеров.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В Забайкальском крае продолжается наращивание объемов добычи рудного золота. Если в 2015 г. на территории края добыто 11,3 тонны золота, в 2016 г. 12,1 тонны золота, то в 2017 году объемы добычи золота увеличились почти до 13 тонн. Рост золотодобычи обусловлен внедрением метода кучного выщелачивания на месторождениях рудного золота. Перспективы золотодобычи связаны с вводом в эксплуатацию новых месторождений: Быстринского, Дельмачинского, Верхне-Алиинского Кирченевского и других.

Предприятия золотодобывающей отрасли, использующие метод кучного выщелачивания, все больше сталкиваются с проблемами сложности использования технологии кучного выщелачивания в криолитозоне Забайкалья. Опыт эксплуатации месторождений рудного золота, отрабатываемых этим методом (ЗАО «Рудник Апрелково», АО «Золото Дельмачик» и др.) показал, что проблемы возникают в связи с появлением отходов 4 и 5 классов опасности и сложностью обезвреживания продуктивных растворов.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований являлось ранее эксплуатируемое, и вновь подготовленное к отработке АО «Золото Дельмачик» золоторудное месторождение «Дельмачик», расположенное в Шилкинском районе. Приповерхностная (меньшая) часть его запасов состоит из окисленной руды, пригодной для переработки методом кучного выщелачивания. Большую часть запасов месторождения представляют, так называемые упорные руды. Они насыщены сульфидами, с трудом поддаются обогащению, их переработка не может быть осуществлена по стандартной технологии кучного выщелачивания. На первом этапе отработки будет применяться кучное выщелачивание. В период с 2001 по 2007 годы это месторождение отрабатывало ОАО «Забайкальский ГОК» по аналогичной технологии. На участке отработки остались: не рекультивированная куча, карьер, отвалы, технологические дороги, емкости технологически вод.

После прекращения отработки месторождения ОАО «Забайкальский ГОК» в 2007 г., ранее созданный карьер был затоплен.

Рис. 1. Участок «Центральный» месторождения «Дельмачик», на переднем плане – затопленный карьер, на заднем плане – куча

Задачи исследований заключались: в изучении влияния кучного выщелачивания на поверхностные и подземные воды, количественной оценке объемов загрязнения, выявлении возможных рисков загрязнения водных объектов, почв и грунтов при использовании технологии кучного выщелачивания при дальнейшей отработке месторождения.

Методика исследований включала анализ изменений состава поверхностных и подземных вод и оценку рисков загрязнения подземных и

поверхностных вод при отработке месторождения и по завершении его эксплуатации.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Специальных гидрогеологических работ с оценкой запасов подземных вод в рассматриваемом районе не проводилось, и в гидрогеологическом отношении площадь является слабо изученной.

На площади месторождения выделяются следующие типы подземных вод: подземные воды трещинно-пластового типа элювиально-делювиальных отложений и трещинные воды. Воды безнапорные, водовмещающими грунтами являются: щебенистый грунт с песчаным заполнителем, песок дресвяный, дресвяный грунт с суглинистым заполнителем, прослои дресвяного грунта в суглинке дресвяном, трещиноватые граниты.

Трещинные воды магматических и метаморфических образований связаны с зоной трещиноватости глубиной 60-120 м. Воды напорно-безнапорные с дебитом источников 0,5-1,5 л/сек (в единичных случаях до 15 л/сек.). Преимущественный состав – гидрокарбонатно-кальциевый с величиной минерализации 0,2-1 г/л.

Трещинные воды зон разломов залегают на глубине до 100-130 м. Воды, как правило, напорные: величина напора до 50 м. Дебит 0,5-5,0 л/сек. По составу воды гидрокарбонатные магниево-кальциевые и натриево-магниево-кальциевые, минерализация 0,2-1 г/л.

В близлежащих населенных пунктах водоснабжение осуществляется за счет трещинных вод, дебит скважин составляет от 38,88 $м^3$/сут. до 74,5 $м^3$/сут при понижении уровня 14,7 и 9,33 м соответственно. Уровни трещинных вод в речных долинах устанавливаются на глубине до 5 м, а на водоразделах на 20-22 м и ниже. Нередко из-за слабой трещиноватости пород скважины оказываются безводными.

По данным исследований ОАО «ЗабайкалТИСИЗ» на площадке строительства делювиальные (dQ) и элювиально-делювиальные отложения (edQ), представленные суглинками, песками, дресвой, щебнем, перекрывают трещиноватые скальные породы юрского возраста ($J_3am$). Вскрытая мощность покровных делювиальных и элювиально-делювиальных отложений изменяется от 0,4 до 14,9 м, составляя в среднем 4,3 м.

Глубина появления и установления подземных вод в скважинах изменяется от 2,6 м до 11,6 м и зависит от сезона, интенсивности атмосферных осадков.

Подземные воды на площадке распространены локально.

Технология кучного выщелачивания предусматривает замкнутый цикл оборотов растворов. Все потребители воды в технологическом процессе работают на оборотных маточных растворах. Свежая техническая вода подается на производство для приготовления растворов реагентов, для технологических операций, для восполнения транспортной системы подачи растворов на выщелачивание. Для воды, используемой при подпитке системы фабрики и приготовления реагентов, предусматривается пруд технической воды.

Отработка месторождений методом кучного выщелачивания опасна для экологии окружающей среды из-за применения в технологии кислот [1]. Воздействие на окружающую среду оказывают все основные производственные процессы: формирование карьеров и отвалов пустых пород при вскрыше; формирование рудного штабеля, склада реагентов; технологические процессы, полигоны кучного выщелачивания, склады с кислотой, насосные и другие технические объекты.

Риски негативного воздействия технологии кучного выщелачивания на подземные воды связаны со следующими причинами: 1) не рекультивация кучи, её эрозионный размыв; 2) ненадежная гидроизиоляция основания или повреждения геомембраны, как на участках карты выщелачивания (кучи), так и на участках прудов-отстойников и продуктопроводов.

Характерной чертой золоторудных месторождений Забайкалья является комплексный, поликомпонентный состав руд. Горнодобывающие предприятия ориентированы, в основном, на извлечение золота. В результате в отвалах и хвостах скапливаются As, Cd, Pb, Zn, Sb и другие компоненты. Не извлеченные в процессе кучного выщелачивания компоненты, в силу резкого изменения физико-химической обстановки и силу доступности агентам выветривания, становятся весьма подвижными. Под воздействием водной и ветровой эрозии, они могут транспортироваться на значительные расстояния и оказывать негативное воздействие на окружающую среду.

Деградация мерзлых толщ в основания куч, продуктопроводов может также привести к их деформированию и загрязнению подземных и поверхностных вод, почв высокотоксичными элементами.

Гидрологические исследования в районе золоторудного месторождения «Дельмачик» в 2014 г., выполненные ЗАО «Золотопроект», показали что через 7 лет после прекращения его эксплуатации (на период смены собственника) в поверхностных водах р. Дельмачик протекающей по территории месторождения содержание токсичных веществ резко выросло (табл.1). Суммарный коэффициент загрязненности воды р. Дельмачик с учетом класса опасности (КО) составляет:

– 0,1 км ниже истока – по 2 КО – 3.6, по 3–4 классу опасности –16.2;

– 0,5 км ниже поселка геологов – по 2 КО– 5.6, по 3–4 классу опасности – 16.6.

По уровню токсического загрязнения вода р. Дельмачик с учетом сумм загрязняющих веществ 2КО и 3-4 КО относится:

– 0,1 км ниже истока – высокотоксичная;

– 0,5 км ниже поселка геологов – чрезвычайно токсичная.

Наиболее загрязненными оказались карьерные воды и воды из осветлительных прудков.

Суммарный коэффициент загрязненности карьерных вод по токсичным загрязняющим веществам с учетом класса опасности (КО) составил: по 2 КО – 4.2; – по 3–4 КО – 17.3.

Таблица 1. Химический состав воды р. Дельмачик (мг/л)и оценка загрязнения по химическим показателям с учетом классов опасности загрязняющих веществ

| Определяемые показатели | ПДК | Результаты исследований | Класс опасности (КО) | Превышения ПДК | Результаты исследований | Класс опасности (КО) | Превышения ПДК |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,3 км ниже истока | | | 0,5 км ниже поселка геологов | | |
| pH | 6-9 | 5,9 | | | 6,9 | | |
| Общая минерализация | 1000 | 74 | | | 288 | | |
| Взвешенные вещества | 10 или фон+0,75 | 7 | | | **11** | | 1,1 |
| $БПК_5$ | 4,0 | 2,2 | | | 3,1 | | |
| нефтепродукты | 0,05 | 0,049 | | | **0,064** | 3 | 1,3 |
| Фенолы | 0,001 | 0,0008 | | | 0,0005 | | |
| АПАВ | 0,1 | 0,039 | | | 0,036 | | |
| Нитраты | 40 | 0,028 | | | 0,012 | | |
| Нитриты | 0,08 | **0,63** | 4 | 7,9 | **0,55** | 4 | 6,9 |
| Аммонийный азот | 0,5 | **0,66** | 4 | 1,3 | **0,52** | 4 | 1,04 |
| Хлориды | 300 | 10 | | | 6 | | |
| Сульфаты | 100 | 18 | | | **113** | 4 | 1,1 |
| Фосфаты | 0,05 | 0,005 | | | 0,005 | | |
| Кальций | 120 | 14,82 | | | 37,22 | | |
| Магний | 40 | 2,96 | | | 8,36 | | |
| Марганец | 0,01 | 0,005 | | | 0,008 | | |
| Цинк | 0,01 | 0,0066 | | | 0,0032 | | |
| Медь | 0,001 | **0,0011** | 3 | 1,1 | **0,0043** | 3 | 4,3 |
| Кобальт | 0,01 | < 0,002 | | | 0,0015 | | |
| Железо общее | 0,10 | **0,34** | 4 | 3,4 | **0,20** | 4 | 2,0 |
| Свинец | 0,005 | **0,0115** | 2 | 2,3 | **0,0147** | 2 | 2,9 |
| Кадмий | 0,006 | < 0,0001 | | | 0,0006 | | |
| Никель | 0,01 | < 0,0005 | | | < 0,0005 | | |
| Литий | 0,08 | 0,0049 | | | 0,0131 | | |
| Сурьма | 0,005 | **0,0063** | 2 | 1,3 | **0,0134** | 2 | 2,7 |
| Мышьяк | 0,05 | 0,00039 | | | 0,00068 | | |
| Молибден | 0,001 | 0,00036 | | | 0,00089 | | |
| Алюминий | 0,04 | **0,100** | 4 | 2,5 | 0,037 | | |
| Ртуть | 0,00001 | < 0,000005 | | | < 0,000005 | | |

По уровню токсического загрязнения карьерная вода с учетом сумм загрязняющих веществ 2КО и 3-4 КО относится к высокотоксичной.Суммарный коэффициент загрязненности вод с осветлительных прудков 1, 2 по токсичным загрязняющим веществам с учетом класса опасности (КО) составляет:

- осветлительный прудок 1 - по 2 КО - 18, по 3-4 классу опасности - 177.2;
- осветлительный прудок 2 - по 2 КО - 7.1, по 3-4 классу опасности - 33;

По уровню токсического загрязнения вода в осветлительных прудках 1, 2 с учетом сумм загрязняющих веществ 2КО и 3-4 КО относится к чрезвычайнотоксичной (экстремально грязная).

Подземные воды являются относительно чистыми, так как в подземных водах, отобранных в том же году из родника в борту карьера, отмечается превышениесодержания: марганца – 3,2 ПДК; железа – 6,5 ПДК; взвешенных веществ – 1,1 ПДК.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ

Аномальное содержание мышьяка характерно для всей территории месторождения «Дельмачик». Так уровень содержания мышьяка во всех пробах почв превышает ПДК от 16-16,5 мг/кг (на техногенной территории) до 140-180 мг/кг на естественной территории. По классу опасности химических загрязняющих веществ мышьяк относится к 1.

Превышение допустимого уровня содержания мышьяка отмечается и в донных отложениях. Уровень токсического загрязнения донных отложений от среднего (0,5 км от истока -39 мг/кг) до сильного (0,5 км ниже поселка геологов - 88,5 мг/кг ).

Отсутствие мышьяка в поверхностных водах и превышение ПДК по другим компонентам-токсикантам свидетельствует, что причиной загрязнения подземных вод Sb, Al и другими элементами являются техногенные образования: прудки осветлители, борта карьера и т.п. взаимодействующие с атмосферными осадками и подземными водами.

Дальнейшая отработка месторождения открытым способом предполагает осушение затопленного карьера, что приведет к формированию единой воронки депрессии с радиусом влияния R=1200 м. Максимальное понижение уровня подземных вод на конец отработки на месторождении составит 150 м.

Понижение уровней подземных вод не скажется на месторождениях подземных вод на прилегающих территориях. В радиусе 6 км от границ проектируемого участка отсутствуют установленные зоны санитарной охраны (ЗСО) источников хозяйственно-питьевого водоснабжения. При соблюдении всех требований безопасности отработки месторождения, возможность попадания загрязнений в водоносные горизонты исключена.

## 6. ВЫВОДЫ

Очистку карьерных сточных вод необходимо проводить поэтапно, вначале на очистных сооружениях на основе физико-механических принципов осаждения взвешенных частиц при отстаивании с последующей фильтрацией через сорбционную загрузку. Стоки могут очищаться на локальных очистных сооружениях, поставляемых комплектно в блочно-модульном, например Flotenk OP-OM-SB-80. Количество комплексов должно обеспечить необходимый объем очистки карьерных вод, даже в условиях ремонта или профилактического обслуживания одного из блоков. Отдельный блок должен обеспечивать (при необходмости) очистку стоков и от токсичных металлов. Основной задачей уменьшения вредного воздействия карьерных стоков на экологию является постоянный мониторинг поверхностных и подземных вод в районе месторождения.

Прекращение отработки месторождений методом кучного выщелачивания требует обязательного обеззараживания и рекультивации куч. При продолжении отработки упорных руд по другой технологии или ликвидации предприятия в не рекультивированной куче будут накапливаться металлы токсиканты, причем их содержание в куче выше, чем в исходной руде месторождений. Последующий эрозионный размыв и пыление с незакрепленных куч приводит к загрязнению почв, поверхностных вод и, как следствие, подземных вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. – М.: Изд- во Академии горных наук, 2001. – 647 с.

# THE IMPACT OF HEAP LEACHING ON GROUNDWATER AND SURFACE WATER IN THE DEVELOPMENT OF GOLD DEPOSITS IN THE TRANSBAIKALIA REGION

**Verkhoturov A**
*Transbaikal State University, Chita, Russia, e-mail weral0606@yandex.ru*

ABSTRACT: The article deals with the environmental problems arising from the use of the method of heap leaching to develop gold deposits in Transbaikalia on an example of deposits of «Delmachik». It was found that the multicomponent composition of ores and monometallnoe extraction of minerals contributes to the accumulanion of toxic elements when storing waste in non-remediated piles. Subsequently, this leads to contamination of groundwater and surface water during erosion of piles and leakage of water from waste pits.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-346-349

# СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА В ПОРОВЫХ ВОДАХ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ДЖИДИНСКОГО ГОКа

**Дабаева В.В., Плюснин А.М.**
*Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия,*
*E-mail: dv.viktoriya@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрено взаимодействие в системе порода-вода в местах хранения отходов переработки вольфрамовых руд на примере Джидинского ГОКа. Показано, что в поровых водах хвостохранилищ формируется кислая среда, в растворе накапливаются продукты разложения сульфидных минералов и горных пород. Установлено, что при длительном хранении в результате взаимодействия кислых растворов с вмещающими оруденение породами происходит обогащение вод редкоземельными элементами.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении длительного времени функционирования Джидинского вольфрамо-молибденового комбината отходы складировались на территории г. Закаменска.

Специфика добычи и обогащения руд заключается в извлечении из недр огромных масс горных пород. Современная технология позволяет использовать лишь часть извлекаемой горной массы, а оставшаяся часть породы накапливается в виде техногенных отходов. Хвостохранилище, являясь накопителем отходов переработки различных руд, относится к числу экологически потенциально опасных инженерных объектов. Из всего разнообразия техногенных объектов именно с отходами обогатительных фабрик (хвостами) связано увеличение интенсивности миграции токсичных элементов в зоне активного водообмена и накапливание их в различных компонентах ландшафта. Отходы горнообогатительного производства следует рассматривать как сложные поликомпонентные системы, зачастую с неизвестным полностью спектром негативного воздействия, что требует детального исследования состава используемых химреагентов и характера их трансформации в технологических процессах и природных геосистемах [1].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены результаты полевых и лабораторных экспериментальных работ. При проведении полевых работ на нескольких участках с наиболее кислой средой исследовался минеральный, химический состав песков, поровых вод, отобраны больше объёмные пробы песка для проведения лабораторных испытаний.

При проведении экспериментов дистиллированная вода распыляется на поверхность песка, просачивается через всю толщу, растворяет подготовленные к миграции химические элементы и соединения. Проводились серии опытов по выщелачиванию благородных металлов из песка. В качестве материалов использовали пески хвостов переработки Джидинского вольфрамо-молибденового комбината. В колонку высотой 18 см и диаметром 6 см помещали песок массой 500 г. Через сформированную таким образом толщу пропущено 650 мл дистиллированной воды.

Объем полученного фильтрата составило 500 мл. В полученных растворах определено содержание редкоземельных элементов, золота, серебра, платины, палладия Объем полученного фильтрата составило 500 мл. Исследования минерального состава исходных песков, отмытых из песков сульфидов, известняка и новообразований, сформировавшихся при взаимодействии кислых вод с известняком, выполнены под бинокуляром и на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350. Определение микроэлементного состава вод выполнялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. При проведении анализа и определения метрологических характеристик результатов руководствовались отраслевой методикой III категории точности (Методика № 480-Х), разработанной Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» и утвержденной Научным советом по аналитическим методам в 2002 году (актуализирована в 2010 г.). Работы выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований» ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В структурном плане исследованные пески рыхлые, не сцементированные, не окатанные залегают неравномерно, отчетливо проявлено чередование слоев разных по мощности, иногда прослеживается ритмичная слоистость (рис .1). Поверхность хвостов переработки покрыта сетью мелких борозд, которые образовались при струйчатом размыве.

Основная масса хвостов представлена несцементированным, плохо отсортированным полевошпат-кварцевым песком. Из породообразующих минералов преобладают кварц, полевой шпат, амфиболы, хлорит, эпидот, мусковит, апатит. Рудные минералы представлены пиритом, гюбнеритом, шеелитом, халькопиритом, гидроокислами железа, галенитом, присутствует сфалерит. При хранении песков образовались сульфаты, гидроксиды, карбонаты железа, марганца, кальция магния, алюминия и др. элементов. Состав песка приведен в таблице 1.

Таблица 1. Компонентный состав песка хвостов переработки Джидинского ГОКа

| Компонент | Проба |
|---|---|
| | Песок |
| $SiO_2$ | 52,20 |
| $TiO_2$ | 0,65 |
| $Al_2O_3$ | 12,20 |
| $Fe_2O_3$ | 5,20 |
| FeO | 1,91 |
| MnO | 0,20 |
| MgO | 4,60 |
| CaO | 5,81 |
| $Na_2O$ | 2,14 |
| $K_2O$ | 4,09 |
| $P_2O_5$ | 0,16 |
| П.п.п. | 4,71 |
| Сумма | 93,87 |
| S | 2,94 |
| $SO_3$ | 7,36 |
| $Fe_2O_3$(общ.) | 7,32 |

Поровые воды, находящиеся в хвостохранилище, кислые, pH достигает 2,8, это определяет формирование в растворе очень высоких содержаний многих химических элементов, в том числе токсичных. В нейтральных условиях среды миграционная способность химических элементов значительно ниже. Поэтому, нейтрализация растворов приводит к ограничению миграционной способности химических элементов в толще хвостохранилища.

В фильтрате фиксируется высокое содержание сульфат-иона. Концентрация этого иона в фильтрующемся растворе возрастает быстро, в течение нескольких минут, пока вода проходит через экспериментальную установку. По нашему мнению, рост концентрации сульфата происходит за счет растворения сульфатных, гидросульфатных солей металлов – продуктов разложения сульфидных минералов, которые накопились в толще хвостов переработки за длительное время хранения песков в окислительной обстановке. В результате реакции гидролиза этих солей (в основном сульфата железа) формируется кислая среда, образуются гидроокислы металлов и в растворе накапливается сульфат-ион и достигает порядка 3 284 мкг/мл при pH = 2,61.

Вся толща техногенных песков, представляет собой агрессивную среду, в которой поровые воды активно взаимодействуют с рудной минерализацией и вмещающими руду горными породами. В результате этого взаимодействия образуются растворы, обогащенные многими химическими элементами.

В экспериментах достигаются значения концентрации, которые превышают предельно допустимые значения для вод питьевого назначения в сотни раз.

Проведенные нами экспериментальные исследования по вымыванию растворенного вещества из поровых вод, показали, что в растворенном состоянии, среди других химических элементов, находятся и редкие земли. Наиболее высокие концентрации среди них установлены для иттрия, церия, неодима, лантана, гадолиния, диспрозия, самария, празеодима (табл. 2).

Результаты определения редкоземельных элементов показали, что в инфильтрующихся через толщу песков водах обнаруживаются их очень высокие концентрации, которые превышают фоновые значения в десятки тысяч раз (рис. 2, 3).

Суммарное содержание лантаноидов и иттрия в исследованных водах достигает миллиграммовых значений.

По сравнению с фоновыми водами наблюдается изменение соотношения между легкими и тяжелыми элементами. Для поровых вод хвостов переработки Джидинского ГОКа наблюдается увеличение доли иттрия и тяжелых редких земель, особенно, диспрозия, эрбия и иттербия. На такое же распределение редких земель указывает Юргенсон Г.А. (2017) в статье посвященной вольфрамитам месторождения Шерлова Гора (Забайкалье) [2].

Таблица 2. Средние содержания редкоземельных элементов в поровых водах хвостохранилищ Джидинского ГОКа, определенные методом водной вытяжки (мкг/мл)

| Элемент | Хвостохранилище Джидинского ГОКа, 6 проб |
|---|---|
| Рн | 4,0 |
| La | 158 |
| Ce | 477 |
| Pr | 74,5 |
| Nd | 394 |
| Sm | 132 |
| Eu | 31,6 |
| Gd | 125 |
| Tb | 19,5 |
| Dy | 125 |
| Ho | 32,1 |
| Er | 70,8 |
| Tm | 11,2 |
| Yb | 72,4 |
| Lu | 9,74 |
| Y | 692 |
| ∑ TR | 2280 |

В исследованных поровых водах хвостохранилища наблюдаются относительно пониженные содержания лантана и европия. Вероятно, основополагающую роль на степень концентрирования редких земель в растворе оказывает влияние их изначальная концентрация в горных породах. Поэтому мы наблюдаем неоднородный спектр распределения редких земель в растворе хвостохранилища Джидинского ГОКа (рис. 1, 2).

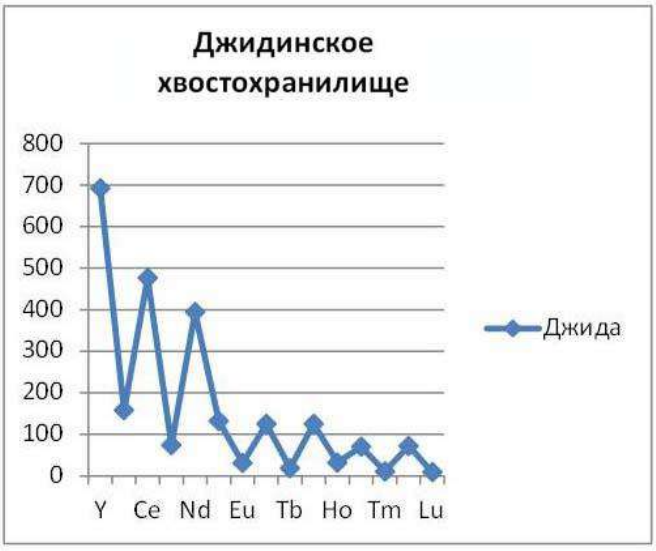



Рис. 1. Содержание иттрия и лантаноидов в поровых водах хвостохранилища Джидинского ГОКа

Рис. 2. Содержание редких земель в поровых водах относительно фоновых значений, за которые принята их концентрация в озере Байкал

Установленная концентрация золота превышает фоновые содержания на 4-5 математических порядков [4].

Так же проведены экспериментальное исследование взаимодействие кислых поровых вод с нейтрализующим материалом, добавляя известняк к пескам, через сформированную таким образом толщу пропускалась дистиллированная вода, распыляя ее на поверхность песков (табл. 3, 4).

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов, мкг/л

| Элемент | pH |
|---|---|
| | 5,35 |
| La | 32 |
| Ce | 52 |
| Nd | 25 |
| Sm | 10 |
| Eu | 3 |
| Gd | 9 |
| Dy | 9,8 |
| Ho | <5 |
| Er | <5 |
| Tm | <2 |
| Yb | 6 |
| Lu | <0,5 |
| Y | 75 |

Как видно из приведенных таблиц, добавление известняка к кислым пескам приводит к увеличению pH, что способствует снижению содержания элементов в поровых водах, сопровождающиеся увеличением их в известняке.

Таблица 4. Содержание благородных металлов в известняке после эксперимента, г/т

| Проба Джид. | Элемент | Фракция 1-0,5 мм | Исходный |
|---|---|---|---|
| | Au | 0,02 | 0,005 |

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали, что в сложившихся условиях наряду с тяжелыми металлами активно из песков вымываются редкоземельные элементы. Из редких земель наиболее высокие концентрации установлены для иттрия, церия, неодима, лантана, гадолиния, диспрозия, самария, празеодима. В фильтрате установлен характерный для гранитных пород европиевый минимум. Результаты эксперимента показали, что известняк возможно использовать, не только для нейтрализации кислых поровых вод, но и для концентрирования редкоземельных элементов и золота.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке проектов: ФАНО № 0340-2016-0006 и РФФИ № 15-45-04056 р_сибирь_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А., Первова Е.С. Физико-химические аспекты формирования состава отходов горно-обогатительного производства // Горный журнал. 2013. № 6. – С. 86-89.

2. Yurgenson G.A., Bychkov A.Yu, Kononov O.V., Popova J.A. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia). Goldschmidt-2017. Abstract. – Paris, 2017.

3. Плюснин А.М., Гунин В.И. Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – 137 с.

4. Плюснин А.М. Формирование водных потоков рассеяния золоторудных месторождений в гольцовых ландшафтах. Геохимия, 1987, № 8. – С. 1153-1158.

## THE CONTENT OF RARE-EARTH AND GOLD IN THE PORE WATERS OF THE TAILING DUMP OF THE DHIDINSKIY OMPE

**Dabaeva V.V., Plyusnin A.M.**

*Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, E-mail: dv.viktoriya@mail.ru*

ABSTRACT: The interaction in the rock-water system in the places of storage of waste products of processing of tungsten ores in the example of the Dzhidinsky OMPE is considered in the work. It is shown that an acidic medium is formed in the tail waters of the tailing dumps, the products of decomposition of sulfide minerals and rocks accumulate in the solution. It has been established that during long-term storage, as a result of the interaction of acidic solutions with host rocks, enrichment of the water with rare-earth elements occurs.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-350-353

# ВЛИЯНИЕ КЫЗЫЛ-ТАШТЫГСКОГО ГОКа НА ЭКОЛОГО-ГОДРОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕК БАССЕЙНА БОЛЬШОГО ЕНИСЕЯ

**Кальная О.И., Аюнова О.Д.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кызыл, Россия, e-mail: tikopr@tuva.ru*

АННОТАЦИЯ: в статье рассматривается влияние работы Кызыл-Таштыгского горно-обогатительного комбината (республика Тыва), эксплуатирующего сульфидное полиметаллическое месторождение, на эколого-гидрохимическое состояние рек, входящих в бассейн Большого Енисея. Установлено, что шлейф загрязнения в результате работы ГОКа в 2017 году протянулся на расстояние более чем 120 км. Содержания рудообразующих тяжелых металлов превышают предельно-допустимые концентрации не только для вод рыбохозяйственных водоемов, но и для питьевых вод, при том, что жители верховьев Большого Енисея используют воду для питьевых целей.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кызыл-Таштыгское колчеданно-полиметаллическое месторождение расположено в центральной части хребта Академика Обручева и административно относится к Тоджинскому району Республики Тыва. Горный отвод и прилегающая территория месторождения принадлежат водосборному бассейну реки Большой Енисей. Освоение месторождения начала компания ООО «Лунсин» (КНР), которая 5 апреля 2006 г. выиграла аукцион на право пользования недрами с целью добычи полиметаллических сульфидных руд. Производственная мощность комбината по добыче и переработке руды намечена в количестве 1 млн. тонн/год. Проектный срок эксплуатации предприятия 14 лет. С 2015 г. Кызыл-Таштыгский ГОК пущен в эксплуатацию. Разработка месторождения осуществляться комбинированным способом: до настоящего времени выполняется открытый способ добычи руды, в 2017 году начато строительство подземного рудника. Способ переработки руды – флотационный, селективный с выпуском цинковых, медных и свинцовых концентратов, отвечающих установленным требованиям и стандартам.

С целью предотвращения вредных воздействий Кызыл-Таштыгского горно-обогатительного комбината на окружающую среду Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН (г. Кызыл) начиная с 2008 года проводил мониторинг состояния окружающей среды в пределах лицензионного участка.

В 2017 г. в рамках реализации Программы фундаментальных научных исследований, проводимых в ТувИКОПР СО РАН в соответствии основным научным направлением (*Изучение гидробиологических и гидрохимических показателей в оценке состояния водных экосистем при техногенном и антропогенном воздействии в пределах бассейна Большого Енисея)* проведено расширенное экологическое обследование поверхностных водотоков в пределах бассейна Большого Енисея – рек Ак-Хем, О-Хем, Большой Енисей с целью установления влияния Кызыл-Таштыгского ГОКа на эколого-гидрохимическое состояние перечисленных рек.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Бассейн реки Большой Енисей административно относится к республике Тыва и занимает её северо-восточную часть. (рис. 1).

Его водосборная площадь составляет 56892,5 км$^2$, длина всех рек, формирующих бассейн – 39695 км.

Длина непосредственно Большого Енисея – 605 км. Абсолютная отметка истока реки – 2560 м, устья (место слияния с рекой Малый Енисей) – 640 м. Общий уклон реки равен 0,0062.

Кызыл-Таштыгский ГОК находится на южной границе водосборной площади, в верховьях реки Ак-Хем – левого притока О-Хема, который в свою очередь является левым притоком р. Большой Енисей (рис. 2).

Горно-обогатительный комбинат построен на базе сульфидного полиметаллического месторождения. Основные руды представлены галенитом (PbS), сфалеритом (ZnS), халькопиритом ($CuFeS_2$), пиритом ($FeS_2$), которые при окислении способствуют обогащению поверхностных вод района месторождения рудообразующими тяжёлыми металлами.

В 2017 году с целью установления количественного и качественного загрязнения рек, несущих антропогенную нагрузку в результате деятельности Кызыл-Таштыгского ГОКа, были опробованы р. Ак-Хем, р. О-Хем (ниже и выше впадения Ак-Хема), и Большой Енисей. Точки опробования водотоков отображены на рисунке 2.

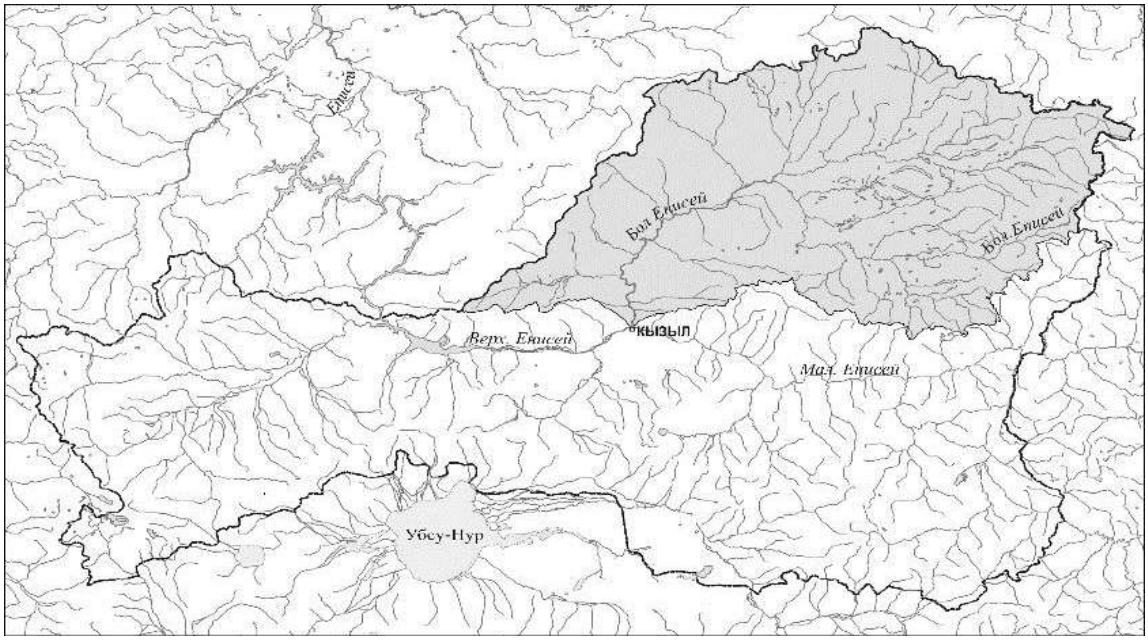



Рис. 1. Расположение бассейна реки Большой Енисей в пределах республики Тыва

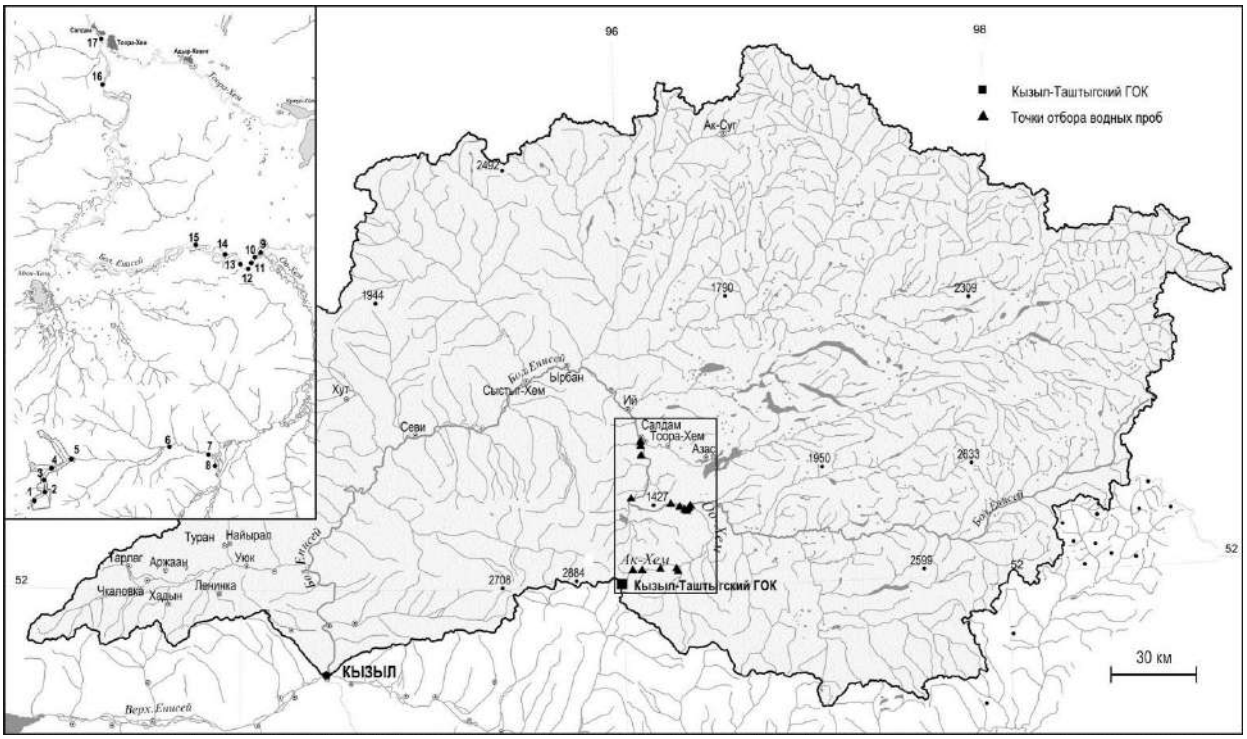



Рис. 2. Расположение Кызыл-Таштыгского ГОКа и точки отбора водных проб

Пробы воды анализировались в аналитической лаборатории ООО «Тувинская ГРЭ», а также в научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» при Томском политехническом университете (зарегистрирована в национальной системе аккредитации № РОСС RU. 0001.511901 от 09.09.2013 г.).

Определялись: удельная электропроводность, окисляемость перманганатная, растворенный кислород, pH, жесткость общая, аммоний-ион, нитрит-ион, нитрат-ион, двуокись углерода, карбонат-ион, гидрокарбонат-ион, сульфат-ион, хлорид-ион, кальций, магний, натрий, калий, железо общее, минерализация, мышьяк, нефтепродукты, фенолы, АПАВ, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк,

кадмий, свинец, взвешенные вещества. Полученные результаты химических исследований анализировались в соответствии с требованиями, предъявляемыми к рыбохозяйственным водоемам, а также водоемам хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [1].

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам работ установлено, что шлейф загрязнения поверхностных вод бассейна Большого Енисея в результате работы Кызыл-Таштыгского ГОКа прослеживается на расстоянии более 120 км (табл.).

Таблица. Содержание тяжелых металлов в реках, подверженных влиянию Кызыл-Таштыгского ГОКа

| Точки отбора пр. вод | Место отбора | Расстоян. точки от карьера вниз по течению, км | Содержание тяжелых металлов, мг/л<br>единиц ПДК | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cr | Mn | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb |
| 1. | Р. Ак-Хем, (фон) | Выше карьера | 0,001<br>0,05 | 0,0082<br>0,82 | 0,000076<br>0,0076 | 0,00053<br>0,053 | 0,00037<br>0,37 | 0,001<br>0,1 | 0,00001<br>0,0032 | 0,000061<br>0,01 |
| 2. | Р. Ак-Хем | 1,0 | 0,0013<br>0,065 | **2,20**<br>**220** | **0,045**<br>**4,5** | **0,025**<br>**2,5** | **1,51**<br>**1510** | **22,11**<br>**2211** | **0,14**<br>**28** | **0,034**<br>**5,67** |
| 3. | Р. Ак-Хем, | 2,5 | 0,0004<br>0,02 | **2,34**<br>**234** | **0,045**<br>**4,5** | **0,026**<br>**2,6** | **1,34**<br>**1340** | **22,86**<br>**2286** | **0,14**<br>**28** | **0,031**<br>**5,17** |
| 4. | Р. Ак-Хем | 4,0 | 0,0003<br>0,015 | **0,80**<br>**80** | **0,012**<br>**1,2** | 0,0075<br>0,75 | **0,32**<br>**320** | **7,11**<br>**711** | **0,041**<br>**8,2** | **0,009**<br>**1,55** |
| 5. | Р. Ак-Хем | 11,0 | 0,0002<br>0,01 | **0,54**<br>**54** | **0,01**<br>**1,0** | 0,0055<br>0,55 | **0,23**<br>**230** | **5,46**<br>**546** | **0,035**<br>**7,0** | **0,012**<br>**2,0** |
| 6. | Р. Ак-Хем | 20,0 | 0,00078<br>0,039 | **0,19**<br>**19** | 0,0033<br>0,33 | 0,0028<br>0,28 | **0,077**<br>**77** | **2,63**<br>**263** | **0,016**<br>**3,2** | 0,0023<br>0,38 |
| 7. | Р. Ак-Хем | 30,0 | 0,00084<br>0,042 | **0,11**<br>**11** | 0,0018<br>0,18 | 0,0017<br>0,17 | **0,044**<br>**44** | **1,52**<br>**152** | **0,0092**<br>**1,84** | 0,0014<br>0,23 |
| 8. | Р. О-Хем в 1 км выше устья р. Ак-Хем (фон) | - | 0,0011<br>0,055 | 0,0041<br>0,41 | 0,00012<br>0,012 | 0,00049<br>0,049 | 0,00077<br>0,77 | 0,002<br>0,02 | 0,00001<br>0,0012 | 0,00005<br>0,008 |
| 9. | Р. Б. Енисей выше впадения Р. О-Хем (фон) | - | ≤0,005<br>- | 0,0031<br>0,31 | ≤0,005<br>- | 0,0055<br>0,55 | **0,0017**<br>**1,7** | 0,009<br>0,9 | ≤0,001<br>- | ≤0,001<br>- |
| 10. | Устье р. О-Хем | 61,0 | ≤0,005<br>- | **0,0273**<br>**2,73** | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0066**<br>**6,6** | **0,120**<br>**12,0** | 0,0014<br>0,28 | **0,0082**<br>**1,37** |
| 11. | Р. Б. Енисей 500 м ниже устья О-Хема | 61,5 | ≤0,005<br>- | **0,0224**<br>**2,24** | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0061**<br>**6,1** | **0,100**<br>**10,0** | 0,0017<br>0,34 | 0,0033<br>0,55 |
| 12. | Р. Б. Енисей 1 км ниже устья О-Хема | 62,0 | ≤0,005<br>- | 0,0033<br>0,33 | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0013**<br>**1,3** | 0,001<br>0,1 | 0,0011<br>0,22 | ≤0,002<br>- |
| 13. | Р. Б. Енисей 2 км ниже устья О-Хема | 64,0 | ≤0,005<br>- | 0,0032<br>0,32 | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0019**<br>**1,9** | 0,003<br>0,3 | ≤0,001<br>- | 0,0054<br>0,9 |
| 14. | Р. Б. Енисей 5 км ниже устья О-Хема | 69,0 | ≤0,005<br>- | 0,0032<br>0,32 | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0019**<br>**1,9** | 0,005<br>0,5 | 0,0013<br>0,26 | 0,0021<br>0,035 |
| 15. | Р. Б. Енисей 10 км ниже устья О-Хема | 79,0 | ≤0,005<br>- | 0,0061<br>0,61 | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0026**<br>**2,6** | **0,016**<br>**1,6** | 0,0014<br>0,28 | ≤0,002<br>- |
| 16. | Р. Б. Енисей в 1 км выше пос. Тоора-Хем | 121,0 | ≤0,005<br>- | 0,0059<br>0,59 | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0022**<br>**2,2** | **0,013**<br>**1,3** | 0,0014<br>0,28 | 0,0033<br>0,55 |
| 17. | Р. Б. Енисей в 1,5 км ниже пос. Тоора-Хем | 122,5 | ≤0,005<br>- | **0,0227**<br>**2,27** | ≤0,005<br>- | ≤0,005<br>- | **0,0091**<br>**9,1** | **0,107**<br>**10,7** | 0,0013<br>0,26 | 0,006<br>1,0 |

Примечание: Жирным шрифтом выделены величины, превышающие ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов.

Наиболее сильному антропогенному воздействию подвержена р. Ак-Хем, в источной части которой расположен добычной карьер и обогатительная фабрика. Максимальное и очень высокое содержание тяжелых металлов прослеживается в пробах воды, отобранных в точках 2-7 (рис. 2, табл. 1), и закономерно уменьшается вниз по потоку за счет разбавления вод реки притоками. Содержания ТМ, превышающих ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов, колеблются в следующих пределах: меди – от 1,51 мг/л (1510 ПДК) до 0,044 мг/л (44 ПДК), цинка – от 22,11 мг/л (2211 ПДК) до 1,52 мг/л (152 ПДК), марганца – от 2,20 мг/л (220 ПДК) до 0,11 мг/л (11 ПДК), свинца – от 0,034 мг/л (5,67 ПДК) до 0,012 мг/л (2 ПДК).

Ниже по потоку, в реке О-Хем происходит значительное разбавление загрязненных вод р. Ак-Хем, тем не менее, в устьевой части р. О-Хем (точка отбора 10), расположенной на расстоянии 61 км от карьера, отмечается содержание рудообразующих тяжелых металлов, превышающих ПДК: меди – 0,0061 мг/л (6,6 ПДК), цинка – 1,10 мг/л (10 ПДК), свинца – 0,0082 (1,37 ПДК), марганца – 0,0024 мг/л (2,24 ПДК). Для определения природного состояния вод р. О-Хем была отобрана фоновая проба в точке 8 (рис. 2). По данным химического анализа содержания тяжелых металлов минимальны и не превышают ПДК (табл. 1). В пробах воды, отобранных из реки Большой Енисей, так же определяется превышение ПДК основных рудообразующих тяжелых металлов (табл. 1). Повышенное содержание ТМ составило: меди – 0,0091-0,0013 мг/л (9,1-1,3 ПДК), цинка – 0,0133-0,1070 мг/л (1,3-10,7 ПДК), марганца – 0,0024-0,0227 мг/л (2,24-2,27 ПДК). Превышение ПДК для меди отмечается во всех точках опробования (точки 11-17), повышенное содержание цинка и марганца фиксируется в отдельных точках отбора проб. *Надо отметить, что содержание кадмия в водах реки Большой Енисей не превышает ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов, но практически во всех точках опробования превышает предельно-допустимые концентрации для питьевых вод – от 1,1 до 1,7 ПДК.* Учитывая, что жители поселка Салдам используют воду р. Большой Енисей для питьевых целей, антропогенное загрязнение данной реки может нанести существенный вред здоровью населения. Кадмий - один из самых токсичных тяжелых металлов и поэтому Российским СанПиНом он отнесен ко 2-му классу опасности – "высокоопасные вещества". Как и многие другие тяжелые металлы, кадмий имеет отчетливую тенденцию к накоплению в организме – период его полувыведения составляет 10-35 лет. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку. Менее растворимые соединения кадмия действуют в первую очередь на дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, а более растворимые – после всасывания в кровь – поражают центральную нервную систему, вызывают дегенеративные изменения во внутренних органах (главным образом – в печени и почках) и нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Международным Агентством по Изучению Рака (МАИР) кадмий был отнесен к Группе 2А – "агенты, вероятно являющиеся канцерогенными для человека".

Таким образом, установлено, что превышение ПДК тяжелых металлов для вод рыбохозяйственных водоемов, а по содержанию кадмия – превышающими ПДК для питьевых вод, связано с деятельностью Кызыл-Таштыгского ГОКа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила охраны поверхностных вод (Типовые положения), М., 1991г.

## INFLUTNCE OF THE KYZYL-TASHTYGSKY GOK ON THE ECOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL STATE OF THE RIVERS OF THE BOLSHOY YENISEI BASIN

**Kalnaya O.I., Ayunova O.D.**

*Federal State Budgetary Institution of Science Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kyzyl, Russia, e-mail: tikopr@tuva.ru*

ABSTRACT: the article examines the impact of the Kyzyl-Tashtyg ore mining and processing enterprise (Tyva Republic), which operates a sulfide polymetallic deposit, on the ecological and hydrochemical state of the rivers entering the basin of the Great Yenisei. It was established that the plume of pollution as a result of the GOK's work in 2017 stretched for a distance of more than 120 km. The contents of ore-forming heavy metals exceed the maximum allowable concentrations not only for waters of fishery water bodies, but also for drinking water, while the inhabitants of the upper reaches of the Great Yenisei use water for drinking purposes.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-354-356

# ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТРАБОТКИ АЛМАЗОНОСНЫХ РОССЫПЕЙ

**Макаров В.Н.**
*Институт мерзлотоведения СО РАН, Якутск, Россия, E-mail: vnmakarov@mpi.ysn.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрена интенсивность гипергенных процессов, способности к самоочищению и устойчивость к загрязнению лесотундровых мерзлотных ландшафтах при отработке алмазоносных россыпных месторождений. Особенности гипергенеза в районе обусловлены широким проявлением криогенных процессов: термокарста, термоэрозии, солифлюкции, пучения и морозобойного растрескивания грунтов, усиления их тиксотропности, плывунности и др. Эти процессы способствуют преимущественно механической миграции загрязняющих веществ, криогенной метаморфизации подземных вод. Отработка россыпей приводит к незначительной метаморфизации химического состава поверхностных вод: повышению минерализации (до 80 мг/л), возрастанию жесткости, образованию слабоконтрастной гидрогеохимической аномалии Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Mo. Техногенные гидрогеохимические потоки рассеяния обладают небольшой протяженностью. Концентрация микроэлементов в техногенных гидрогеохимических аномалиях значительно ниже санитарных норм.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Алмазодобывающий прииск Анабар – самый северный объект алмазодобывающей отрасли в России. Он находится в Анабарском районе Якутии в 1800 км к северо-западу от г. Якутска в пределах Эбеляхской алмазоносной площади.

В настоящее время прииском активно разрабатываются алмазоносные россыпи в бассейне правого притока р. Анабар - реки Эбелях: ручьи Гусинный, Холомолох, Ырас-Юрях. Вблизи русла ручья Ырас-Юрях располагаются горнодобывающие объекты прииска, в том числе обогатительная фабрика, склады руды, хвостохранилище. Доставка руды на фабрику осуществляется по технологическим дорогам.

При освоении россыпных месторождений естественная ландшафтная структура и экологическая обстановка претерпели существенные изменения. Степень преобразования природной среды в районе прииска оценивалась как умеренная [2].

## 2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕНОСТИ ГИПЕРГЕНЕЗА

Особенности геохимических процессов в районе месторождений обусловлены распространением мерзлотных почв, ископаемых льдов, длительным замерзанием водоемов, широким распространением болот. Здесь широко распространен криогенез во всех его проявлениях: термокарст, термоэрозия, солифлюкция, пучение и морозобойное растрескивание грунтов, усиление их тиксотропности, плывунности и др. Эти процессы способствуют преимущественно механической миграции загрязняющих веществ, криогенной метаморфизации подземных вод. Природные условия района определяют возможность длительной аккумуляции органических загрязнителей (ПАВ, нефтепродуктов и др.) на низкотемпературных, восстановительных и седиментационных барьерах, медленную минерализацию почв, накопление загрязнителей в донных отложениях водоемов, формирование сероводородных обстановок. Велика степень опасности деградации растительности при действии загрязнителей.

Формирование техногенных аномалий и степень загрязнения природной среды зависят не только от объемов выбросов и стоков, но и способности загрязняющих веществ к перемещению и осаждению в конкретных ландшафтных условиях.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Природные комплексы, распространенные в пределах района, отличаются низкой способностью ландшафтов к самоочищению и слабой устойчивостью к техногенному геохимическому давлению. Для них характерна низкая миграция вещества в подвижных (водной и воздушной) средах, слабый вынос водными потоками и нечетко выраженной конвергентностью, низкой способностью почв к самоочищению, незначительной величиной водной миграции химических элементов. Масштабы техногенного воздействия на атмосферу определяются гидрометеорологической ситуацией, главным образом, направлением, скоростью и частотой ветров. Зоны наиболее интенсивного техногенного воздействия связаны со штилевыми условиями и периодами невысоких «опасных» скоростей ветра. Это обуславливает центральное положение источника атмосферных выбросов на площади литохимических аномалий. При этом их морфология очень зависит от рельефа.

Наиболее интенсивные участки аномалий практически целиком локализованы в пределах долин ручьев, в которых расположены источники выбросов – карьеры. Количество пылевых выпадений из атмосферы может достигнуть в районе карьеров 200-400 т/км2, а вблизи технологических автодорог – 100-200 т/км$^2$.

В зоне влияния выбросов, площадь которой не превышает 2-3 км$^2$, формируются техногенные геохимические аномалии.

Почвенный покров района отличается дефицитом химических элементов: содержание Mo, Ag, Sn, V, Ga, Ni, B – заметно ниже кларка осадочных пород. Группа накапливающихся элементов (с концентрацией в 2-5 раз выше кларка) включает: Ge, Sc, La, возможно Sb и As. В меньшей степени концентрируются в почвах Nb, Y, Ti. Среди накапливающихся элементов преобладают литофильные.

В переотложенных корах выветривания, продуктивных на россыпи алмазов, наблюдается накопление Ni и Co - типоморфных компонентов вторичных геохимических аномалий кимберлитовых тел и механических ореолов рассеяния кимберлитов – россыпей [3]. Процессами формирования ореолов рассеяния обусловлены и повышенные концентрации в корах выветривания таких элементов как Zn, Ag, Mn, Ti, Nb.

Перерабатываемые породы песков и торфов, концентрирующиеся в хвостохранилище обогатительной фабрики и в руслах россыпесодержащих водотоков, содержат широкий комплекс химических элементов, накапливающихся в четвертичных отложениях - Zn, Co, Ag, Y, Cu, Ni, Pb и в переотложенных корах выветривания - Co, Ni, Ag, Zn. При этом уровня концентраций, превышающих санитарные нормы для почв, достигают только ванадий и возможно хром (VI).

Отрицательное экологическое воздействие поверхностных стоков определяется не только количеством минеральных взвесей в водотоках, подверженных техногенному давлению, но и химическим составом взвешенного материала. Взвеси и донные отложения обогащаются комплексом микроэлементов типоморфных для кимберлитов (Ni, Cr, Co, Cu) и карбонатно-терригенных образований. Как правило, содержание тяжелых металлов в минеральных взвесях возрастает в 2-3 раза, однако их общее количество в системе вода-взвесь, за счет увеличения объема взвесей, повышается на 1-2 порядка. Для оценки уровня накопления токсичных элементов в техногенных осадках изучался химический состав подвижной (водорастворимой) фазы донных отложений – наиболее опасной в экологическом отношении. Концентрации большинства водорастворимых форм микрокомпонентов в донных осадках водотоков ниже россыпей и в хвостохранилище значительно ниже санитарных (гигиенических) норм для природных вод. Исключение составляет марганец, содержание которого в осадках хвостохранилища в 2–4 раза выше ПДК. Химический состав поверхностных вод в районе прииска гидрокарбонатный магниево-кальциевый с невысокой минерализацией (около 70 мг/л) и близкой к нейтральной реакцией среды (pH = 6-8). Содержание большинства микроэлементов невысокое – 0,n-n мкг/л. По своему качеству природные воды рек Анабара и Эбеляха соответствуют гигиеническим требованиям и пригодны для питья. Химический состав р. Эбелях в нижнем течении, ниже зоны техногенного воздействия, гидрокарбонатный магниево-кальциевый с невысокой минерализацией и слабощелочными значениями pH (7,5–7,9). Содержание всех компонентов минерализации химического состава воды значительно ниже санитарных норм [1]. Химический состав р. Эбелях в конце августа остается постоянным на всем протяжении до впадения в р. Анабар:

$HCO_3$ 84 $SO_4$ 8 Cl 7

M 0,055 ---------- pH 7,86

Ca 54 Mg 37 Na 9 K 0,5

Для определения возможного влияния хвостового хозяйства ГОКа на состояние экосистемы проведено геохимическое опробование руч. Ырас-Юрях ниже плотины. Фильтрационный поток ниже приустьевой плотины по химическому составу магниево-кальциевый, с невысокой минерализацией, слабощелочной:

$HCO_3$ 78 Cl 11 $SO_4$ 11

M 0,081 ---------- pH 7,99

Ca 47 Mg 43 Na 9 K 0,5

Фильтрационные стоки ниже нижнего бьефа приустьевой плотины обогатительной фабрики формируют четкую техногенную гидрогеохимическую аномалию Mn, Cr, Ni, Cu, Pb и Mo в устьевой части руч. Ырас-Юрях. Контрастность аномального потока тяжелых металлов очень слабая и концентрация химических компонентов в пределах техногенного потока значительно ниже санитарных норм.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработка россыпных месторождений алмазов сопровождается относительно небольшим загрязнением атмосферы пылью, аэрозолями и

газами. Комплекс микроэлементов концентрирующихся в газовой и аэрозольной фазах достаточно обширен и включает кроме компонентов, концентрирующихся в пылевых выбросах, соединения углерода ($CO_2$) и азота ($NO_x$).

Донные отложения сложены терригенными хорошо промытыми осадками и отличаются низким содержанием водорастворимых солей. Химический состав водорастворимой фазы донных осадков, как в природных, так и в техногенных водотоках гидрокарбонатный магниево-кальциевый. Подвижные (водорастворимые) формы микроэлементов в донных отложениях формируют в русле р. Эбелях слабоконтрастные техногенные литохимические потоки рассеяния Cr, Mn, Cu, протяженностью 2-3 километра.

Природные воды р. Эбелях и ее притоков маломинерализованные, слабощелочные гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Концентрация макро- и микроэлементов в поверхностных водах не превышает санитарных норм. Химический состав как природных, так и техногенных водотоков однородный – слабощелочной гидрокарбонатный магниево-кальциевый.

Отработка россыпи и обогащение горных пород приводят к незначительной метаморфизации химического состава: повышению минерализации воды (до 80 мг/л), возрастанию жесткости, образованию техногенной гидрогеохимической аномалии Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Mo.

В результате фильтрационных стоков ниже нижнего бьефа приустьевой плотины обогатительной фабрики в устьевой части руч. Ырас-Юрях формируется слабоконтрастная техногенная гидрогеохимическая аномалия Mn, Cr, Ni, Cu Pb и Mo. Концентрация химических компонентов в пределах техногенного потока значительно ниже санитарных норм для питьевой воды.

Количество взвесей в техногенном фильтрационном потоке в 2-10 раз выше природных значений, что приводит к заметному повышению мутности р. Эбелях ниже устья руч. Ырас-Юрях.

Техногенные гидрогеохимические потоки рассеяния Cr, Cu, Ni, Zn в р.Эбелях ниже хвостового хозяйства ГОКа и алмазоносных россыпей слабоконтрастные, обладают небольшой протяженностью и не достигают р. Анабар. Концентрация микроэлементов в техногенных гидрогеохимических аномалиях значительно ниже санитарных норм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.Н. Эколого-геохимическая ситуация в районе алмазодобывающего прииска Анабар // Наука и инновационные разработки - Северу. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2014. – С. 351-354.

2. Шац М.М. Эколого-геокриологические проблемы освоения районов добычи алмазов (на примере прииска Анабар, северо-западная Якутия) // Криосфера Земли как среда жизнеобеспечения. Материалы Международной конференции, посвященной 95-летию со дня рождения П.И. Мельникова. – М.: ЗАО “ОЛИТА”, 2003. – С. 63-64.

3. Ягнышев Б.С. Геохимические методы поисков кимберлитовых тел // Научные методы прогнозирования, поисков и оценки месторождений алмазов. – М.: ВИЭМС, 1980. – С. 107-110.

## HYDROGEOCHEMICAL FEATURES OF DIAMOND-BEARING PLACERS MINING

**Makarov V. N.**
*Melnikov Permafrost Institute SB RAS, Yakutsk, Russia, E-mail: vnmakarov@mpi.ysn.ru*

ABSTRACT: This study examines the intensity of supergene processes in a diamond placer mining area and explores the self-purification capacity and contamination resistance of forest-tundra landscapes on permafrost. Supergene processes in the area are influenced by widespread thermokarst, thermal erosion, solifluction, frost heaving, frost cracking and other frost-related processes, as well as by enhanced soil thixotropy and liquefaction, which promote predominantly mechanical migration of contaminants and cryogenic metamorphization of groundwater. Placer mining was observed to have minor effects on surface water chemistry, with some increase in total dissolved-solids content (up to 80 mg/l), hardness and Cr, Mn, Cu, Ni, Pb and Mo concentrations. The resulting hydrogeochemical dispersion flows are limited in extent. Microelement concentrations in the hydrogeochemical anomalies are well below the water quality standard values.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-357-361

# ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННАЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ АНОМАЛИЯ В РАЙОНЕ СЕРЕГОВСКОГО СОЛЯНОГО КУПОЛА (РЕСПУБЛИКА КОМИ, РОССИЯ)

**Митюшева Т.П.**
*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, E-mail: mityusheva@geo.komisc.ru*

АННОТАЦИЯ: На основе изучения поверхностных и подземных вод в районе Сереговского месторождения каменной соли показано формирование локальной долговременной поликомпонентной природно–техногенной гидрогеохимической аномалии.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сереговский рассолопромысел (солеваренный завод) находится в с. Серегово Республики Коми (координаты 62º19' с.ш., 50º42' в.д.) в 75 км от г. Сыктывкара на правом берегу р. Вымь.

Гидрографическая сеть района исследований принадлежит бассейну реки Вычегда являющегося притоком II порядка р. Северной Двины (бассейн Белого моря). Река Вымь примыкает к куполообразному поднятию с востока и юго-востока. Ширина русла у с. Серегово составляет 150-350 м, глубина – до 1.4 м. Основная доля стока реки формируется за счет стока талых и дождевых вод, в меньшей степени подземных вод. Мелкие водотоки – р. Ниремка, ручьи Богадельский и Маслов – правые притоки р. Вымь, окаймляют купол с юга и севера. Долины неширокие (до 0.5 км), нередко заболоченные. Глубина вреза мене 15-25 м.

В геологическом отношении, район исследования расположен в юго-восточной части Вычегодского прогиба Мезенской синеклизы Русской плиты и связан с Сереговской солянокупольной структурой, к которой приурочено месторождение каменной соли. Геологический разрез изучен до глубины 1152 м. По периферии купола в толще пермских отложений распространены различные по типу и составу лечебные минеральные воды с минерализацией до 130 г/л. В четвертичных отложениях на обрамлении Сереговского соляного купола выделено два водоносных горизонта с пресными водами – верхнечетвертичный–современный аллювиальный и среднечетвертичный озерно-аллювиальный.

Рассолопромысел существовал длительное время – с XVII в. Добыча естественных рассолов для получения (выпаривания) пищевой соли велась из скважин, пробуренных на первой надпойменной террасе реки Выми в зоне развития крутопадающих пермских ($P_{1-2}$) терригенных и карбонатных отложений. С 50-х годов XX в. и до 2001 г., после открытия месторождения каменной соли, получение рассолов осуществлялось путем выщелачивания каменной соли диапира. С 1929 г. рассолы используются для бальнеологических целей на курорте «Серегово».

На небольшой (10х20 км) площади в районе с. Серегово пробурено более 80 скважин. Часть скважин самоизливается солеными водами и в настоящее время.

Сложная геоэкологическая обстановка изучается на данной территории с 2000 г. [5], и обусловлена как природным засолением, вызванным естественной разгрузкой минеральных вод по обрамлению соляного купола, так и загрязнением природной среды на одном из наиболее древних рассолопромыслов на Европейском Севере.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для оценки современного состояния природных вод и сопоставления с ранее [5] проведенными работами в районе Серегово в июле 2016 гг. выполнено гидрохимическое обследование. В период проведения полевых работ было отобрано 8 проб грунтовых вод (колодцы) и 21 проба поверхностных вод (рр. Вымь, Ниремка и руч. Богадельский – 10 проб). Общий химический состав вод исследован по стандартным методикам в ИБ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Концентрации микрокомпонентов определены методом ICP–MS Agilent 7700x (ThermoElemental, США) в ЦКП УрО РАН «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН) (г. Сыктывкар). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами составляла порядка 10–15%.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены концентрации химических элементов в водах реки Выми и ее притоков – руч. Богадельский и р. Ниремка.

Таблица. Показатели качества поверхностных и грунтовых вод (июль 2016 г.) в районе Сереговского месторождения каменной соли

| Элемент | Содержание, мг/дм$^3$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | грунтовые воды | | поверхностные воды | | | | | | |
| | | | р. Вымь | р. Ниремка (фон) | ручей Богадельский | | | | |
| | от | до | | | от | до | Токсичность, ед. ПДК [1] | Токсичность, ед. ПДК [3] | Превышение над фоновым уровнем |
| As | 0.002 | 0.003 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0016 | **0.022** | **2.17** | 0.44 | 12.22 |
| Be | 0.00001 | 0.00011 | 0.000003 | 0.000012 | 0.000003 | 0.00014 | 0.69 | 0.47 | 11.67 |
| Ti | 0.0006 | 0.002 | 0.0002 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0017 | 0.02 | 0.03 | 2.13 |
| Tl | 0.00001 | 0.00007 | 0.00002 | 0.00001 | 0.000009 | 0.00006 | 0.62 | – | 6.00 |
| Na | 6.64 | **250.0** | 9.855 | 2.338 | 186.50 | **1180.0** | **5.90** | **9.80** | 504.7 |
| Li | 0.0004 | 0.0109 | 0.011 | 0.001 | 0.01 | **0.11** | **3.59** | **1.38** | 110.00 |
| B | 0.03 | 0.2 | 0.032 | 0.003 | 0.01 | **1.08** | **2.16** | **2.16** | 360.00 |
| Se | 0.001 | 0.001 | 0.0011 | 0.0009 | 0.001 | **0.017** | **1.74** | **8.50** | 18.89 |
| Cd | 0.00007 | 0.0002 | 0.00005 | 0.00007 | 0.00003 | **0.0012** | **1.19** | 0.24 | 17.14 |
| Si | 2.46 | 8.87 | 1.809 | 2.784 | 1.35 | 9.03 | 0.90 | – | 3.24 |
| Sr | 0.08 | 0.65 | 1.07 | 0.049 | 0.15 | 5.97 | 0.85 | **14.93** | 121.84 |
| Ni | 0.001 | **0.038** | 0.00077 | 0.00097 | 0.0008 | 0.0063 | 0.31 | 0.63 | 6.49 |
| Rb | 0.0008 | 0.04 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0263 | 0.26 | 0.26 | 43.83 |
| Ba | 0.02 | 0.12 | 0.03052 | 0.00663 | 0.03 | 0.15 | 0.21 | 0.20 | 22.62 |
| Pb | 0.00006 | 0.00012 | 0.00007 | 0.00008 | 0.00006 | 0.0015 | 0.15 | 0.25 | 18.75 |
| U | 0.00001 | 0.00048 | 0.00024 | 0.00001 | 0.000043 | 0.00178 | 0.02 | **593.33** | 178.00 |
| Sb | 0.00006 | 0.00016 | 0.00002 | 0.00006 | 0.0001 | 0.0001 | 0.018 | – | 1.67 |
| Co | 0.0001 | 0.0005 | 0.00036 | 0.00005 | 0.0003 | 0.0010 | 0.01 | 0.10 | 20.00 |
| Ag | 0.00002 | 0.00006 | 0.00002 | 0.00007 | 0.00002 | 0.0002 | 0.004 | 0.00 | 2.86 |
| Nb | 0.00001 | 0.00003 | 0.000002 | 0.000005 | 0.000004 | 0.000004 | 0.004 | 0.00 | 0.80 |
| Bi | 0.00003 | 0.00009 | 0.00005 | 0.00003 | 0.000045 | 0.00032 | 0.003 | – | 10.67 |
| W | 0.00004 | 0.00017 | 0.0001 | 0.00003 | 0.00002 | 0.00016 | 0.003 | 0.20 | 5.33 |
| Mo | 0.00004 | 0.0008 | 0.00049 | 0.00003 | 0.0001 | 0.0006 | 0.002 | 0.00 | 20.00 |
| Te | 0.00001 | 0.00005 | 0.00002 | 0.00002 | 0.0000 | 0.0002 | – | 0.07 | 10.00 |
| Mn | 0.0003 | **0.38** | 0.00027 | 0.00698 | 0.0002 | **1.76** | **17.57** | **176.00** | 252.15 |
| Fe | 0.1 | 0.18 | 0.14 | **0.58** | 0.12 | **1.19** | **3.96** | **11.90** | 2.05 |
| Mg | 3.42 | 25.48 | 15.817 | 2.034 | 12.86 | **90.02** | **1.80** | **2.25** | 44.26 |
| V | 0.0001 | 0.0041 | 0.0003 | 0.00036 | 0 | 0.004 | 0.04 | **4.00** | 11.11 |
| Al | 0 | 0.12 | 0.016 | 0.157 | 0.002 | 0.011 | 0.02 | 0.28 | 0.07 |
| $Cr^{3+}$ | 0.0005 | 0.0014 | 0.0007 | 0.0008 | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.07 | 6.25 |
| Cu | 0.001 | 0.026 | 0.00042 | 0.00057 | 0.0007 | 0.0119 | 0.01 | **11.90** | 20.88 |
| Zn | 0 | **1.0** | 0.00035 | 0.00124 | 0.0004 | 0.004 | 0.004 | 0.40 | 3.23 |
| Cl | 13.2 | **378.0** | 25.0 | 0.5 | 21.7 | **2300** | **6.57** | **7.67** | 4600 |
| Ca | 9.09 | 81.08 | 75.346 | 5.313 | 31.91 | 250.00 | – | **1.39** | 47.05 |
| Zr | 0.00004 | 0.00026 | 0.00002 | 0.00035 | 0.0000 | 0.0002 | – | **33.33** | 0.57 |
| Th | 0.00002 | 0.00008 | 0.00000 | 0.00006 | 0.000003 | 0.00006 | – | **12.0** | 1.00 |
| K | 2.07 | 19.41 | 0.952 | 0.960 | 3.87 | 40.88 | – | 0.82 | 42.58 |
| Cs | 0.0001 | 0.00016 | 0.00012 | 0.00008 | 0.0001 | 0.0028 | – | 0.00 | 35.00 |
| Sn | 0.00002 | 0.00006 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00004 | 0.0002 | – | 0.00 | 10.00 |

Воды реки Выми и ее приток – руч. Ниремка имеют минерализацию 0.1-0.5 г/л, их состав соответствует нормативным показателям, за исключением повышенных содержаний железа. Высокие концентрации железа (и марганца) характерны для региона и объясняются природными факторами: физико-химическими условиями водной среды (pH, Eh) при которых возможен переход гетеровалентного железа из пород в водное состояние, высокая миграционная способность железа в составе органоминеральных комплексов в условиях гумидного климата.

Ручей Богадельский максимально подвержен техногенному воздействию. Состав вод ручья характеризуются сменой гидрохимического типа (рисунок) сопровождаемой ростом минерализации от 0.4 до 4.6 г/л. Сравнение состава вод руч. Богадельский за период наблюдений с 2002 [5] по 2016 гг., свидетельствует, что улучшения гидрохимической обстановки не произошло.

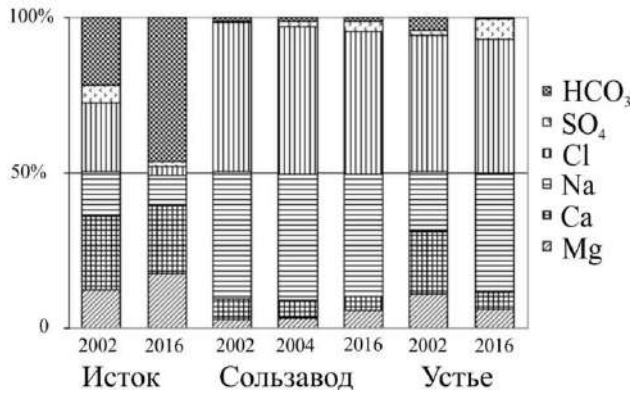



Рис. Гидрохимический профиль руч. Богадельский. Сопоставление состава вод 2002 и 2016 гг.

Значительное загрязнение полютантами руч. Богадельский, среди которых доминируют химические элементы второго (Na, Li, B, Se, Cd), третьего (Mn, Mg, Fe) и четвертого (Cl) класса опасности, а также As, достигает 17.6 кратного превышения ПДК ГН 2.1.5.1315-03 [1]. Токсичность вод ручья относительно нормативов качества вод объектов рыбохозяйственного значения [3] до 593 ПДК (таблица) выявлена для большого количества элементов. Степень загрязнения водотока оценивается как экстремально высокая по РД 52.24.643–2002 [4]: по максимальному разовому содержанию нормируемых веществ 1-2 класса опасности >5 ПДК и 3-4 класса опасности >50 ПДК. О степени загрязнения (засоления) ручья Богадельский свидетельствует и значительное превышение концентраций натрия, хлора и других компонентов относительно принятых фоновых значений – р. Ниремка.

Миграционные способности выявленных элементов-загрязнителей вод различны. Весьма интенсивной водной миграцией по А.И. Перельман [2] в любой обстановке характеризуются анионы Cl, Br, B, миграционно активны в окислительной обстановке также катионы Na, Mg, Li и Se. Наличие в водах органических веществ, способствует миграции элементов-комплексообразователей (Fe, Mn, As, Cd и др.).

Поступление токсичных элементов в руч. Богадельский (и далее в р. Вымь) наиболее интенсивно происходит на участке бывшего сользавода и связано в первую очередь с выщелачиванием солей и золошлакового материала с площадки и хвостохранилища Сереговского солеваренного завода (рисунок). На хвостохранилище сользавода (~150х75 м) расположенном в долине руч. Богадельский, сконцентрированы солевые техногенно-измененные породы (хвосты от выпариваемых рассолов: глауберова соль, калийные соли и часть хлористого натрия с характерным комплексом микроэлементов) и техногенно-образованные отложения (зола и шлаки углей – окислы кремния, алюминия, железа, магния, кальция, калия, титана, другие соединения и микроэлементы).

Процессы самоочищения водных объектов (разбавление ультрапресными метеогенными водами, биоаккумуляция, образование трудно-растворимых осадков на геохимических барьерах в результате реакций нейтрализации, гидролиза, окисления и др.) за истекший период после прекращения работ на Сереговском месторождении недостаточны для восстановления природного состава. Слишком высоки содержания элементов, накопленные в почвах и грунтах на площади водосбора. Также происходит постоянный подток природных минеральных вод в зонах разгрузки. В водотоки (р. Вымь, руч. Богадельский) поступают также стоки минеральных (до 15 г/л) вод самоизливающихся скважин. Существенное поступление полютантов в почвы и вторичное загрязнение вод происходит за счет использования шлаков угля (от котельных сользавода и курорта) при строительстве и для отсыпки дорог.

Грунтовые воды на высокой поверхности купола в преимущественно суглинистой толще имеют относительно постоянный $SO_4$–$HCO_3$ или Cl–$HCO_3$ Mg–Ca или смешанный катионный состав с минерализацией 0.3-0.9 г/л. На склоновых участках (в пределах эрозионных

первой и второй надпойменных террас) подземные воды подвержены значительным сезонным колебаниям минерализации и химического состава, воды колодцев в зимний период приобретают $Cl–HCO_3$ состав и максимальную минерализацию до 2.9 г/л [5]. Колодцы с. Серегово, вскрывшие грунтовые воды, как правило, непригодны для питьевых целей из-за повышенной минерализации и плохих органолептических свойств. Однако они продолжают использоваться для питьевых и технических целей. Свыше норм [1] в этих водах выявлены токсичные элементы Na, Cl, Mn, Ni и Zn.

Воды современных аллювиальных отложений, используемые для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения с. Серегово (с 1965 г.) из скважин глубиной до 40 м, имеют $HCO_3$ или $Cl–HCO_3$ Ca–Na (Na) состав с минерализацией 0.8-1.8 г/л. Концентрации химических веществ второго–четвертого класса опасности превышают нормативы [1]: Cl (2 ПДК), Na (2.5 ПДК), Fe (14.6 ПДК), Mn (7 ПДК), Pb (2 ПДК).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере проведенных исследований гидрохимической обстановки в районе Сереговского месторождения каменной соли показано существование долговременных природно–техногеосистем, возникающих на месторождениях полезных ископаемых.

В зоне влияния площадки сользавода и хвостохранилища сформирована локальная техногенная поликомпонентная (Cl, Na, Mn, Fe, Li, B, As, Mg, Se, Cd, Se) гидрогеохимическая аномалия. Воды ручья Богадельский полностью преобразованы и имеют в нижнем течении Cl–Na состав. Формирование поверхностных вод этого типа аномально для гумидных климатических условий зоны северной тайги.

Наибольший вклад в формирование некондиционных подземных вод зоны активного водообмена и долговременной природно–техногенной гидрохимической аномалии (Na, Cl, Fe, Mn, Pb, Ni и Zn) принадлежит поверхностному загрязнению.

Источником загрязнения (засоления) природных вод и образования вторичных ореолов в компонентах окружающей среды, являются самоизливающиеся минеральными водами скважины, источники минеральных вод, загрязненные почвы и грунты по трассам рассолопроводов (в результате утечек и проливов рассолов, природных и выщелачивания каменной соли с минерализацией от 50 до 300 г/л), золошлаковый материал и продукты выпаривания рассолов, накопленные за более чем трехвековой период работы Сереговского солеваренного завода (рассолопромысла).

Показатели состава и свойств поверхностных и подземных вод изменились под прямым или косвенным влиянием хозяйственной деятельности и стали частично или полностью непригодны для водопользования населения. Превышения концентраций химических веществ (первого–четвертого класса опасности) в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования над уровнем ПДК установленных ГН 2.1.5.1315-03 [1] и Приказа Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. № 20 [3] в ручье руч. Богадельский достигают 17.6 и 593 раз, соответственно. Степень загрязнения руч. Богадельский оценивается как экстремально высокая. Степень влияния техногенных факторов на качество природных вод на Сереговском месторождении оценивается в настоящее время как опасная – при долговременном стабильном превышении ряда нормируемых показателей более ПДК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями от 28.09.2007 г.). ГН 2.1.5.1315-03. – М.: Минздрав РФ, 2007. – 81 с.

2. Перельман, А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Мир, 1972. – 252 с.

3. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. № 20 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения". 2010. – 214 с.

4. Руководящий документ. Методические указания. Метод комплексной оценки степени загрязнения поверхностных вод по гидрохимическим показателям. РД 52.24.643–2002. – М.: Росгидромет, 2002. – 25 с.

5. Экогеологическая обстановка в районе Сереговского месторождения каменной соли и минеральных вод / Митюшева Т.П., Лапицкая В.Ф., Лаптева Е.М. и др. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – 48 с.

# NATURAL-TECHNOGENIC HYDROGEOCHEMICAL ANOMALY OF THE SEREGOVSKY STONE SALT DEPOSIT (KOMI REPUBLIC, RUSSIA)

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

ABSTRACT: The chemical composition of surface and underground water near the Seregovsky Stone Salt Deposit have been studied. The results of investigations allowed making the conclusion about the formation of the local permanent multicomponent natural–technogenic hydrogeochemical anomaly.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-362-364

# ГИДРОГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА НИЖНЕКАМСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ (РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН)

**Мусин Р. Х., Курлянов Н. А.**
*Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены гидрогеохимические особенности верхней 250 метровой части разреза. Показано, что геологическая среда Нижнекамской промышленной зоны характеризуется высокими буферными свойствами. Это определяет узколокальный характер распространения загрязнения подземных вод. Оно проявляется лишь в самых первых от поверхности водоносных горизонтах, при этом латеральное распространение загрязненных подземных вод также ограничено.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Геологическая среда обладает буферными свойствами, которые нивелируют или смягчают негативное воздействие техногенеза на подземные воды. Учёт этих защитных свойств крайне необходим при природопользовании.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явилась Нижнекамская промышленная зона, особенности её геологического строения и гидрогеологических условий, а также гидрогеохимическая характеристика верхней 250 метровой части разреза.

Нижнекамская промышленная зона включает такие крупные предприятия, как ПАО “Нижнекамскнефтехим” (крупнейшая нефтехимическая компания Европы, первая продукция была выпущена в 1967 г.), ПАО “Нижнекамскшина” (крупнейшее предприятие шинной промышленности в РФ и СНГ), АО “ТАНЕКО” (новейший комплекс нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов с проектной мощностью переработки нефти 14 млн./т*год), ОАО “ТАИФ-НК” (нефтеперерабатывающий комплекс с переработкой сырья 8,5 млн./т*год). Промзона расположена на достаточно высоком и широком залесённом водоразделе по левобережью р. Кама, восточнее г. Нижнекамск. Общая её площадь – не менее 20 км$^2$. За пределами санитарной защитной зоны Нижнекамского промышленного комплекса расположены небольшие населенные пункты, ведется активная сельскохозяйственная деятельность и разработка нефтяных месторождений.

Промзона в геолого-структурном плане приурочена к юго-восточному склону Северо-Татарского свода Волго-Уральской антеклизы Русской платформы [1], а в гидрогеологическом отношении – к Волго-Уральскому артезианскому бассейну [3].

Верхняя часть геологического разреза сложена комплексами полигенных карбонатно-терригенных образований уржумского, казанского и уфимского ярусов средней и нижней перми общей мощностью около 250 м. Характерной их особенностью является чередование в разрезе седиментационных пачек, соответствующих отдельным ритмам осадконакопления. Основания пачек обычно представлены песчаниками, а кровельные части – глинами, реже карбонатными породами. Толщина отдельных прослоев обычно составляет 2-6 м, реже более, а мощность пачек может достигать 30-40 м [2]. Пермские отложения перекрыты четвертичным покровным комплексом, представленным, в основном, элювиально-делювиальными суглинками. Мощность суглинков 1-20 м.

Нижнекамская промышленная зона является областью развития межпластовых подземных вод, формирующих типичные междуречные потоки. Областями их питания являются водораздельные пространства, а разгрузки – палео- и современные речные долины. Карбонатно-терригенный состав водовмещающего матрикса, относительная короткость путей фильтрации, а также невысокая минерализация атмосферных осадков, являющихся основным источником питания подземных вод, обусловили довольно высокую мощность зоны пресных подземных вод, охватывающую всю рассматриваемую 250 м часть разреза. Его гидрогеохимическая характеристика базируется на особенностях состава родниковых вод, подземных вод, вскрытых поисковыми, наблюдательными и эксплуатационными скважинами. Временной интервал гидрогеохимического материала 1978-2017 гг. [4-7].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее активно загрязнение гидросферы района проявлено в её верхней части и ниже

уровня грунтового горизонта отмечается крайне редко. В Нижнекамском промышленном районе проявлены все основные типы загрязнения – промышленное, сельскохозяйственное, коммунально-бытовое и, вероятно, загрязнение, связанное с разработкой нефтяных месторождений. При этом все типы загрязнения характеризуются локальным характером распространения [4]. Так промышленное загрязнение возможно в пределах самих предприятий (инженерных объектов) и в ближайшем их обрамлении. По имеющимся данным загрязнение как поверхностных, так и подземных вод не распространяется далее 1-1,5 км от ограничения промышленной зоны (или объектов, вынесенных за её пределы). Промышленное загрязнение обычно выражается в увеличении минерализации и жёсткости вод, концентраций в них нефтепродуктов, фенолов и многих тяжелых металлов. Коммунально-бытовое загрязнение подземных вод обычно ограничивается контурами населенных пунктов, в большинстве случаев оно проявлено сверхпредельной жёсткостью и окисляемостью (здесь и далее в качестве предельных рассматриваются ПДК для питьевых вод). Сельскохозяйственное загрязнение проявляется узколокальными "всплесками" жёсткости, содержаний азотных соединений и органических веществ. Локализация загрязнения преимущественно в верхней части разреза (в поверхностных и грунтовых водах) связана с особенностями его литолого-фациального строения. Главным здесь является преимущественно терригенный характер разреза с не менее чем 50% распространённостью глин и довольно высокая известковистость пород. Наличие карбонатных соединений определяет буферные свойства геологической среды относительно кислых атмосферных осадков, вероятность выпадения которых в Нижнекамской промышленной зоне довольно высока (даже при нормальном pH атмосферных осадков, они приобретают кислую реакцию при проходе через лесную подстилку). Наличие же мощных глинистых прослоев определяет формирование многочисленных горизонтов межпластовых вод, которые препятствуют глубокому проникновению поверхностного загрязнения. При проявлении загрязнения грунтовых вод (вод первого от поверхности водоносного горизонта) загрязнённые воды вовлекаются в плановую фильтрацию и разгружаются в близрасположенных долинах рек и ручьёв, плотность которых достаточно высока. В меженные периоды все поверхностные водотоки являются областями разгрузки подземных вод и на качество подземных вод они какого-либо влияния оказать не могут. В пределах самих водотоков проявленное загрязнение характеризуется узколокальным проявлением, т.к. поверхностные воды района также обладают высоким потенциалом самоочищения (разбавление чистыми водами (атмосферными, поверхностными, подземными), сорбция на взвешенных частицах и выпадение в осадок, хемо- и биодеструкция, и др.).

Ярким примером, отражающим высокие буферные свойства геологической среды Нижнекамской промышленной зоны, являются данные по полигону захоронения промышленных отходов ПАО "Нижнекамскнефтехим". Он функционирует с 1982 г. К началу 2014 г. в его пределах было захоронено 504081 $м^3$ разнообразных отходов. Эксплуатация полигона привела к интенсивному загрязнению грунтовых вод, локализованных в уржумских отложениях. Их минерализация внутри картового поля и на его ограничении может достигать 7-12 $г/дм^3$, общая жесткость 70-135 $ммоль/дм^3$; концентрации наиболее характерных загрязнителей ($мг/дм^3$): нефтепродукты – до 500-982; фенолы – до 13,9; железо – до 153 (степени превышения ПДК для питьевых вод до $(5–98)*10^2$ раз). При этом уровень концентраций многих компонентов по мере удаления от полигона начинает снижаться. Это снижение на расстоянии 150 м от внешних границ полигона может достигать одного порядка, и связано оно с процессами самоочищения подземных вод за счет протекания таких процессов как сорбция, диффузия, дисперсия, хемо- и биодеструкция и, главное, разбавления чистым инфильтрационным питанием. С каждого квадратного метра на уровень грунтовых вод вне пределов картового поля приходит инфильтрационное питание, минимальная оценка которого составляет $1,85*10^{-4}$ $м^3/сут$ (в виде слоя воды это 67,57 мм/год). Процессы самоочищения грунтовых вод приводят к тому, что на удалении 1,0-1,5 км от полигона в составе поверхностных и грунтовых вод уже не фиксируются изменения, которые могли бы быть вызваны деятельностью полигона [5, 7].

Зона пресных подземных вод в водораздельных областях Нижнекамского промышленного района характеризуется ярко выраженной вертикальной гидрогеохимической зональностью. В направлении сверху вниз (от уржумского водоносного комплекса до уфимского) происходит смена гидрокарбонатных кальциевых и

магниево-кальциевых вод на гидрокарбонатные и сульфатно-гидрокарбонатные натриевые (компоненты перечислены в порядке увеличения концентраций от 20 %-моль). При этом минерализация варьирует в неширокихпределах – 400-600 мг/дм$^3$ (несмотря на увеличение времени взаимодействия в системе “вода-порода”), а жёсткость постепенно снижается с 6-8 до 0,5-2 ммоль/дм$^3$. Также снижаются концентрации гидрокарбонатов с 360-400 до 200-250 мг/дм$^3$, а pH увеличивается с 6,8 до 8,8. Данная зональность обусловлена процессами ионного обмена и осаждением карбонатов кальция и магния за счет увеличения щелочности подземных вод. Повышение pH до 8,8 скорее всего связано с недостатком углекислого газа для связывания гидроксил-иона, выделяющегося при гидролизе силикатов и алюмосиликатов, который сопровождается и поступлением в подземные воды $Na^+$. Данная вертикальная зональность также ответственна за повышенную мощность (до 250 м) зоны пресных вод, при которой глубокозалегающие подземные воды являются мягкими и, в большинстве случаев, отличаются благоприятным питьевым качеством.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные условия Нижнекамского промышленного района определяют проявление вертикальной гидрогеохимической зональности в зоне пресных подземных вод и локализацию их загрязненных разностей преимущественно в самой верхней части разреза. Это обусловливает возможность получения воды питьевого качества практически везде на участках проявления как латеральной, так и вертикальной нисходящей фильтрации (а такой тип вертикальной фильтрации проявлен повсеместно за исключением крупных палео- и современных речных долин), при этом для водораздельных участков наиболее оптимальным является установка фильтров водозаборных скважин на уровне водоносных горизонтов нижнеказанского водоносного комплекса (глубины 130-180 м). Подтверждением данного положения является постоянство во времени (несколько десятилетий) состава и благоприятное питьевое качество подземных вод эксплуатационных скважин в большей части населенных пунктов вокруг Нижнекамской промышленной зоны, а также высокое качество подземных вод непосредственно в её пределах. Так в пределах Шинного месторождения питьевых подземных вод, расположенного в северо-восточной части Нижнекамской промзоны, три эксплуатационные скважины функционируют с 1992 г., признаков неблагоприятного изменения качества подземных вод нижнеказанского комплекса – нет, глубины установки фильтров – 140-160 м.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Войтович Е. Д., Гатиятуллин Н. С. Тектоника Татарстана. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1998. – 140 с.
2. Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника /Под ред. Б.В. Бурова. – М., ГЕОС, 2003. – 402 с.
3. Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. – Л.: Недра, 1986. – 239 с.
4. Мусин Р.Х., Калкаманова З.Г. Формирование состава подземных вод в верхней части гидролитосферы Восточно-Закамского региона Татарстана //Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 2. – С. 18-22.
5. Мусин Р.Х., Мусина Р.З. О влиянии на гидролитосферу полигонов захоронения промышленных отходов //Недропользование XXI век. – 2014. – № 1 (45). – С. 84-87.
6. Сунгатуллин Р. Х. Комплексный анализ геологической среды (на примере Нижнекамской площади). – Казань; Изд-во Мастер-Лайн, 2001. –140 с.
7. Musin R.Kh., Kurlyanov N.A., Kalkamanova Z.G., Korotchenko T. V. Environmental state and buffering properties of underground hydrosphere in waste landfill site of the largest petrochemical companies in Europe // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 33. – P. 1-6.


## HYDROGEOCHEMISTRY OF HYPERGENESIS ZONE IN THE NIZHNEKAMSKY INDUSTRIAL ZONE (REPUBLIC OF TATARSTAN)


**Musin R. Kh., Kurlyanov N.A.,**

*Kazan Federal University, Kazan, Russia, E-mail: Rustam.Musin@kpfu.ru, nikitakurlyanov@gmail.com*



ABSTRACT: Hydrogeochemical features of the upper 250-metre part of the section are considered. It is shown that the geological environment of the Nizhnekamsky industrial zone has high buffer properties. This determines local spreading of groundwater pollution. It appears only in the first from the surface aquifers, while the horizontal distribution of contaminated groundwater is also limited.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-365-369

# УЧАСТИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЗВИТИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

**Норова Л.П.**
*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия, LarisaNorova@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: На урбанизированных территориях одним из главных факторов развития геологических и инженерно-геологических процессов служит воздействие подземных вод, одного из самых динамичных компонентов подземного пространства. С учетом регионального распространения в пределах Санкт-Петербурга рассмотрено участие подземных вод в развитии процессов двух водоносных горизонтов – грунтового и напорного (нижнекотлинского). Изучение режима подземных вод, измененного городскими постройками, проникновением вод из водопроводных и канализационных сетей, сгонно-нагонными явлениями, протекающими на территории города, требует проведения как разномасштабных наблюдений (детального, локального или регионального уровня), так и комплексности исследований. Обращается внимание на важность решения такой проблемы как мониторинг.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Территория Санкт-Петербурга отличается одним из самых высоких уровней нагрузки на геологическую среду в Российской Федерации. Плотность населения в черте города составляет около 3400 чел. на км$^2$ [5]. Подземное пространство города насыщено подземными сооружениями различного назначения и глубины заложения (канализация, коллекторы, тоннели метро и др.). Город находится в сложных инженерно-геологических условиях из-за широкого развития слабых неустойчивых грунтов, чувствительных к воздействию различных техногенных факторов.

На экологическое состояние урбанизированной территории оказывают воздействие многие опасные природные и техногенные процессы, которые могут способствовать разрушению различных сооружений, объектов проживания и эксплуатации. При этом для каждого мегаполиса характерны свои особенности их проявлений. В Москве – это карст и суффозия, в Санкт-Петербурге – подтопление, в Якутске – многолетняя мерзлота, в Мехико – просадка лессов и др. Важную роль играет вода, как один из самых динамичных компонентов подземного пространства. С участием подземных вод образуются такие явления как оползни, заболачивание, плывуны и др. Каждый из них требует специального изучения и проведения необходимых мероприятий для защиты от негативного их воздействия и нормальных условий функционирования города.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Как известно, согласно существующей гидрогеологической стратификации разреза в Санкт-Петербургском регионе выделяются водоносные горизонты (комплексы) в четвертичной толще (грунтовые воды; межморенные – верхний и нижний водоносные горизонты) и коренных породах (ордовикский и кембро-ордовикский; ломоносовский; нижнекотлинский – гдовский водоносные горизонты).

С учетом регионального распространения в пределах Санкт-Петербурга рассмотрим участие подземных вод в развитии геологических и инженерно-геологических процессов двух водоносных горизонтов – грунтового и напорного (нижнекотлинского).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Грунтовые воды* залегают первыми от поверхности на глубине, как правило, 0,5-3,5м. Они служат одной из составляющих водного баланса городской территории, так как являются основным источником питания нижележащих подземных вод. Особого внимания заслуживает динамика их уровней и повсеместное загрязнение в городе, которые необходимо рассматривать как региональный площадной источник контаминации нижележащих водоносных горизонтов при условии, что их пьезометрические поверхности находятся на меньших абсолютных отметках, чем зеркало грунтовых вод [1].

На территории города выделяются два типа режима уровней грунтовых вод: техногенно-компенсированный, характерный для центральной части города, и естественный, слабонарушенный, приуроченный к перифирийным частям города с рассредоточенной застройкой и наличием зеленых массивов [5]. На участках с техногенно-компенсированным видом режима, наряду с климатическими факторами, активно проявляется влияние техногенной нагрузки (сплошная застройка, наличие асфальтного покрытия и др.), что приводит к своеобразному

характеру колебаний уровня. Основная отличительная черта режима уровней на таких участках – сглаженность их экстремальных значений и незначительная годовая амплитуда. Так в 2004 году амплитуда колебания уровней достигала 0,5 м [5]. Изменение режима подземных вод под действием техногенных факторов часто приводят к развитию *подтопления* территорий.

В городе Санкт-Петербурге регулярно ведется наблюдение за режимом и качеством подземных вод (территориальная сеть включает 62 скважины, федеральная наблюдательная сеть состоит из 23 скважин). Изучение гидродинамического режима грунтовых и напорных подземных вод дает возможность следить за положением их уровня и прогнозировать подтопление. Основными причинами этого процесса являются [5]:

1) высокий уровень залегания грунтовых вод нарушение в условиях города естественного баланса инфильтрации и подземного стока грунтовых вод, строительное нивелирование территории города и засыпка русел малых рек и оврагов, бывших естественными дренами;

2) высокий пьезометрический уровень подземных вод межморенного водоносного горизонта (локально выше дневной поверхности);

3) повышение уровня грунтовых вод в области подпора во время наводнений в дельте р. Невы.

Примером периодического колебания уровня грунтовых вод, связанных с воздействием сгонно-нагонных явлений на реке Неве, является островная часть города Санкт-Петербурга. С одной стороны, каждый остров представляет собой изолированный бассейн грунтовых вод с условиями затрудненного водообмена. Эти условия связаны с ограниченностью инфильтрационного питания, поскольку основная часть территории застроена и заасфальтирована, а компенсация этого дефицита обеспечивается многочисленными протечками из водопроводных и канализационных сетей. Разгрузка грунтовых вод в речные артерии сдерживается гранитными набережными и берегоукрепительными сооружениями. С другой стороны островные бассейны грунтовых вод имеют не только внутреннее, но и внешнее питание, происходящее на береговом контуре во время неоднократных наводнений реки Невы. Нередко вода в реке поднимается на 1,5 - 2,5 м выше ординара, чем обеспечивает подпор грунтовых вод в прибереговой зоне. Пример такого подпора приведен на рис. 1, на котором волна добегания после максимального подъема уровня воды в реке пришла через 6 часов [2].

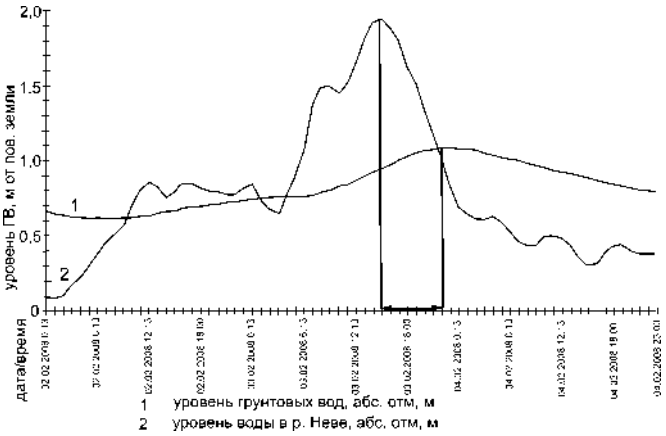



Рис. 1. График колебания уровня грунтовых вод и уровня поверхностных вод р.Невы на период наводнения с 02.02.2008 по 04.02.2008 (Петроградский район) [2]

На реке Неве наблюдается ежегодно 3-5 сгонно-нагонных явлений, иногда имеющих катастрофический характер. Ход уровня воды в реке при наводнениях весьма изменчив. В среднем продолжительность спада в 1,1-1,3 раза превышает продолжительность подъема. Чем больше нагон, тем, как правило, дольше держится высокий уровень. Все это сказывается на режиме грунтовых вод прибрежных территорий – на дальности и высоте добегания волны подпора.

В результате подтопления многие здания и сооружения, в том числе исторического значения, построенные много лет назад, деформируются и приходят в аварийное состояние из-за снижения несущей способности пород, ускоренной коррозии и разрушения оснований, подземных коммуникаций и др. На подтопленных территориях наблюдается увеличение затрат на ведение строительных работ и эксплуатацию построенных объектов.

В Москве процессы подтопления встречаются, хотя и мозаично, но во многих местах [3]. Большая часть деформированных зданий расположена на участках с достаточно высоким уровнем грунтовых вод. Кроме того, значительные статические и динамические нагрузки, строительство подземных сооружений приводят к образованию мульд проседания поверхности, осадок зданий. Все это в совокупности приводит к повышению уровня грунтовых вод.

В условиях городской агломерации с интенсивной техногенной нагрузкой качественный состав грунтовых вод претерпел значительные изменения по сравнению с природным есте-

ственным фоном по величине минерализации, содержанию азотсодержащих компонентов, хлоридов, сульфатов, поверхностно - активных веществ (ПАВ) и тяжелых металлов [1]. По данным режимных наблюдений за качеством грунтовых вод отмечается стабильное увеличение степени загрязнения, особенно в центральной (островной) части города (табл. 1).

Таблица 1. Содержание некоторых компонентов в грунтовых водах островной части Санкт-Петербурга (за пятилетний период [1])

| Элементы | I | II | III |
|---|---|---|---|
| pH* | 6,84-7,29 | 6,28-7,68 | 6,85-7,23 |
| Eh, мВ* | (+63)-(-105) | (+85)-(+17) | (+68) – (-55) |
| NH4+, мг/л | 1,8-33,0 | 2,4-19,80 | 1.4-25,2 |
| $SO_4^{2-}$, мг/л | 16,0-164,4 | 14,4-123,3 | 24,6-65,7 |
| $Cl^-$, мг/л | 35,4-857,9 | 32,0-226,9 | 39,0-709,6 |
| $HCO_3^-$ мг/л | 244,0-1723,0 | 97,6-1195,6 | 122,0-1384,5 |
| Минерализация, мг/л | 449,1-2780,4 | 361,2-1386,0 | 577,1-2484,5 |
| Перм. окисл., мг$O_2$/л | 13,2-80,0 | 14,8-80,0 | 24,7-112,2 |
| $CO_2$ агр., мг/л | до 48,8 | 2,2-22,0 | 17,6-24,2 |
| Нефтепродукты, мг/л** | 0,04-0,92 | 0,07 | 0,14 |

Примечание: Острова: I – Васильевский; II-Петроградский; III – Адмиралтейский.

Как известно, к основным источникам загрязнения ПП города Санкт-Петербурга и городских водотоков относятся канализационные стоки. Негативное воздействие стоков на обводненные грунтовые толщи связано с высоким содержанием в них органических веществ, преимущественно легкоокисляемых в химических и биохимических процессах. Их поступление в грунтовые толщи способствует формированию восстановительной обстановки за счет окисления органики. Усугубляет подобную трансформацию повсеместное загрязнение территории города нефтепродуктами, а также, а также существование захороненных свалок бытового мусора и отходов производства, жидкая фаза которых обычно обогащена органическими соединениями.

Высокое содержание органических соединений в подземном пространстве города приводит к формированию восстановительной среды и активизации микробиологической деятельности. При этом, необходимо рассматривать как позитивную (проявляется в процессах самоочищения геологической среды), так негативную роль микроорганизмов. Интенсификация негативного влияния микроорганизмов в ПП сопровождается развитием таких опасных явлений, как биохимическое газообразование, формирование плывунов, значительное снижение прочности и модуля общей деформации глинистых грунтов, высокая чувствительность водонасыщенных дисперсных отложений к воздействию знакопеременных нагрузок. За счет активного протекания физико-химических и биохимических процессов в исторической части города фиксируется высокая степень агрессивности грунтовых вод по отношению к дисперсным породам и материалам подземных конструкций. Воздействие микроорганизмов на состояние обводненной грунтовой толщи и подземные конструкции имеет место на всей территории города, т.е. должно рассматриваться как региональный процесс [1].

Участие напорных подземных вод в развитии процессов на урбанизированных территориях можно рассмотреть на примере «гдовского» водоносного горизонта в Санкт- Петербурге, когда в результате интенсивной эксплуатации наблюдалось снижение уровня от первоначального положения на 70 м, а затем при сокращении водоотбора его поднятие на 50 м выше минимального. Все это сопровождалось нарушениями в подземном пространстве города, в том числе изменением напряженно-деформированного состояния водонасыщенных песчано-глинистых пород и другими негативными последствиям для эксплуатирующихся и строящихся коммуникаций, в том числе для условий эксплуатации объектов метрополитена. Подсчитать ущерб от колебания уровней водоносных систем не всегда возможно, так как это воздействие часто затушевывается другими явлениями техногенного и тектонического происхождения [1, 2, 5].

На территории города Санкт-Петербурга наблюдается также проявление таких процессов как речная эрозия, оползни, заболоченность, развитие карста и др.

Общая протяженность речной сети в Санкт-Петербурге составляет 464,6 км. По имеющимся сведениям на 2015 г. пораженность берегов всех рек города составляет 19.81 % [5]. Процессы береговой *эрозии* угрозу представляют в густонаселенных частях, где вблизи водотоков расположены жилые здания, автомобильные дороги, мосты и др.

К склонам берегов рек приурочен еще один вид экзогенных процессов – *оползни*, хотя эти процессы не имеют широкого распространения на территории города.

*Карстовые процессы* на территории Санкт-Петербурга связаны с областью развития ордовикских карбонатных пород в Красносельском и Пушкинском районах города Санкт-Петербурга. Общая площадь распространения карбонатных пород в пределах городской территории составляет 55,1 км$^2$. Эти площади являются областью потенциального карстообразования. Результаты этих процессов проявляются в формировании участков разуплотненных пород, проседании поверхности блюдцеобразной конфигурации. На территории города наблюдаются воронки от 0,5 до 2 м глубиной и до 15 м в диаметре. При освоении потенциально закарстованных участков необходимо строго соблюдать строительные нормы и правила для районов со сложными инженерно-геологическими условиями.

Карстово-суффозионные процессы характерны и для города Москвы. Их проявление обусловлено двумя причинами: наличием исходного материала (карбонатные породы каменноугольного возраста, разнозернистые пески) и значительные скорости движения подземных вод, возникающие в результате осушительных работ, проходки горных выработок, строительства различных сооружений и коммуникаций. Карст в районе Москвы, по мнению Е.М. Сергеева (1982), имеет многоэтажный характер, что связано с изменением во времени положения базиса дренирования водоносных систем. Карст проявляется на участках, где известняки не перекрыты водоупорной толщей юрских глин. Мощность закарстованных пород достигает 60 м, в них вскрываются полости размером до 4-8 м [4].

К важнейшим факторам, влияющим на развитие и активизацию карстовых и карстово-суффозионных процессов, относят нарушение гидрогеологических условий и увеличение градиентов плановой и вертикальной нисходящей фильтрации подземных вод.

Примеры активного участия воды в различного рода геологических процессах и явлениях можно было бы продолжить. Важно отметить, что во многих городах гидрогеологические условия создают обстановку повышенного риска для зданий, сооружений и людей.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Владимир Андреевич Кирюхин в процессе работы над проспектом монографии «Четвертичная (антропогенная) гидрогеология» акцентировал внимание на важной роли подземной гидросферы в четвертичный период. Он отмечал, что в четвертичный период произошли значительные изменения условий питания, движения и режима подземных вод. Активное техногенное воздействие на водоносные системы создали новый облик подземной гидросферы, который она ранее никогда не имела. Эти изменения касаются не только водоносных систем четвертичных отложений, но и проникают гораздо глубже на глубины сотни метров в подстилающие их коренные породы [3].

Все сказанное выше позволяет придти к заключению, что проблема участия подземных вод в развитии геологических и инженерно-геологических процессов на урбанизированных территориях требует постоянного и глубокого изучения. Эта информация необходима для определения условий строительства и эксплуатации зданий и сооружений. В связи с этим следует обратить внимание на важность решения такой проблемы как мониторинг. Изучение режима подземных вод требует проведения как разномасштабных наблюдений (детального, локального или регионального уровня), так и комплексности исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашко Р.Э. Техногенная эволюция подземного пространства Санкт-Петербурга: причины и последствия / Р.Э. Дашко, Л.П. Норова // Записки горного института. Том 147. – СПб: Изд-во РИЦ СПГГИ (ТУ). – С. 71-85.

2. Кирюхин В.А. Гидрогеология мегаполисов / В.А. Кирюхин, Л.П. Норова // Труды Международной геотехнической конференции «Геотехнические проблемы мегаполисов», г. Москва, 2010. – Т. 5. – С. 1929-1936.

3. Кирюхин В.А. Четвертичная гидрогеология – задачи и перспективы / В.А. Кирюхин, Л.П. Норова // Подземные воды Востока России. Материалы XIX Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Тюмень: Тюменский дом печати, 2009. – С. 28-31.

4. Кофф Г.Л. Геоэкология Москвы: методология и методы оценки состояния городской среды / Г.Л. Кофф (отв. ред), Э.А. Лихачева, Д.А. Тимофеев. – М.: Медиа-Пресс, 2006. – 200 с.

5. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2015 году / Под редакцией И.А. Григорьева, И.А. Серебрицкого, СПб.: ООО «Сезам-принт», 2016. – 452 с.

# PARTICIPATION OF UNDERGROUND WATER IN DEVELOPMENT OF GEOLOGICAL AND ENGINEERING-GEOLOGICAL PROCESSES IN URBANIZED TERRITORIES

**Norova L.P.**
*St. Petersburg Mining University, 21st Line, 2, St. Petersburg, Russia, LarisaNorova@rambler.ru*

ABSTRACT: One of the main factors in the development of geological and engineering-geological processes in urbanized areas is the impact of groundwater, one of the most dynamic components of the underground space.Taking into account the regional distribution within St. Petersburg, the influence of groundwater in the development of processes of two aquifers - ground and pressure (Lower Kotlinsky) - is considered. The study of the groundwater regime at the expense of urban buildings, the penetration of water from water supply and sewerage networks, surge phenomena occurring on the territory of the city, requires as a multiscale observations (detailed, local or regional level), and the complexity of the research. Attention is drawn to the importance of solving such a problem as monitoring.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-370-374

# ГИДРОГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ОТРАБОТАННОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО РУДНИКА

**Рыбникова Л.С., Рыбников П.А.**
*ФГБУН Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия*
*luserib@mail.ru, ribnikoff@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты исследования распределения редкоземельных элементов в подземных водах техногенных объектов медноколчеданного рудника, расположенного на Среднем Урале и затопленного более 10 лет назад. Максимальные значения РЗЭ (до 15 мг/л) зафиксированы в шахтных водах, разгружающихся на поверхность. В шахтных стволах значения РЗЭ не превышают 0,3 мг/л. Подотвальные воды занимают промежуточное положение. Установлено, что химический состав подземных вод определяется процессами формирования и строением техногенной зоны гипергенеза, ее минералогическим составом, окислительно-восстановительными условиями.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет исследовать характер процессов, протекающих в различных геохимических средах [1-4, 5]. РЗЭ являются сильно когерентной группой элементов, концентрации которых в горных породах, почвах, поверхностных и подземных водах благодаря близким химическим свойствам и сходству поведения являются индикаторами источников вещества и физико-химических процессов. Свойства церия и европия делают группу редкоземельных элементов чувствительной к изменениям окислительно-восстановительной обстановки в природных процессах. Абсолютные значения концентраций РЗЭ имеют значительный разброс, нормализация содержания редкоземельных элементов по отношению к одному из нескольких стандартов горных пород позволяет получить гладкую кривую, анализ которой дает возможность оценить направленность процессов и фракционирование элементов в изучаемых средах. В работе использовалась нормализация на североамериканский сланец [3, 5].

Распределение РЗЭ в океанических водах, нормализованное на североамериканский сланец, характеризуется весьма низкими значениями и большим диапазоном изменения (от $10^{-9}$ до $10^{-6}$), кроме того, в океанических водах прослеживается четкая тенденция обогащения тяжелыми РЗЭ и отрицательная аномалия церия. Анализ нормализованного распределения РЗЭ в нескольких крупнейших реках мира показывает довольно гладкую кривую в небольшом диапазоне от $10^{-6}$ до $10^{-5}$ и слабое обогащение тяжелыми РЗЭ [6]. Для пресных подземных вод зоны активного водообмена Дальнего Востока России установлено, что диапазон нормализованных значений РЗЭ более существенный, значения РЗЭ имеют более высокие показатели - от $10^{-6}$ до $10^{-3}$ [4]. Здесь отмечается отрицательная цериевая аномалия и положительная европиевая.

Нами было выполнено изучение распределения РЗЭ в подземных водах техногенно нарушенных территорий, сформировавшихся в процессе многолетней отработки медноколчеданного месторождения на Среднем Урале.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является отработанный Левихинский рудник. Эксплуатация его продолжалась почти 80 лет и завершилась в 2003 г. Рудник отрабатывал группу Левихинских медноколчеданных месторождений, расположенных в 120 км на север от г. Екатеринбурга в долине р.Тагил (бассейн Оби-Иртыша). Геохимический тип месторождений – медно-цинковый; минералогический состав руд: пирит, халькопирит, сфалерит, борнит, блеклые руды, пирротин, магнетит, галенит, халькозин, ковеллин, самородное золото. Особенность Левихинских месторождений – большое количество рудных тел (около 800, отработано около 100) и обилие вкрапленных руд, которые окружают тела массивного колчедана. Основные типы рудовмещающих пород представлены сланцами – кварц-серицитовыми и кварц-хлоритовыми.

Гидрохимическую и геоэкологическую обстановку в настоящее время в районе Левихинского рудника определяют несколько объектов: затопленные шахтные стволы (глубиной до 618 м), затопленные карьеры (глубиной до 70 м), зона сосредоточенной разгрузки шахтных вод (техногенный водоем в провале глубиной около 30 м, объемом порядка 50 тыс. $м^3$), отвалы (объемом 3,5 млн $м^3$), содержащих сульфиды и тяжелые металлы, подотвальные воды, пруд-накопитель, сброс с пруда в р. Ле-

вихa (приток р. Тагил), разгрузка поверхностных и подземных вод в р. Тагил с площади водосбора.

В основу работы положены результаты детальных гидрохимических исследований на объекте [7]. С момента выхода подземных вод на поверхность в апреле 2007 г. шахтные воды зоны разгрузки анализируются ежесуточно. Определяются pH, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe_{общ}$ $Mn^{2+}$, $As^{2+}$, $SO_4^{2-}$, суммарная минерализация, взвешенные вещества. Кроме того, в течение 10 лет (август 2007 – июль 2017 г.) нами регулярно выполняются расширенные лабораторные исследования макро- и микрокомпонентного состава проб воды (с привлечением химико-аналитического центра Института промышленной экологии УрО РАН и аналитического испытательного центра Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН). Пробы отбирались в меженный период для исключения разубоживания. С использованием методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (ICP-MS) определялось содержание 70 компонентов. На месте измеряли температуру, Eh, pH.

Для анализа распределения РЗЭ в пробах использовалось нормирование по отношению к североамериканскому сланцу [5]. Для характеристики легких РЗЭ был использован лантан, средних РЗЭ – гадолиний и тяжелых РЗЭ – иттербий.

Для расчета аномалии европия использовалось выражение Eu/Eu*=lg(2Eu*/(Sm*+Gd*)), где Eu*, Sm*, Gd* - концентрации европия, самария и гадолиния, нормализованные на североамериканский сланец. Для расчета аномалии европия использовалось выражение Ce/Ce*= lg(2Ce*/(La*+Pr*)), где Ce*, La*, Pr*–концентрации церия, лантана и празеодима, нормализованные на североамериканский сланец [3, 4].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

По анионному составу все исследованные на Левихинском месторождении воды чисто сульфатные, а по катионному – смешанные железисто-алюминиево-магниевые. Минерализация их максимальная для вод зоны разгрузки и в подотвальных водах – от 10 до 50 г/л. В шахтных стволах минерализация не превышает 0,5 г/л.

По кислотно-щелочным условиям пробы в зоне разгрузки и в шахтных стволах кислые (pH от до 3 до 5), подотвальные воды – сильнокислые (pH~2,5). Eh раствора составляет около 250 mV для вод зоны разгрузки и шахтных стволов, в подотвальных водах 550 mV.

Содержание редкоземельных элементов в водах рассматриваемых объектов варьирует в весьма широких пределах: очень высокие значения от 3,5 до 11,8 мг/л наблюдаются в зоне разгрузки, в диапазоне 0,5÷6,5 мг/л в подотвальных водах, в шахтных стволах на один-два порядка ниже и изменяется от 0,005 до 0,3 мг/л (табл. 1). Обычно концентрации РЗЭ в водных объектах на несколько порядков меньше и составляют 0,08÷1,01 мкг/л в поверхностных и пресных подземных водах [4], 0,003 мкг/л в воде океана [3]. Подобные аномально высокие концентрации РЗЭ в растворенных формах (от 0,4 до 16 мг/л) были зафиксированы как результат формирования кислых сульфатных вод в зоне окисления сульфидных руд золотополиметаллического Березитового месторождения на Дальнем Востоке [2].

Анализ корреляционных связей суммы РЗЭ и компонентов на Левихинском месторождении показал, что наиболее тесная связь характерна для магния ($R^2$=0.97), цинка ($R^2$=0.91), марганца ($R^2$=0.83), железа ($R^2$=0.82).

Для всех опробованных объектов концентрации легких РЗЭ (цериевая группа) примерно в три раза выше, чем тяжелых (иттербиевая группа), легкие РЗЭ составляют 64÷85% от суммы всех РЗЭ. Отношение La*/Yb*, которое также характеризует поведение лёгких и тяжелых РЗЭ, отличается значительными вариациями и изменяется в пределах 0,05÷0,76 для зоны разгрузки, 0,45÷1,59 для шахтных стволов, 0,46÷0,70 для подотвальных вод (табл. 1). Большинство исследованных проб характеризуется небольшой положительной аномалией европия в диапазоне 0,02÷0,16. Исключение составляют пробы из ствола ш. Северная, где аномалия отрицательная и Eu/Eu* изменяется от -0,02 до -0,11. Цериевая аномалия во всех пробах отрицательная и изменяется от 0 до -0,07 для зоны разгрузки, от -0,05 до -0,11 для шахтных стволов, от -0,04 до -0,05 для подотвальных вод.

Форма кривых распределения РЗЭ в водах зоны разгрузки начиная с 2008 года не изменяется, они характеризуются хорошо выраженным подъемом в области легких РЗЭ и плавным снижением в области тяжелых РЗЭ (рис. 1а). Такие же закономерности устанавливаются для подотвальных вод при более низких абсолют-

ных значениях РЗЭ (рис. 1б). Для проб воды, отобранных из шахтных стволов, максимальные нормированные значения РЗЭ смещены группу средних и тяжелых РЗЭ (рис. 1в). Степень фракционирования РЗЭ в шахтных водах ниже, чем в океанических, поверхностных и подземных водах зоны активного водообмена (рис. 2).

Таблица 1. Характеристики распределения редкоземельных элементов в подземных водах зоны техногенного гипергенеза Левихинского медноколчеданного месторождения

| Место отбора | Дата | Характеристики | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ∑REE, мг/л | LREE, мг/л | HREE, мг/л | LR, % | HR, % | La*/Yb* | Eu/Eu* | Ce/Ce* |
| NASC * | | 172,61 | 152,84 | 19,77 | 89 | 11 | | | |
| Океан ** | | 3E-06 | 2E-06 | 1E-06 | 60 | 40 | 1,00 | 0,02 | -0,80 |
| Зона разгрузки | | | | | | | | | |
| Провал | 2007 | 11,803 | 9,348 | 2,455 | 79 | 21 | 0,76 | 0,12 | -0,04 |
| Провал | 2008 | 15,316 | 11,561 | 3,755 | 75 | 25 | 0,37 | 0,15 | 0,00 |
| Провал | 2010 | 5,090 | 3,997 | 1,093 | 79 | 21 | 0,44 | 0,09 | -0,01 |
| Провал | 2013 | 6,526 | 4,884 | 1,642 | 75 | 25 | 0,26 | 0,13 | -0,07 |
| Провал | 2014 | 4,792 | 3,588 | 1,204 | 75 | 25 | 0,05 | 0,11 | -0,05 |
| Провал | 2016 | 4,337 | 3,261 | 1,075 | 75 | 25 | 0,31 | 0,05 | -0,05 |
| Провал (20 м) | 2016 | 4,330 | 3,263 | 1,067 | 75 | 25 | 0,32 | 0,06 | -0,04 |
| Провал | 2017 | 3,513 | 2,634 | 0,879 | 75 | 25 | 0,28 | 0,08 | -0,06 |
| Шахты | | | | | | | | | |
| Левиха XIV | 2008 | 0,073 | 0,055 | 0,018 | 75 | 25 | 0,46 | 0,11 | -0,05 |
| Левиха XIV 30 м | 2013 | 0,284 | 0,211 | 0,074 | 74 | 26 | 0,47 | 0,02 | -0,08 |
| Левиха XIV 40 м | 2013 | 0,285 | 0,211 | 0,074 | 74 | 26 | 0,47 | 0,02 | -0,08 |
| Левиха XIV 50 м | 2013 | 0,286 | 0,212 | 0,074 | 74 | 26 | 0,47 | 0,02 | -0,08 |
| Левиха XII | 2008 | 0,050 | 0,037 | 0,013 | 74 | 26 | 0,45 | 0,09 | -0,10 |
| Северная 40 м | 2013 | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 79 | 21 | 0,86 | -0,01 | -0,11 |
| Северная 50 м | 2013 | 0,005 | 0,004 | 0,001 | 85 | 15 | 1,59 | -0,12 | -0,07 |
| Отвалы | | | | | | | | | |
| Зона обрушения | 2014 | 1,527 | 1,210 | 0,317 | 79 | 21 | 0,53 | 0,06 | -0,05 |
| Подотвальные воды | 2014 | 6,536 | 5,042 | 1,495 | 77 | 23 | 0,46 | 0,10 | -0,04 |
| Подотвальные воды | 2017 | 0,514 | 0,423 | 0,091 | 82 | 18 | 0,70 | -0,01 | -0,05 |
| Близлежащие рудники | | | | | | | | | |
| Карпушиха | 2010 | 0,041 | 0,026 | 0,014 | 64 | 36 | 0,81 | 0,16 | -0,04 |
| Ломовка | 2010 | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 85 | 15 | 1,65 | -0,06 | 0,04 |

Примечания к таблицам. * - [5]; ** - [3]; NASC – североамериканский сланец; ∑REE - сумма РЗЭ; LREE – сумма легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu); HREE – сумма тяжелых РЗЭ (Gd, Tb, Dy, Ho. Er, Tm, Yb, Lu); LR – доля легких РЗЭ; HR - доля тяжелых РЗЭ; La*/ Yb* - отношения La* и Yb*, нормированные к североамериканскому сланцу; Eu/Eu*, Ce/Ce* - аномалии европии и церия, пояснения в тексте.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ распределения и фракционирования РЗЭ в техногенных объектах затопленного Левихинского рудника свидетельствуют о различных механизмах формирования химического состава подземных вод в техногенной зоне гипрегенеза: в области разгрузки и в отвалах с одной стороны и в шахтных стволах с другой.

При этом формирование шахтных вод сопровождается существенным выносом РЗЭ из водовмещающих пород, что приводит к их обогащению редкоземельными элементами на несколько порядков выше, чем в океане, поверхностных и подземных водах.

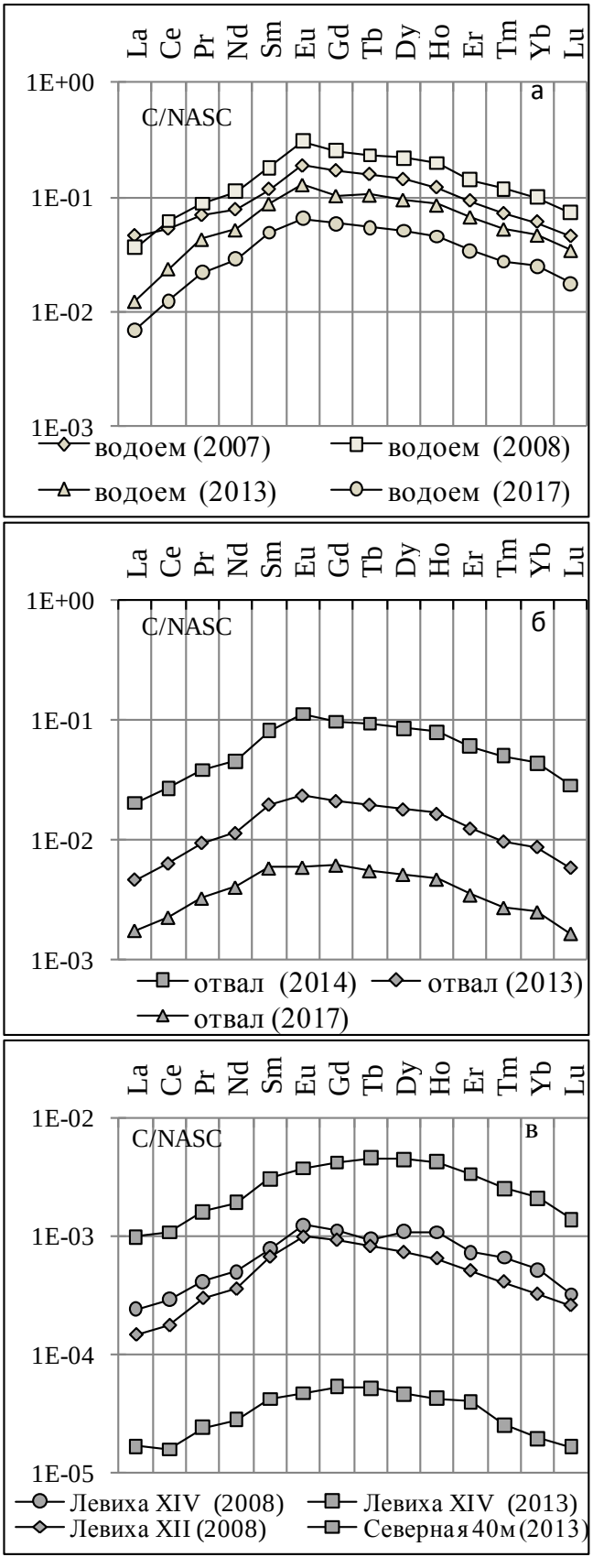



Рис. 1. Спектры распределения концентраций редкоземельных элементов в подземных водах: а – зона разгрузки, б – подотвальные воды, в – шахтные стволы. В скобках – год опробования

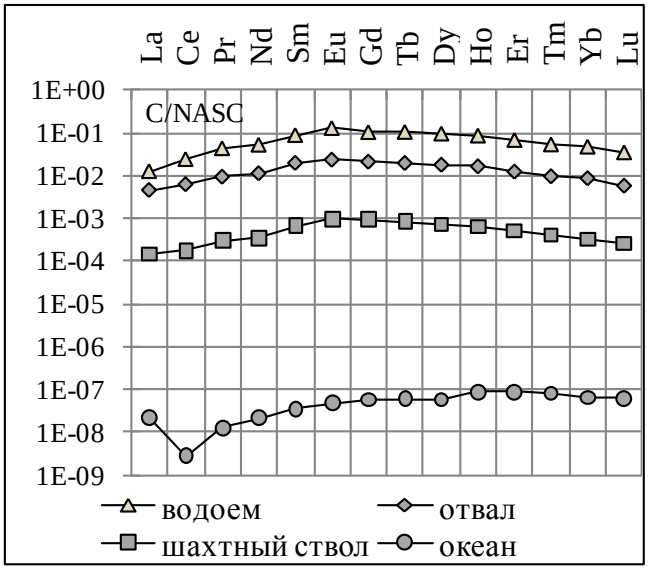



Рис. 2. Средние содержания редкоземельных элементов в подземных водах техногенной зоны гипрегенеза Левихинского месторождения и в океане

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Алексеева Л.П. Геохимия подземных льдов, солёных вод и рассолов Западной Якутии: автореферат дисс. … докт. геол.-мин. наук. – Томск, 2016. – 43 с.

2. Вах Е. А. Редкоземельные элементы в природных и техногенных водах Дальнего Востока России: автореферат дисс. … канд. геол.-мин. наук. – Владивосток, 2012. – 22 с.

3. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 359 с

4. Харитонова Н.А., Вах Е.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Александров И.А., Брагин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология, 2016. – Т. 35. № 2. – С. 68-83.

5. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics // Geochim et cosmochim acta. 1984.Vol. 48. N 12. – P. 2469-2482.

6. Piper D.Z., Bau M. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. American Journal of Analytical Chemistry. 2013. № 4. – P. 69-83.

7. Rybnikova L.S., Rybnikov P.A. Hydrogeochemistry of the abandoned sulfide mines of the Middle Urals (Russia). 15th water-rock interaction international symposium, WRI-15. Procedia Earth and Planetary Science 17. 2017. – P. 849-852.

# RARE ARE EARTH ELEMENTS HYDROGEOCHEMISTRY OF THE HYPERGENESIS ZONE OF THE ABANDONED COPPER MINE

**L.S. Rybnikova, P.A. Rybnikov**
*The Institute of mining, Ural branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620075, Russia.*
*E-mail: luserib@mail.ru, ribnikoff@yandex.ru*

ABSTRACT: The paper deals with the results of the study of the rare earth elements distribution in the underground waters of copper mine located in the Middle Urals and flooded more than 10 years ago. The maximum value of REE (up to 15 mg/l) recorded in the mine waters which are discharged to the surface. In mine shafts REE values do not exceed 0.3 mg/l. Water coming from under the dumps, occupy an intermediate position. It is established that the chemical composition of mine waters is determined by the formation processes and the structure of the technogenic zone of hypergenesis, its mineralogical composition, redox conditions.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-375-378

# ВЛИЯНИЕ ОТРАБОТКИ УРТУЙСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

**Сидорова Г.П., Овчаренко Н.В.**
*Забайкальский государственный университет, Чита, Россия, E-mail:nataovharenko@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье представлен мониторинг состояния подземных вод Уртуйского буроугольного месторождения. Дана оценка изменения химического состава дренажных вод в процессе техногенного воздействия горнодобывающего предприятия на окружающую среду. На основе данных мониторинга дренажных вод выделены основные источники загрязнения. Дана оценка возможности использования дренажных вод в хозяйственно бытовых целях.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из наиболее важных проблем в процессе развития горнодобывающего производства является загрязнение и истощение поверхностных и подземных вод, изменение их режима, состояния и качества и др. Стоит отметить, что особенно загрязнены дренажные воды угольных месторождений.

В настоящей работе проанализированы результаты мониторинга состояния дренажных вод Уртуйского буроугольного месторождения. Цель работы заключалась в оценке изменения химического состава дренажных вод в процессе техногенного воздействия горнодобывающего предприятия на окружающую среду, выделение основных источников загрязнения, а также анализ возможности использования дренажных вод в хозяйственно бытовых целях.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Уртуйское буроугольное месторождение расположено на территории Краснокаменского района Забайкальского края, в 10 км северо-западнее города Краснокаменск, в юго-западной части Восточно-Урулюнгуевской впадины, в устьевой части пади Уртуй, по которой проходит русло пересыхающего в маловодные годы водотока.

Месторождение характеризуется сложными гидрогеологическими условиями, обусловленными анизотропными фильтрационными свойствами рыхлых четвертичных отложений, значительной водообильностью угольных пластов и затрудненной гидравлической связью между водоносными горизонтами.

В геолого-структурном отношении участок месторождения представляет мульду, выполненную нижнемеловыми осадочными и рыхлыми четвертичными отложениями. В соответствии с развитыми здесь породами выделены следующие водоносные комплексы:

1. Водоносный комплекс рыхлых четвертичных отложений.
2. Водоносный комплекс нижнемеловых осадочных отложений.

*Водоносный комплекс рыхлых четвертичных отложений* распространен на всей площади месторождения. Литологически он представлен переслаиванием песков, гравия, супесей, суглинков и глин, мощностью от 50 до 60 м, залегающих на нижнемеловых осадочных породах. Водовмещающей является верхняя часть комплекса, представленная песчано-гравийными и супесчано-гравелистыми отложениями средней мощностью 25 м, нижняя – средней мощностью 21м – глины, суглинки – водоупорная. Воды комплекса грунтовые. Питание подземных вод четвертичных отложений происходит, в основном, за счет атмосферных осадков, частично за счет дренирования поверхностных вод и вод обрамления. Разгрузка подземных вод происходит в нижележащие осадочные отложения на участках отсутствия водоупорного глинисто-суглинистого слоя в основании комплекса и выхода хорошо проницаемого угольного пласта под четвертичные отложения.

*Водоносный комплекс нижнемеловых осадочных отложений* разделяются на две толщи: нижняя подугольная толща представлена в основном песчаниками, верхняя продуктивная толща в основном вмещает промышленные пласты углей, перекрытые алевролитами, реже песчаниками. Обводненность пород комплекса изучена до глубин 150-200 м. Водовмещающими являются слабосцементированные и трещиноватые песчаники, гравелиты, пласты бурых углей продуктивной толщи, а также трещиноватые песчаники подугольной толщи. К водоупорным относятся алевролиты и монолитные песчаники. Мульдообразное залегание водоносных слоев и переслаивание их со слабоводопроницаемыми алевролитами обусловили формирование напорных пластово-поровых и пластово-трещинных вод. Водоносные слои гидравлически взаимосвязаны и образуют еди-

ный водоносный комплекс. Питание водоносного комплекса происходит в основном за счет атмосферных осадков и в первую очередь на участках выходов пластов и песчаников межпластий под четвертичные отложения.

Детальные гидрогеологические исследования на месторождении были проведены ГРЭ-324 в 1983-1984 годах в период детальной разведки месторождения. По данным исследования было определено, что прогнозный максимальный водоприток подземных вод в разрез составит в среднем 3000 м$^3$/час, в том числе из водоносного комплекса рыхлых отложений – 309,0 м$^3$/час, из водоносного горизонта подугольных осадочных пород – 73,0 м$^3$/час и 2618 м$^3$/час из угольного пласта.

В первые годы эксплуатации месторождения осушение продуктивной толщи проводилось с помощью дренажных скважин. На первом этапе были пробурены и запущены в эксплуатацию 17 водопонизительных скважин. В первый неполный год водоотлива (май – декабрь 1987 г.) его величина составила 279 м$^3$/ч, в последующие годы, по мере подключения скважин производительность водоотлива достигла 1100 м$^3$/ч. На рисунке 1 представлен график производительности водоотлива за период отработки месторождения.

Всего за период отработки разреза было пробурено 52 водопонизительные скважины, 8 из которых предназначались для перепуска воды из верхнего горизонта в нижние без оборудования насосами. По мере ввода новых скважин ранее пробуренные выходили из строя.

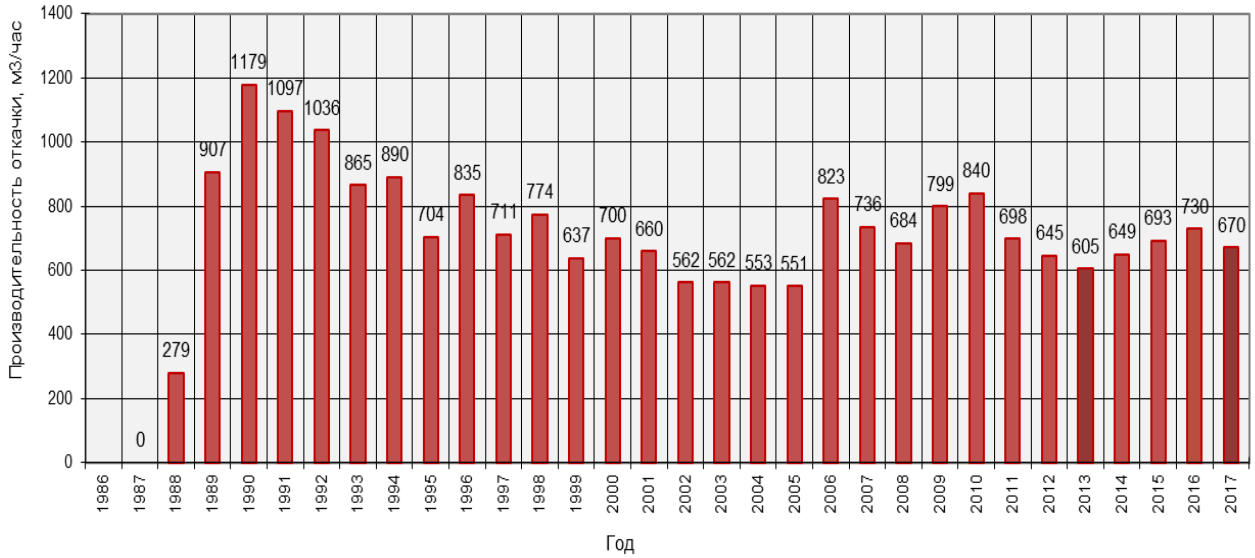



Рис. 1. График производительности водоотлива из разреза

С апреля 1994 г. в связи со снижением уровня подземных вод, осушением верхних интервалов фильтров и уменьшением водозахватной способности скважин было принято решение о строительстве зумпфовой карьерной установки для снижения уровня воды в угольном пласте и выводе из эксплуатации водопонизительных скважин. Установка была запущена в апреле 1995 года, оборудована двумя насосами ЦН-1000/180 (один в работе, один в резерве). Производительность установки позволяет перехватить максимальный водоприток до 1200 м$^3$/час.

По мере углубления разреза, возникла проблема, связанная с отрывом уровней грунтовых вод рыхлых четвертичных отложений от напорных подземных вод нижнемеловых угленосных пород из-за затрудненной гидравлической связи между этими гидрогеологическими подразделениями и различными фильтрационными свойствами. Снижение уровней подземных вод в угольном пласте за весь период отработки месторождения составило – 148 м (абс.отм. + 483 м), в четвертичных отложениях – 31 м (абс.отм. + 600 м) (см. рисунок 2).

В региональном плане в результате работы системы водопонижения сформировались две депрессионные воронки. Центром первой (нижнемеловых осадочных отложений) является зумпф в рабочей части разреза, а у второй (четвертичных отложениях) отчетливо выраженный центр отсутствует.

Наблюдения за уровнем и химическим составом подземных вод проводятся самостоятельным бюро инженерно-геологических изысканий, закладочных работ и строительных материалов ЦНИЛ согласно «Программе режим-

ных наблюдений за уровнем и качеством подземных вод в районе промзоны и г. Краснокаменска», согласно «План-графику контроля за уровнем и химическим составом подземных вод на участке «Водозабор».

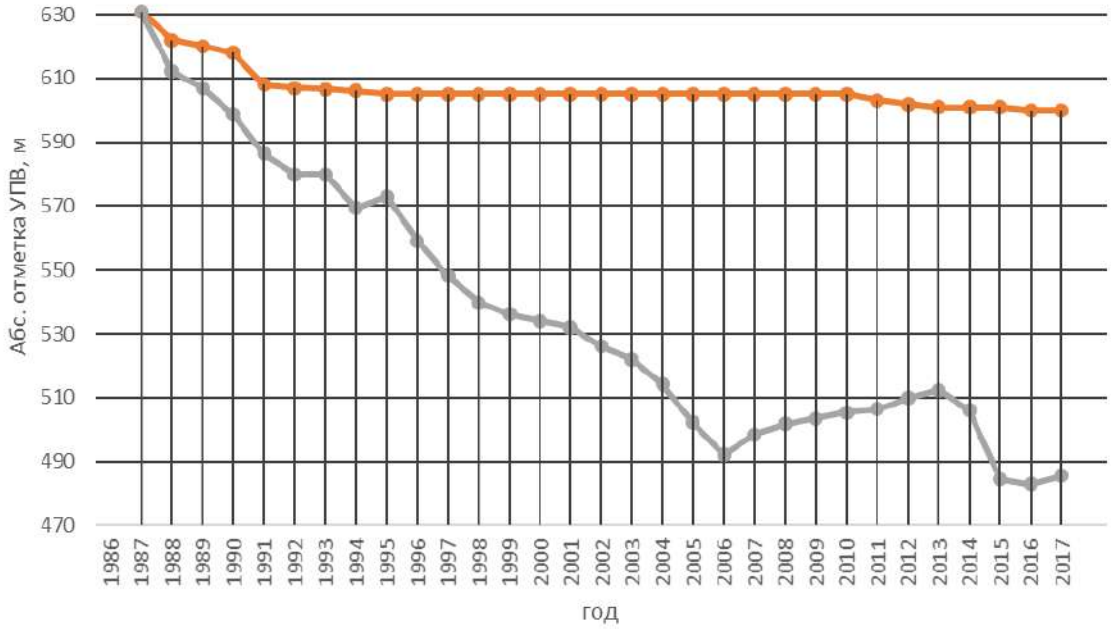



Рис. 2. График понижения УПВ.

Основной целью режимных наблюдений является изучение техногенного влияния промышленных предприятий на уровень и химический состав подземных вод, а также контроль за состоянием подземных вод.

Физико-химический состав дренажных вод разреза весьма разнообразен, что обусловлено различием состава водоносных горизонтов в пределах угольного месторождений, которые играют решающую роль в формировании дренажных вод.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам лабораторных исследований аналитической лаборатории 2017 года дренажные воды разреза Уртуйский по химическому составу являются сульфатно-магниево-кальциевыми с переменным катионным составом. Минерализация дренажных вод не превышала 390 мг/дм$^3$, количество сульфатов колебалась в пределах 82-120 мг/дм$^3$, кремнекислоты до 14,75 мг $SiO_2$/дм$^3$, общая жесткость изменялась от 4,4 до 4,8 мг-экв/дм$^3$. В дренажных водах присутствует фтор в количестве от 1,28 мг/дм$^3$ до 2,25 мг/дм$^3$, превышающей ПДК на 0,5 мг/дм$^3$. За 2017 год отмечено незначительное превышение содержания железа, в среднем его количество составляет 0,576 мг/дм$^3$. Также фиксируются наличие большого количества взвешенных веществ (от 0,5 до 535 мг/дм$^3$).

Стоит отметить, что в период детальной разведки месторождения угля (1983-85 гг.) минерализация воды нижнемелового водоносного комплекса колебалась от 0,11 г/дм$^3$ до 0,37 г/дм$^3$, общая жесткость – от 0,9 до 4 мг-экв/дм$^3$, pH изменяется от 7,1 до 9,4.

По данным режимных наблюдений прошлых лет было установлено: вода из водоносного комплекса четвертичных отложений гидрокарбонатная натриево-кальциевая с минерализацией от 0,16 г/дм$^3$ до 0,41 г/дм$^3$, общей жесткостью от 1 до 5,1 мг-экв/дм$^3$, водородный показатель изменяется от 7,5 до 9,2.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С течением времени закономерность изменения химического состава грунтовой воды Уртуйского буроугольного месторождения не просматривается.

На основе данных мониторинга дренажных вод можно отметить, что к основным загрязнениям, наличие которых в дренажных водах непосредственно связано с горными работами, относятся: взвешенные вещества, нефтепродукты, железо, цинк, марганец, алюминий, свинец, магний, кальций и др. Органические загрязнения представлены чаще всего частицами чистого угля, минеральными маслами, применяемыми для смазки горных машин и механизмов, продуктами жизнедеятельности живых организмов, разложения древесины и др. Также к

загрязнениям дренажных вод относятся песчаные и глинистые частицы, минеральные включения углей (кварц, пирит, карбонаты).

Экологическое состояние дренажных и подземных вод можно оценить, как умеренно опасное, поэтому они непригодны для питья и обладают свойствами, исключающими их использование даже в технических целях без предварительной очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод / под ред. А. В. Каракушева. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1987. – 34 с.

2. Отчет о результатах режимных наблюдений за уровнем и химическим составом подземных вод бассейна пади Сухой Урулюнгуй за 2017 год. – ПАО «ППГХО», г. Краснокаменск, 2018 г.

3. РД 52.24.309-92. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета. – Санкт-Петербург, 1992.

4. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

5. СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод».

## IMPACT OF MINING OF THE URTUYSK BROWN COAL OPEN MINE ON THE ECOLOGICAL STATE OF GROUNDWATER

**Sidorova G.P., Ovcharenko N.V.**
*Transbaikal State University, Chita, Russia, E-mail:nataovharenko@mail.ru*

ABSTRACT: The paper presents the monitoring of the groundwater the Urtuysk brown coal open mine. The estimation of the change in the chemical composition of drainage waters in the process of technogenic impact of the mining enterprise on the environment is given. Based on the monitoring data of drainage waters, the main sources of pollution are identified. The estimation of the possibility of using drainage water for domestic purposes is given.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-379-382

# ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ЗОЛООТВАЛА ЧИТИНСКОЙ ТЭЦ-1

**Усманова Л.И., Замана Л.В., Усманов М.Т.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия,*
*e-mail: larisaum@mail.ru, l.v.zamana@mail.ru, usgi@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В результате фильтрационных утечек из гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 по потоку подземных вод сформировался ореол протяженностью свыше 3 км вплоть до оз. Кенон гидрокарбонатно-сульфатных вод с минерализацией более 1,0 г/л, некондиционных в питьевом отношении по общей минерализации, величине жесткости и содержанию магния и кремния.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение природных вод на участках размещения золоотвалов – общая проблема угольных ГРЭС и ТЭЦ [2, 4]. В этом отношении Читинская ТЭЦ-1 не составляет исключения. Цель данного сообщения – по результатам выполненных авторами работ показать изменение химических характеристик подземных и поверхностных вод в зоне влияния ее гидрозолоотвала.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований кроме самого золоотвала были пункты подземных вод в районе его размещения, а также руч. Кадалинка и оз. Кенон, попадающие в зону влияния золоотвала.

Гидрозолоотвал (ГЗО) Читинской ТЭЦ-1 находится в 3 км к северо-западу от ее площадки и оз. Кенон (рисунок) и представляет собой огражденный дамбами накопитель в понижении рельефа Читино-Ингодинской межгорной впадины. Площадь его около 115 га, эксплуатируется он с 1973 г. К настоящему времени ГЗО практически заполнен, в стадии строительства вторая его очередь на участке, примыкающем к существующим секциям с запада.

В гидрогеологическом отношении участок приурочен к осевой части Читино-Ингодинского артезианского бассейна в зоне транзита подземных вод водоносного комплекса нижнемеловых нормально-осадочных отложений доронинской свиты.

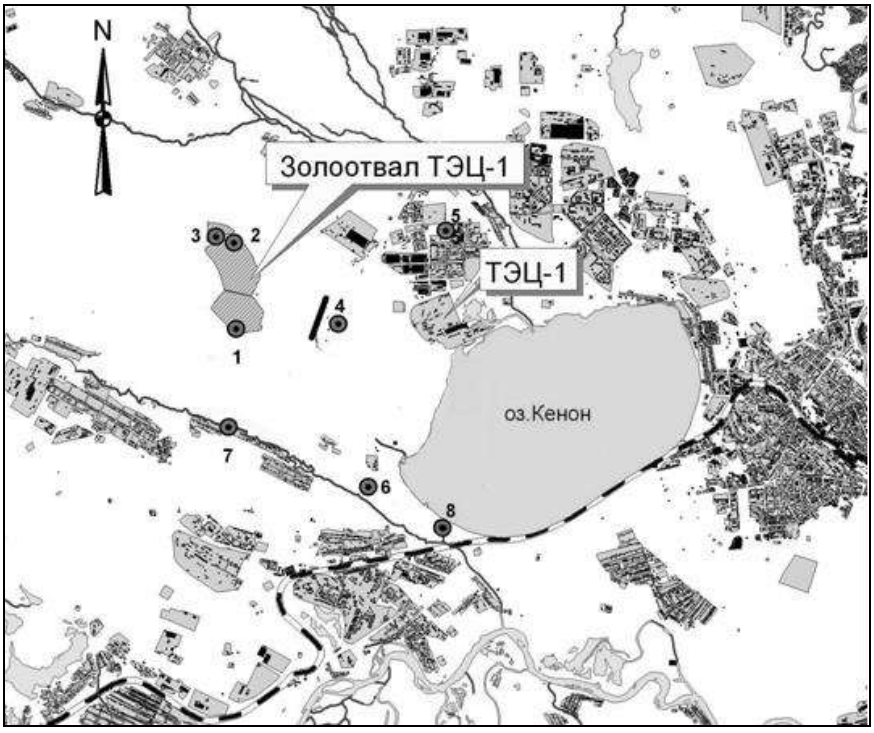



Рисунок 1. Местоположение гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 и пунктов отбора водных проб:
*1* – пруд-отстойник ГЗО; *2* – секция сброса пульпы; *3* – труба, дренирующая секцию сброса пульпы; *4* – родниковая разгрузка; *5* – скважина в пос. Черемушки; *6* – скважина в долине руч. Кадалинка; *7, 8* – руч. Кадалинка

Породы комплекса на глубину 500-600 м в основном представлены алевролитами и песчаниками с примерно равным соотношением пачек мощностью от 50-70 до 110-130 м. Водоносными являются преимущественно песчаники. Фильтрационные свойства пород сильно колеблются, максимальные коэффициенты фильтрации песчаников достигают 35 м/сут. Воды комплекса в верхней гидродинамической зоне (на первом водоупоре) грунтовые, с глубиной становятся напорными.

Химико-аналитические определения макро- и микрокомпонентов выполнены в сертифицированной лаборатории ИПРЭК СО РАН стандартизированными методами. 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. Насыщение вод по возможным вторичным минеральным фазам определялось термодинамическими расчетами по программе HydroGeo.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав воды отстойника ГЗО по результатам выполненных нами с 1991 г. нескольких разовых опробований до 2008 г. был сульфатным магниево-кальциевым, содержание сульфат-иона не превышало 600 мг/л. Основным источником его высоких концентраций служит сульфидная сера (в виде пирита, марказита), содержащаяся в сжигаемом угле и минеральных золообразующих компонентах. Некоторый вклад вносит также серная кислота, используемая ТЭЦ при чистке котлов от накипи. В 2008 г. отмечен рост концентраций хлора и натрия в воде отстойника, вызванный, очевидно, поступлением их в золоотвал вследствие применения в тех же целях хлорида натрия. Анионный состав воды отстойника в результате стал хлоридно-сульфатным, а катионный – натриево-магниево-кальциевым. Минерализация воды, по данным за 2002-2015 годы, в летний период изменялась от 0,77 до 1,14 г/л. Эти колебания обусловлены динамикой состава используемой для золоудаления воды, различным составом сбрасываемых в ГЗО технологических вод ТЭЦ и др. По величине pH воды отстойника щелочные (pH до 9.4). Еще одна характерная их особенность – высокие концентрации фтора. Данные по химическому составу вод отстойника и подземных вод в зоне его влияния по трем срокам опробования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики вод пруда-отстойника гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1, подземных и поверхностных вод в зоне его инфильтрационного влияния (в мг/л, кроме pH)

| Компонент | Пруд-отстойник | | | Родниковая разгрузка | | | Скважина | | | р. Кадалинка |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 24.05.11 |
| pH | 9.38 | 9.33 | 8.95 | 8.27 | 6.64 | 6.84 | 7.58 | 7.29 | 7.26 | 8.06 |
| $CO_2$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 37.0 | 67.3 | 12.0 | 11.1 | 14.3 | 1.76 |
| $HCO_3^-$ | 126.8 | 104.7 | 18.9 | 433.1 | 303.1 | 554.1 | 263.5 | 281.1 | 226.3 | 208.6 |
| $CO_3^{2-}$ | 10.8 | 9.0 | 13.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $SO_4^{2-}$ | 600.0 | 453.0 | 592.9 | 504.0 | 378.0 | 409.2 | 576.0 | 415.0 | 455.7 | 252 |
| $Cl^-$ | 70.8 | 102.4 | 122.6 | 39.8 | 52.5 | 66.5 | 50.2 | 67.6 | 66.5 | 16.2 |
| $F^-$ | 16.9 | 15.8 | 8.68 | 0.91 | 0.46 | 0.50 | 1.12 | 2.08 | 2.23 | 0.66 |
| $NO_3^-$ | 0.71 | 6.2 | 2.66 | 0.68 | 2.97 | 0.88 | <0,62 | 1.96 | 0.44 | 0.60 |
| $Ca^{2+}$ | 195.0 | 101.6 | 212.9 | 136.3 | 141.1 | 177.4 | 156.5 | 166.8 | 150.8 | 110.8 |
| $Mg^{2+}$ | 48.5 | 56.2 | 25.8 | 112.0 | 63.2 | 102.9 | 86.4 | 48.4 | 63.7 | 28.8 |
| $Na^+$ | 62.3 | 90.8 | 85.2 | 50.4 | 44.3 | 46.2 | 55.4 | 63.8 | 52.8 | 23.7 |
| $K^+$ | 11.1 | 4.5 | 2.9 | 9.2 | 2.9 | 2.0 | 6.8 | 2.7 | 1.9 | 0.67 |
| $NH_4^+$ | - | - | 0.21 | - | - | 0.45 | - | - | 1.11 | 0.2 |
| Сумма ионов | 1144 | 949 | 1086 | 1286 | 986 | 1360 | 1196 | 1050 | 1021 | 641.5 |
| P | 0.205 | 0.145 | 0.058 | 0.099 | 0.083 | 0.072 | 0.14 | 0.095 | 0.065 | 0.075 |
| Si | 6.5 | 12.2 | 15.8 | 11.5 | 11.1 | 12.3 | 11.4 | 10.9 | 11.5 | 4.8 |
| Sr | 2.00 | 1.30 | 14.9 | 1.00 | 1.29 | 5.99 | 0.60 | 1.21 | 2.84 | 0.16 |
| ПО, мг$O_2$/л | 3.67 | 2.00 | 1.02 | 3.01 | 1.60 | 1.27 | 3.60 | 4.20 | 1.10 | 3.80 |

Примечание: Даты отбора проб: 1 – 10.09.2002 г.; 2 – 02.06.2008 г.; 3 – 27.07.2015 г.; ПО – перманганатная окисляемость. Прочерк – нет определений.

По содержанию гидрокарбонатного иона в воде отстойника резко выделяется проба в последний срок опробования. Причина такого снижения неясна. Она может быть связана как с ростом поступления кальция в водную среду, так и со снижением содержания карбонатных компонентов в сжигаемых углях. В первом случае должно усиливаться образования вторичных карбонатов, в особенности доломита, по которым вода пересыщена (табл. 2). В частности, равновесные массы доломита $CaMg(CO_3)_2$ по пробам отстойника за 2002 и 2015 г. равны 32 и 5.3 мг (в расчете на 1 л) соответственно при незначимой в обоих случаях массе кальцита $CaCO_3$ (менее 0.01 мг). Известно, что в случае высококальциевых золошлаковых отходов растут масштабы образования карбонатов, и, как следствие, существенно изменяются фильтрационные свойства подстилающих золоотвалы пород в результате вторичного карбонатообразования. Так, отмечено уменьшение фильтрационных потерь с 14.5 до менее 1.0 тыс. $м^3$/сут. по Березовской ГРЭС (КАТЭК), при этом коэффициент фильтрации подстилающих пород на 1998 г. оценивался в 0.04 м/сут. при 5-10 м/сут. на конец 1950-х годов до ввода ГЗО в эксплуатацию [1]. Подобного по золоотвалу Читинской ТЭЦ-1 пока не отмечалось. Но насыщение по карбонатным минералам, к тому же более высокое, получено и по другим водным пробам, в том числе и подземных вод, при этом концентрации гидрокарбоната в них более чем на порядок выше. Потому более вероятна вторая причина, если исключить возможность других.

Таблица 2. Равновесное количество осадка основных минералов (мг/л) по пробам, отобранным 27.07. 2015 г.

| Минерал и его формула | Пробы воды | | | |
|---|---|---|---|---|
| | пруд-отстойник | родниковая разгрузка | скважина | озеро Кенон |
| кварц; $SiO_2$ | 28 | 21 | 17 | 0 |
| витлокит(фосфат); $Ca_3(PO_4)_2$ | 0.083 | 0.1 | 0.1 | 0.11 |
| флюорит; $CaF_2$ | 14 | 0 | 0 | 0 |
| доломит; $CaMg(CO_3)_2$ | 5.3 | 140 | 35 | 14 |
| целестин; $SrSO_4$ | 29 | 9.6 | 3.5 | 0 |

Геохимических барьеров, существенно ограничивающих накопление в водах ГЗО сульфата, практически не существует, насыщение по гипсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ не достигается. Образование целестина заметно не влияет на концентрацию в воде сульфата. Даже при полном осаждении целестина по пробе отстойника за 2015 г. в осадок уйдет не более 15.3 мг/л $SO_4^{2-}$.

Фтор уже при фильтрации через золошлаковые осадки в основном удаляется из водной среды. При содержании в воде секции сброса пульпы (точка 2 на рис.) 6.9-16.9 мг/л в стоке из дренажной трубы (т. 3) оно уменьшалось до 0.48-1.99 мг/л [2]. Удаление из фильтрующихся вод фтора обусловлено выпадением его в результате образованием флюорита, по которому воды пульпы и отстойника пересыщены. По расчетам, из вод отстойника может высаживаться до 32 мг/л $CaF_2$ [3].

Фильтрация воды из гидрозолоотвала наиболее значимо проявилась в подземных водах в росте содержания сульфат-иона, как это вид

но по родниковой разгрузке и самоизливающей скважине в долине руч. Кадалинка (точки 4 и 6 на рисунке). В пробах последнего по времени опробования концентрации $SO_4^{2-}$ по ним были 409 и 456 мг/л соответственно (табл. 1). Ранее в этих точках фиксировалось до 635 и 580 мг/л сульфатов. В подземных водах в районе золоотвала ТЭЦ вне зоны его влияния концентрации сульфат-иона изменялись от 22.8 до 66.0 мг/л (скважины в пос. Черемушки (точка 5 на рис.), вблизи пос. Кутузовка и в с. Застепь к северо-западу от золоотвала выше по потоку подземных вод), анионный состав вод гидрокарбонатный. Снижение содержания $SO_4^{2-}$ в подземных водах в сравнении с золоотвалом связано со смешением фильтрационных утечек с менее сульфатными водами водоносного горизонта, тогда как содержание гидрокарбоната при этом, напротив, более высокое, поскольку за пределами зоны влияния ГЗО оно кратно выше. Так, в пробе по скважине в пос. Черемушки концентрация $HCO_3^-$ была 664.7 мг/л [3]. Высокое содержание гидрокарбоната в воде этой скважины связано, по-видимому, с локальным обогащением карбонатами водовмещающих пород (карбонатным цементом песчаников) на примыкающей площади.

В результате разгрузки подземных вод содержание $SO_4^{2-}$ в воде руч. Кадалинка на приустьевом участке (т. 8 на рис.) достигало 528 мг/л [5], а в августе 2014 г. даже 534 мг/л [6]. Выше зоны разгрузки сульфата более 51 мг/л не отмечалось. Сток ручья, таким образом, является одним из путей поступления сульфатов в оз. Кенон. Поступают они и через разгрузку подземных вод непосредственно в озеро вдоль северо-западного берега, которая может достигать 550 куб. м/час [7].

С гидрозолоотвалом связано и обогащение подземных вод кремнием. Рост его концентрации в воде отстойника в сравнении с оз. Кенон, из которого производится забор воды для транспортировки золы, в какой-то мере можно сравнить с азотными термами, определяется он температурой золы и высокой щелочностью взаимодействующей с ней воды. Источником кремния служат алюмосиликатные зольные компоненты, при этом при насыщении по кварцу, концентрации его в основном контролируются аморфным кремнеземом, по которому равновесие не достигается. Практически не влияет на содержание кремния как в воде отстойника, так и в подземных водах возможное образование вторичных глинистых минералов (бейделлитов, монтмориллонитов, иллитов и др.), осадки их суммарно не превышают 0.1 мг/л.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате фильтрации из гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 сформировался ореол протяженностью свыше 3 км вплоть до оз. Кенон гидрокарбонатно-сульфатных вод с минерализацией более 1,0 г/л, некондиционных в питьевом отношении по общей минерализации, величине жесткости и содержанию магния и кремния. Вследствие смешения фильтрационных утечек с подземными водами водоносного горизонта содержания сульфат-иона по сравнению с золоотвалом уменьшаются, а гидрокарбоната из-за более высокого содержания его в подземных водах растут, но доминирующим анионом в зоне загрязнения остается сульфат. За прошедший более чем 40-летний период эксплуатации гидрозолоотвал остается источником загрязнения подземных вод, что свидетельствует об отсутствии кольматации подстилающих пород, значимой для снижения фильтрационных потерь, и незначительных масштабах вторичного минералообразования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Белый В.В., Кузнецов Г.И., Озерский А.Ю. Использование золошлаковых отходов для защиты подземных вод от фильтрации из золоотвала Березовской ГРЭС-1 // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Иркутск: Изд-во ИрТГУ, 2003. – С. 201-203.

2. Замана Л.В., Усманов М.Т., Усманова Л.И., Борзенко С.В. Влияние золотвала Читинской ТЭЦ-1 на геологическую среду // Сергеевские чтения. Вып. 6. Инженерная геология и охрана геологической среды. Современное состояние и перспективы развития / Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (Москва. 23-24 марта 2004). – М.: ГЕОС, 2004. – С. 246-250.

3. Замана Л.В., Усманова Л.И., Усманов М.Т. Гидрохимия отстойника золоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных вод в зоне его инфильтрационного влияния // Вестник Бурятского гос. университета. 2010. – Вып. 3: Химия, физика. – С. 28-33.

4. Павлов С.Х., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Фильтрационные утечки из золошлакоотвала и их взаимодействие с геологической средой // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2014. – Т. 7. – С. 100-115.

5. Усманова Л.И., Усманов М.Т. Влияние золоотвалов Читинских ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 на природные воды прилегающих территорий // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2010. № 2. – Вып. 16. – С. 167-178.

6. Цыбекмитова Г.Ц. Качество фильтрационных вод золошлакоотвала ТЭЦ-1 и возможные пути их поступления в оз. Кенон (Забайкальский край) // Вода: химия и экология. 2016. № 2. – С. 11-17.

7. Экология городского водоема // М.Ц. Итигилова, А.П. Чечель, Л.В. Замана и др. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1998. – 260 с.


## GEOCHEMISTRY OF UNDERGROUND AND SURFACE WATERS IN THE ZONE OF INFLUENCE OF THE ASH DUMP OF CHITA TPP-1


**Usmanova LI, Zamana LV, Usmanov MT**

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, e-mail: larisaum@mail.ru, l.v.zamana@mail.ru, usgi@yandex.ru*



ABSTRACT: As a result of filtration leaks from the ash dump, an envelope with a length of over 3 km up to the lake Kenon has been formed along the flow of groundwater bicarbonate-sulphate waters with a mineralization of more than 1.0 g/l, substandard in terms of drinking waters relative to the total mineralization, the magnitude of stiffness and the content of magnesium and silicon.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-383-386

# ТРАНСФОРМАЦИЯ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В ТЕХНОГЕННЫХ ОТВАЛАХ УРСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**Хусаинова А.Ш.**[1, 2]
[1] *Новосибирский государственный университет,*
[2] *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия, E-mail: Alfiya061094@gmail.com*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрено золото из отвалов хвостохранилищ Белоключевского и Ново-Урского месторождений (Салаирский кряж, Кемеровская область). В результате активных химических процессов за 80 лет в основании отвала сформировался горизонт вторичного золотого обогащения, представленный самородным золотом. Изучены типоморфные признаки этого золота: гранулометрия, морфология, химический состав, внутреннее строение, свидетельствующие об его активном гипергенном преобразовании в отвале.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о масштабах процессов растворения, перераспределения и образования нового золота в зоне гипергенеза актуален и дискуссионен. Остаются недостаточно обоснованными и отличительные признаки гипергенного золота. Данная работа посвящена анализу золота из техногенно-минеральных образований Урского рудного поля с целью выявления комплекса признаков гипергенной его природы.

Урская группа месторождений расположена в Северо-Восточном Салаире (Кемеровская обл., пос. Урск) и объединяет месторождения Ново-Урское, Белоключевское, Самойловское и ряд рудопроявлений. По минералогическим особенностям месторождения занимают промежуточное положение между баритполиметаллическим и медно-колчеданными типами оруденения. Сведения о месторождениях Урского рудного поля (строение, морфология, вещественный состав, последовательность минералообразования) описаны многими исследователями [2, 3]. Золоту в эндогенных рудах внимания уделялось крайне мало.

Рудное золото, размеры которого не превышали 0,016 мм, отмечалось в халькопирите [3]. Такого же размера каплевидные включения наблюдались в аргентите и в кварце [7]. Кроме того, на месторождениях отмечались теллуриды золота и серебра – алтаит и гессит.

Зона окисления Урских месторождений представлена классической зональностью: 1) бурые железняки («железная шляпа»); 2) баритовая «сыпучка»; 3) пиритовый песок; 4) колчеданные руды со следами вторичного обогащения; 5) первичные колчеданные руды [2].

С бурыми железняками связаны серебро и золото. Серебро является продуктом разрушения галенита и блеклых руд, в которых оно присутствует в качестве изоморфной примеси. Золото, находясь в рассеянном виде в сульфидах, при их разрушении накапливается в зоне окисления в более заметных количествах. Бурые железняки сменяются баритовой сыпучкой, при этом в переходной зоне гидроксиды Fe играют подчиненную роль, проявляясь лишь в цементе, скрепляющем разновеликие зерна барита. Баритовая сыпучка по своему происхождению является результатом полного выщелачивания сернистых соединений первичных руд и представляет собой довольно рыхлую массу баритовых зерен, в различной степени окрашенных гидроксидами железа [2].

Баритовая сыпучка, относительно первичных руд, заметно обогащена золотом (в 7-10 раз), серебром (в 5-7 раз) и мышьяком (в 2-3 раза). Если отношение Ag/Au в первичных рудах 30:1, то в баритовой сыпучке доходит до 100:1 [2]. Зона окисления, кроме того, характеризуется высокими содержаниями ртути, проявленной как в самородном виде, так и в виде киновари [3].

Г.В. Нестеренко из пиритовой сыпучки Белоключевского месторождения удалось выделить 7 мелких золотин общей массой 0,1 мг. Пробность варьировалась от 810 до 965 ‰ (среднее 900) [4]. К сожалению, сведений о типоморфных признаках золота из зоны окисления Урских месторождений не обнаружено. В настоящее время, в Урском рудном поле начались работы на Июньском месторождении золотоносной коры выветривания, по которому имеются современные публикации. Золото в коре выветривания «Июньки» присутствует в виде нескольких генераций. Морфология разнообразная: преобладают зерна сложной неправильной формы, на поверхности отдельных частиц сохранились отпечатки от выщелоченного пирита. Встречается золото в срастании с кварцем и баритом, с налетами и в «рубашке» гидроксидов железа. Для частиц характерны за-

вальцованные края, округлая форма выступов, обмятость. Пробность варьирует от 580-630 (преобладает) до 860-870 и 960-970 ‰ [1].

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу статьи положены материалы, отобранные в 2014-1015 и 2017 гг., в ходе полевых исследований на хвостохранилищах месторождений – Ново-Урского и Белоключевского. Пробы отбирались из вертикальных разрезов по разным «литологическим» прослоям.

Урской прииск известен с начала XIX века и разрабатывался открытыми работами в 1893-96 гг. для добычи флюса. Уже в 1931 году было открыто Белоключевское месторождение, затем в 1932 году – Ново-Урское.

*Ново-Урское хвостохранилище* представляет из себя отвалы цианирования окисленных и первичных руд высотой 10-12 м. Опробование проведено по двум отвалам. В разрезе окисленных руд выделено три литологически различаемых слоя (сверху вниз): 1) серо-синеватый глинистый горизонт (мощностью 30 см) с достаточно крепким каменистым материалом (с жеодами кварцитов, сланцами); 2) темно-коричневый глинистый горизонт (2-4 см), содержащий большое количество (30-40%) древесины (типа щепы); 3) светло-коричневато-бурый «продуктивный» горизонт (мощностью 30-40 см), лежащий непосредственно на почве. Общее количество проб – 4) В отвале первичных руд отобрано 2 пробы, из лежащего непосредственно на почве, буро-рыжего сцементированного горизонта (мощностью 60-80 см). Два отвала разделены «кислотным» ручьем, образованным в результате просачивания атмосферных вод через отвальные породы. Пробы обогащены гравитационным методом с помощью лотка.

*Белоключевское хвостохранилище* представлено отвалами около 10 м высотой. В вертикальном разрезе достаточно условно можно выделить три литологически различающихся слоя (сверху вниз): баритовая сыпучка; пиритовая сыпучка; бурожелезняковая зона. Общее количество проб составило 6, объемом по 15 кг каждая. Пробы обогащены гравитационным методом с помощью лотка.

Состав и микрокристалломорфологические особенности золота исследованы под бинокулярным микроскопом, на сканирующем электронном микроскопе LEO VP 1430 (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy SEM 350 (Oxford Instruments) и на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL 01430VP.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На *Ново-Урском хвостохранилище,* по данным атомно-абсорбционного анализа, содержание золота в продуктах цианирования окисленных руд по разрезу варьируется от 0,4 до 1,2 г/т, для первичных руд от 0,5 до 1,2 г/т. В отвале окисленных руд выделено 22 знака самородного золота. В отвале первичных руд выделено 6 знаков. Золото мелкое, преимущественно класса <0,2 мм. Преобладают золотины кристаллического облика, удлиненные и округлые формы. Поверхность сочетает многообразие скульптур. На частицах наблюдаются различные следы: борозды, углубления, сглаженные края, отпечатки минералов, пленки на поверхности и включения минералов. По результатам сканирующей электронной микроскопии, эти новообразования представлены Se-Au-Ag фазой (%): Se – 20,14; Ag – 42,67; Au – 26, 36 (рис. 1Г).

По данным микрозондового анализа, золото средней пробности (743-815‰), присутствуют примеси серебра – 14,4-20,1 %; меди – 0,008-0,03 %; ртути – 1,5-4,7 %. Встречается высокопробное золото (990‰) и зерна с примесью ртути (до 7,9 %). Золото однородное по составу, не отмечается зонального строения или остаточных «ядер».

На Белоключевском хвостохранилище, по данным атомно-абсорбционного анализа (ИГМ СО РАН, аналитик В.Н. Ильина), распределение золота равномерное, содержание варьируется от 0,12 до 0,17 г/т (среднее 0,15 г/т). Золото преимущественно мелкое, класс <0,2 мм. Представлено золотинами кристаллического облика с отчетливыми гранями, удлиненно-призматическими кристаллами таблитчатой формы. Встречаются неправильной формы морфологические типы самородного золота, представленные агрегатами комковидных зерен. Вершины граней сглажены, края частиц – загнуты.

Особенностью исследованных частиц является присутствие в них минеральных включений как на поверхности, так и захваченные внутри частицы (рис. 1Е). На поверхности золотин присутствуют пленки гидроксидов железа и новообразованные (аутигенные) минералы.

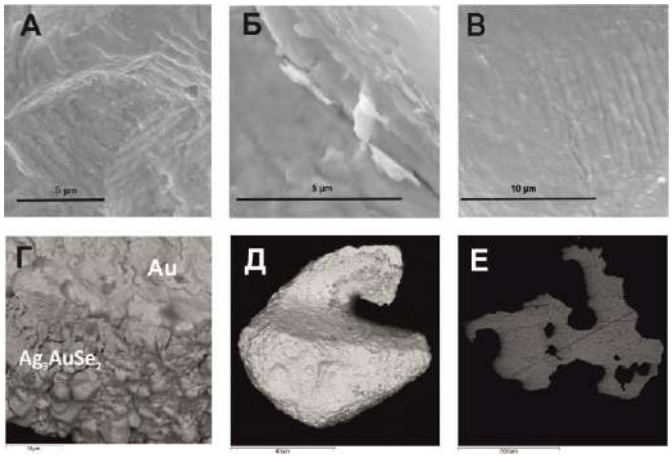



Рис. 1. Морфология поверхности и минеральные парагенезисы гипергенного золота: А – ступени роста; Б – выклинивание микрослоев; В – бугорчатый рельеф; Г – нарастание минерала фишессерита на Au; Д – структуры выщелачивания; Е – включение барита в Au. СЭМ фото

Скульптуры поверхностей частиц очень разнообразны. Почти на всех частицах золотин имеются ступени роста (рис. 1А) и поперечная штриховка на гранях. Для золота наблюдается микрослоистость, формы травления и растворения.

Золотины однородны по составу. Пробность варьируется от 820 до 914 ‰. Внутренняя (центральная) часть золотины имеет, преимущественно, пробность выше, чем у краев, к периферии пробность снижается, имея плавный, постепенный переход. В крупных золотинах отмечаются пустоты-дырки, а также включения барита. Для золотин более мелких классов (0,25-0,1 мм) были отмечены ажурные края.

Изъеденная поверхность с мелкоячеистым и губчатым рельефом (рис. 1Д), поверхность со ступенчатыми образованиями и наростами образуется в результате растворения золота кислыми водами в отвалах. Присутствуют золотины с пористой поверхностью, которые имеют как микропоры, так и нанопоры, заполненные включениями и пленками вторичных минералов. Расположены они по всей поверхности частицы. Форма нанопор является индикатором способа их образования. Для золота характерны округлые микро- и нанопоры. Образование таких поверхностей могло происходить в результате процесса химического травления под влиянием агрессивных компонентов внешней среды из поверхностных слоев золота. Классически считается, что «…микропористое строение поверхностного слоя формируется в экзогенных условиях в результате энергичной диффузии в окружающую среду более подвижных элементов-примесей в составе золота (Ag, Cu, Hg, Se)» [5, 6].

Поверхность с бугорчатым рельефом (рис. 1В), проявленная в виде положительных форм сглаженных бугорков, образуется в результате осаждения вторичного золота в виде мелких кристаллов и округлых образований на поверхность первичного золота [5].

Доказательством вторичного роста является поверхность с новообразованными агрегатами почкообразной формы на золоте (рис. 1Г). По результатам сканирующей микроскопии, эти новообразования представлены Se-Au-Ag фазой (%): Se – 20,14; Ag – 42,67; Au – 26, 36.

На золоте наблюдается микрослоистость (рис. 1Б), которая характеризует рост кристаллах в условиях, достаточно близких к идеальным. Почти на всех частицах золотин имеются ступени роста (~ 1 μm) и поперечная штриховка на гранях.

Выводы. 1. Сравнивая золото из двух объектов, видно, что в отвале Ново-Урского месторождения больше диапазон распределений пробности, хотя на Белоключевском месторождении золото более высокопробное. 2. Частицы самородного золота из отвалов обоих месторождений несут следы роста и растворения, свидетельствующие об интенсивности гипергенных процессов. 3. Наибольшие концентрации золота обнаружены в нижней части разреза, т.е. в результате процессов физико-химической и, возможно, механической дифференциации образовался горизонт вторичного золотого обогащения.

## 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преобразовываясь в зоне окисления, эндогенное золото высвободилось из сульфидов и укрупнилось, приобретя разнообразную морфологию. После гравитационного извлечения самородного золота из окисленных продуктов и последующего цианирования концентрата, сформированные отвалы более 80 лет пролежали на поверхности. За это время в отвалах произошли различные поверхностные физико-химические процессы, в результате которых в основании разреза сформировался горизонт вторичного золотого обогащения. Выделенное золото из этого горизонта несет следы техногенно-гипергенного преобразования, обусловленного активным взаимодействием в системе вода-порода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алямкин А.В. Июньское месторождение золота в коре выветривания (Восточный Салаир) // Вестн. ТГУ. – 2012. – № 355. – С. 144-147.

2. Болгов Г.П. Сульфиды Салаира, Урская группа полиметаллических месторождений. Изв. Томск. Инд. ин-та. – Т. 53, вып. 11, 1937.

3. Ковалев К.Р. Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы // Дис. … к. г.-м. н. Новосибирск, 1969.

4. Нестеренко Г.В. Прогноз золотого оруденения по россыпям (на примере районов юга Сибири). – Новосибирск: Наука. Сиб.отд., 1991. – 191 с.

5. Осовецкий Б.М. Наноскульптура поверхности золота // Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2012. – 232 с.

6. Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 348 с.

7. Черепнин В.К. К вопросу о составе и генезисе руд Урских месторождений Салаира. Изв. Томск. политехн. ин-та. – Т. 90, 1953.

## TRANSFORMATION OF NATIVE GOLD IN TECHNOGENIC DUMPS OF THE URSK ORE FIELD

**Khusainova A.Sh.**[1, 2]

[1]*Novosibirsk State University,*

[2]*The V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS), Novosibirsk, Russia, E-mail: Alfiya061094@gmail.com*

Abstract: This article is about transformation of gold from the tailing dumps in deposits of Belokluchevsky and Novo-Ursky (Salair Ridge, Kemerovo Region). The active chemical processes were occurred for more than 80 years in the tailings that was formed a horizon of secondary gold enrichment at the base of the dumps. Typomorphic gold features have been studied: granulometry, morphology, chemical composition, and internal structure. This research demonstrates that gold have true evidence of supergene transformation in the tailings.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-387-390

# РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Чечель Л.П.**
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Россия, E-mail: lpchechel@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены особенности распределения редких металлов в техногенных водах трех молибденовых месторождений, расположенных в Забайкальском крае. В кислых сульфатных стоках Бугдаинского месторождения зафиксировано преимущественное накопление редкоземельных элементов, кадмия, лития, галлия и рубидия, в околонейтральных водах Жирекена – лития, селена, рубидия, стронция, кадмия, цезия и лантаноидов, околонейтральные и щелочные воды, формирующиеся в районе Шахтаминского месторождения, характеризуются повышенными концентрациями рубидия, стронция, кадмия и редких земель.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Широкое освоение редких элементов промышленностью началось относительно недавно – в 50-60-х годах 20 века. Сравнительно позднее открытие и освоение объясняется их малой распространенностью и рассеянностью и связанными с этим технологическими трудностями извлечения. Большая часть редких элементов представлена металлами, к которым в настоящее время относят, как правило, 36 химических элементов [6]: Li, Be, Sc, V, Ga, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, In, Te, Cs, La и лантаноиды, Hf, Ta, Re, Tl, Bi.

Забайкальский край – старейший горнорудный регион, на его долю приходится около трети запасов молибдена России, активная добыча которого велась в прошлом и на некоторых объектах продолжается до настоящего времени. Отходы горного производства, складированные на прилегающих территориях в виде отвалов «пустых» пород и хвостов обогатительных фабрик, а также дренажные стоки горных выработок и фильтрация из заброшенных карьеров являются, с одной стороны, источниками загрязнения окружающей среды, а с другой – перспективным объектом для получения ценных элементов, в том числе редких металлов.

Целью данной работы явилось изучение распространенности редких металлов в техногенно-трансформированных водах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведено гидрогеохимическое опробование в районах отработки Шахтаминского, Бугдаинского и Жирекенского молибденовых месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье. Два из них в прошлом отрабатывались. Шахтаминский рудник закрыт в 1993 г., в 2014 г. законсервирован Жирекенский ГОК. На Бугдаинском месторождении велась только опытная добыча.

Месторождения локализованы в гранитоидах шахтаминского и амананского ($J_{2-3}$) рудоносных комплексов, характеризующихся редкометалльной геохимической специализацией [2-4]. Вмещающие породы штокверкового медно-молибденового Жирекенского месторождения характеризуются повышенной щелочностью. Главными рудными минералами являются молибденит, халькопирит и пирит, второстепенными – галенит, сфалерит, шеелит, пирротин, арсенопирит, магнетит, гематит, марказит. Жильное Шахтаминское и штокверковое Бугдаинское месторождения относятся к молибденит-галенит-сфалеритовой рудной формации. Магматические породы Шахтаминского месторождения в целом характеризуются повышенной суммой щелочей. Наиболее распространенные минералы – кварц, карбонаты, полевые шпаты, слюда и флюорит; рудные – молибденит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, антимонит, арсенопирит. На Бугдаинском месторождении наиболее распространенными рудными минералами являются пирит, галенит, сфалерит, молибденит, халькопирит, шеелит, нерудными – кварц, серицит, сидерит, кальцит, родохрозит, доломит.

Химико-аналитические исследования водных проб проводились общепринятыми методами – турбидиметрией ($SO_4^{2-}$), потенциометрией ($HCO_3^-$, $Cl^-$, $F^-$), колориметрией (Si, $P_{общ.}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$), основные катионы и металлы определялись атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре SOLAAR M6 в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита). Дополнительно выполнялся анализ методом ICP-MS в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данная работа является продолжением и развитием исследований, изложенных в более ранних публикациях [7 и др.]. Воды, формирующиеся в пределах Шахтаминского и Жирекенского месторождений, несмотря на присутствие сульфидов в рудах, характеризуются повышенными значениями pH. В хвостохранилище и подотвальном дренаже Жирекенского ГОКа вода имеет слабощелочную реакцию (pH 7,7-7,8), на Шахтаминском месторождении величина pH техногенных вод изменяется от слабокислых до слабощелочных значений (pH 5,7-8,1). Наиболее кислые воды (pH<4) зафиксированы в дренажном стоке породных отвалов Бугдаинского месторождения.

В пределах исследованных территорий преобладают сульфатные воды: $SO_4$-Mg-Ca на Бугдаинском, $SO_4$- и $HCO_3$-$SO_4$-Mg-Ca на Шахтаминском, $SO_4$- и $HCO_3$-$SO_4$-Na-Ca на Жирекенском месторождениях.

По величине минерализации воды от ультрапресных (<0,2 г/л) на Шахтаминском до пресных и солоноватых на Жирекенском (0,5-1,3 г/л) и Бугдаинском (0,8-2,2 г/л) месторождениях.

Миграция металлов в нейтральных и щелочных средах ограничивается низкой растворимостью их гидроксидов, что отражается на содержаниях компонентов: их максимальные концентрации на Шахтаминском месторождении достигали (мг/л): 10,3-Mn; 6,5-Zn; 0,21-Fe; 0,34-Al; 0,24-Mo; на Жирекенском: 1,77-Mn; 1,36-Mo; 0,99-Fe; 0,35-Zn. Напротив, кислые сульфатные подотвальные воды Бугдаинского месторождения благоприятны для миграции металлов (мг/л): 859,6-Mn; 403,0-Al; 293,0-Zn; 54,9-Cu; 8,97-Fe.

Источниками поступления редких металлов в рассматриваемых водах являются в основном рудные минералы, содержащие их в виде элементов-примесей. Согласно [2, 3] гранитоидам шахтаминского и амананского рудоносных комплексов свойственны высокие содержания Rb, Cs, Sr и легких редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и напротив – пониженные концентрации Sc, Y, Zr, Hf, Nb, Ta и тяжелых редкоземельных элементов (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Наиболее высокие концентрации редких металлов зафиксированы в водах, дренирующих породные отвалы на Бугдаинском и Жирекенском, и водах пруда верхнего хвостохранилища на Шахтаминском месторождениях (табл. 1). Максимальные содержания свойственны (в порядке убывания): Sr, Cd, Rb, Li, ∑REE – на Шахтаме, Sr, Li, Rb, Cd, Re, ∑REE, Se – на Жирекене, ∑REE, Cd, Y, Sr, Li, Sc, Rb, Be, Ga – на Бугдае. При этом концентрации редких металлов в водах подотвальных дренажей на Бугдаинском месторождении на порядки выше тех, что отмечались в нейтральных и слабощелочных условиях двух других месторождений.

Сравнение содержаний редких металлов с кларками речной воды [5] показало значительное превышение для Ga, Cd, Sc, Y и лантаноидов в кислых подотвальных водах Бугдаинского месторождения (рис. 1а).

Неблагоприятные геохимические условия (нейтральные и щелочные значения pH) для накопления редких металлов в водах двух других месторождений определяют заметно меньшие превышения их концентраций. Техногенные воды на Шахтаминском месторождении характеризуются накоплением Sc, Rb, Sr, Cd и лантаноидов, на Жирекенском – Li, Se, Rb, Sr, Cd, Cs и лантаноидов.

Профили распределения редкоземельных элементов в рассматриваемых водах в значительной степени отличаются от их спектров в гранитоидах рудоносных комплексов. Распределение в водах характеризуется пологой конфигурацией профилей (рис. б, табл. – $La_n/Yb_n$), тогда как спектры распределения редкоземельных элементов в гранитоидах имеют выраженный отрицательный наклон: $La_n/Yb_n$ = 9,6-20,0 на Жирекенском, 11-47 на Шахтаминском и 5,1-75,5 на Бугдаинском месторождениях [1-3]. Такие различия, вероятнее всего, связаны с более активной сорбцией легких редкоземельных элементов.

Конфигурации спектров распределения лантаноидов при нормировании на кларки речных вод либо североамериканский сланец отличаются незначительно. Для всех исследованных вод характерны цериевые минимумы (табл. – Ce/Ce*, рис.). Слабо выраженные европиевые аномалии, положительная – на Бугдае и отрицательные – на Шахтаме и Жирекене (табл. – Eu/Eu*, рис.), соответствуют распределению в породах и рудах месторождений [1–3].

Таблица. Диапазон концентраций редких элементов в техногенных водах молибденовых месторождений (мкг/л)

| Элемент | Месторождение | | |
|---|---|---|---|
| | Шахтаминское | Жирекенское | Бугдаинское |
| Li | 0,21-8,46 (3,50) | 14,3-45,7 (25,0) | 5,39-718,2 (215,3) |
| Be | 0,001-0,35 (0,07) | 0,016-0,036 (0,024) | 048-46,7 (15,7) |
| Sc | 0,004-0,078 (0,03) | 0,007-0,009 (0,008) | 0,07-98,2 (19,7) |
| V | 0,05-0,42 (0,26) | 0,15-0,24(0,20) | 0,08-0,57 (0,14) |
| Ga | 0,005-0,031 (0,02) | 0,014-0,046 (0,026) | 0,08-16,9 (4,82) |
| Ge | 0,007-0,012 (0,01) | 0,05-0,088 (0,071) | 0,02-2,46 (0,59) |
| Se | 0,014-0,15 (0,08) | 0,04-3,61 (1,47) | 0,89-4,69 (1,52) |
| Rb | 3,54-12,4 (6,83) | 15,9-32,8 (23,4) | 5,91-74,9 (50,5) |
| Sr | 95,3-678,5 (335,1) | 424,9-1832 (1151) | 62,6-761,9 (471,8) |
| Y | 0,06-0,55 (0,33) | 0,05-1,56 (0,58) | 3,38-1967 (609,0) |
| Zr | 0,022-0,54 (0,20) | 0,04-0,25 (0,14) | 0,14-3,23 (1,21) |
| Nb | – | 0,0024 | 0,001-0,016 (0,007) |
| Cd | 0,13-37,2 (7,31) | 1,69-15,0 (8,18) | 29,0-2758 (613,0) |
| Cs | 0,06-0,55 (0,22) | 1,89-3,12 (2,70) | 0,15-5,79 (4,52) |
| Hf | 0,0003-0,018 (0,006) | 0,001-0,005 (0,003) | 0,11-4,97 (1,29) |
| Ta | 0,0002-0,0009 (0,0006) | 0,0001-0,0005 (0,0002) | 0,001-1,18 (0,30) |
| Re | 0,009-0,079 (0,05) | 0,49-5,35 (3,28) | 0,01-1,32 (0,42) |
| Bi | 0,01-0,077 (0,033) | 0,0025-0,0032 (0,0028) | 0,004-0,044 (0,024) |
| La | 0,10-0,93 (0,44) | 0,07-1,20 (0,45) | 3,14-2139 (671,1) |
| Ce | 0,15-1,26 (0,70) | 0,09-1,80 (0,67) | 4,72-3014 (1063) |
| Pr | 0,02-0,18 (0,09) | 0,012-0,22 (0,08) | 0,59-431,6 (133,3) |
| Nd | 0,07-0,72 (0,35) | 0,04-0,89 (0,33) | 2,31-1675(512,5) |
| Sm | 0,012-0,13 (0,06) | 0,008-0,14 (0,055) | 0,42-328,8 (98,7) |
| Eu | 0,002-0,022(0,013) | 0,004-0,025 (0,011) | 0,10-90,0 (256,0) |
| Gd | 0,012-0,12 (0,06) | 0,01-0,16 (0,06) | 0,47-429,7 (121,5) |
| Tb | 0,002-0,015 (0,009) | 0,001-0,024 (0,009) | 0,08-67,9 (19,5) |
| Dy | 0,01-0,094 (0,053) | 0,07-0,13 (0,052) | 0,47-369,7 (109,9) |
| Ho | 0,002-0,018 (0,01) | 0,002-0,032 (0,012) | 0,09-69,6 (20,4) |
| Er | 0,006-0,056(0,03) | 0,005-0,10 (0,04) | 0,27-199,8 (57,4) |
| Tm | 0,0008-0,009 (0,004) | 0,0006-0,0016 (0,005) | 0,04-25,1 (7,34) |
| Yb | 0,005-0,062 (0,033) | 0,004-0,087 (0,034) | 0,25-154,8 (46,0) |
| Lu | 0,0009-0,010 (0,005) | 0,0006-0,014 (0,006) | 0,04-24,7 (7,10) |
| ∑REE | 1,88 | 1,83 | 2893 |
| $La_n/Yb_n$ | 1,32 | 1,29 | 1,41 |
| Eu/Eu* | 0,86 | 0,83 | 1,03 |
| Ce/Ce* | 0,74 | 0,75 | 0,77 |

Примечание: показаны – минимальные, максимальные и средние (в скобках) значения концентраций компонентов; знак тире – содержание ниже предела обнаружения метода; ∑REE – средние значения сумм лантаноидов; $La_n/Yb_n$ – отношение, нормированное по NASC; $Eu/Eu^* = 2(Eu_n)/(Sm_n+Gd_n)$; $Ce/Ce^* = 2(Ce_n)/(La_n+Pr_n)$.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные техногенно-трансформированные воды характеризуются активной миграцией и накоплением некоторых редких металлов: редкоземельных элементов, кадмия, лития, галлия и рубидия – на Бугдаинском; лития, селена, рубидия, стронция, кадмия, цезия и лантаноидов – на Жирекенском; рубидия, строн-

ция, кадмия и редких земель – на Шахтаминском месторождениях. Их концентрации в водах определяются содержанием во вмещающих породах и рудах, а также кислотно-щелочными условиями среды.

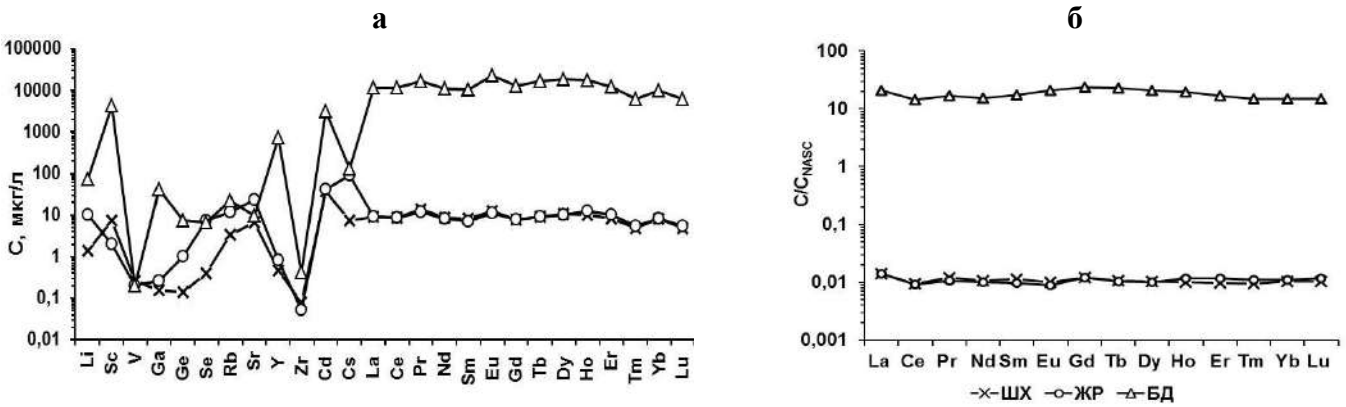



Рис. Спектры распределения элементов в водах Шахтаминского (ШХ), Жирекенского (ЖР) и Бугдаинского (БД) месторождений при нормировании: а) на кларк речной воды; б) на североамериканский сланец (NASC)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов Б.Н. Особенности распределения редкоземельных элементов в породах и рудах Бугдаинского молибденового месторождения (Восточное Забайкалье) // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1. – С. 1303-1307.

2. Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Баянова Т.Б., Киселева В.Ю., Крымский Р.Ш., Лепехина Е.Н., Палесский С.В. Жирекенская Мо-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. – 2015. – Т.56. – С. 571-594.

3. Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Крымский Р.Ш., Ларионов А.Н., Николаева И.В., Серов П.А Шахтаминская Мо-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): источники, генетические особенности // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 764-786.

4. Коваленкер В.А, Кисилева Г.Д., Крылова Т.Л., Андреева О.В. Минералогия и условия формирования золотоносного W-Mo порфирового Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2011. – Т. 53. – № 2. – С. 107-142.

5. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др. М.: Недра, 1990. – 335 с.

6. Усова Т.Ю. Редкие металлы и их месторождения // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 11. – С. 79-85.

7. Чечель Л.П. Эколого-гидрогеохимические последствия отработки вольфрамовых и молибденовых месторождений Восточного Забайкалья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 6. – С. 52-63.

## THE PREVALENCE OF RARE METALS IN THE WATERS OF MOLYBDENUM DEPOSITS OF EASTERN TRANSBAIKALIA

**Chechel L.P.**

*Federal state budgetary institution of science Institute Of natural resources, ecology and Cryology of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia, E-mail: lpchechel@mail.ru*

ABSTRACT: Features of distribution of rare metals in technogenic waters of three molybdenum deposits located in Transbaikal region are considered. In acidic sulphate waters of the Bugdainskoye field the predominant accumulation of rare earth elements, cadmium, lithium, gallium and rubidium is established, in the neutral waters of Zhireken deposit lithium, selenium, rubidium, strontium, cadmium, cesium and lanthanides are accumulated. The neutral and alkaline waters of the Shakhtama deposit area are characterized by high concentrations of rubidium, strontium, cadmium and rare lands.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-391-393

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КВАРЦ-ТОПАЗ-ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУДОНОСНЫХ ПОРОД И ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД ШЕРЛОВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Эпова Е.С., Еремин О.В.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского Отделения Российской Академии наук, Чита, Россия, e-mail: apikur1@ya.ru*

АННОТАЦИЯ Проведены эксперименты по выщелачиванию кварц-топаз-вольфрамитовых рудоносных пород и сульфидных руд Шерловогорского рудного поля. Выявлен спектр элементов, извлекаемых сернокислыми растворами. Установлено, что из кварц-вольфрамитовых пород извлекаются более высокие концентрации элементов в течении всего процесса экспериментального выщелачивания.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Шерловогорский рудный узел располагается на юго-востоке Забайкальского края и представляет собой гранитную интрузию элипсоидной формы простирающуюся в направлении с юго-запада на северо-восток с разными типами оруденения. Наличие мусковита, топаза, флюорита, берилла, турмалина, рутила свидетельствует о процессе грейзенизации гранитов. Среди акцессорных минералов Шерловогорских гранитов – монацит, ильменит, циркон (часто радиоактивный), турмалин, вольфрамит, касситерит, анатаз, шеелит, реже ксенотим, стрюверит, колумбит, танталит, уранинит. Олово-полиметаллическое оруденение имеет турмалин-сульфидный и сульфидный типы минерализации, для второго типа характерно наличие таких минералов, как – сфалерит, галенит, пирит, пирротин, арсенопирит [3].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

При экспериментальном изучении взаимодействия олово-полиметаллических руд и кварц-вольфрамитовых пород Шерловой Горы с сернокислотными растворами ставились динамичные опыты при стандартных условиях [6, 7]. Навески руды размерностью -1+0,5 мм перед выщелачиванием промывались дистиллированной водой и просушивались в сушильном шкафу при температуре 90°С.

Эксперименты проводились при соотношении твёрдая фаза ÷ жидкость = 1÷10 в трех повторах, средние значения которых использовались в графических представлениях. Кислотность исходного (pH=2) и профильтрованного раствора определялась потенциометрическим методом с использованием pH-метра «Анион-7000» (Россия) с комбинированным электродом марки ЭСР. Исходный раствор готовился с использованием дистиллированной воды и $H_2SO_4$ марки «ч.д.а.». Отработанные растворы анализировались методом масс-спектрометрии на спектрофотометре Perkin Elmer Optima 5300 DV (США) в аккредитованной лаборатории ЗАО «SGS Vostok Limited».

Динамичные эксперименты проводились в шприцах объемом 20 мл. Через навеску руды массой 40 г пропускался поток сернокислотного раствора объемом 400 мл, подаваемый с помощью перистальтического насоса «Peristaltic pump type pp1-05» (Польша) с заданной скоростью ($\upsilon$ = 2,5 мл/мин), профильтрованный раствор отбирался в пробирки по 40 мл для проведения химического анализа.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для сульфидных руд характерно значительное превышение концентраций рудных элементов (Zn, Pb, Sn, Cd, Co, Cu, Fe, As, Sb) и индия над кларком земной коры [1]. Однако в кварц-вольфрамитовых породах большее количество элементов превышают среднее содержание. Помимо индикаторов близости гранитных интрузивов – W, Mo, Bi, As, Li, значительно превышают кларки содержания Al, Mn, Nb, Ta, Cs, в том числе ряд редких и рассеянных элементов – Y, Er, Ho, Tm, Lu, Yb, Be, Sc, Th, U. Нормирование содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах и рудах месторождения к глинам Русской платформы [2] указывает на преобладание элементов группы тяжелых лантаноидов в породах кварц-топаз-вольфрамитовой минерализации (рис. 1).

Извлечение редкоземельных элементов из кварц-вольфрамитовых пород происходит более равномерно с депрессией легких лантаноидов на 96 минуте выщелачивания и повышением концентраций в фильтрате тяжелых (Tm, Lu и Eu).

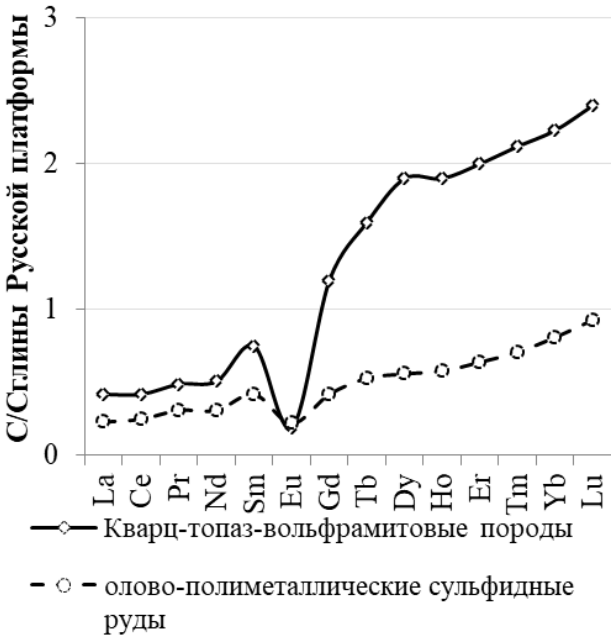



Рис. 1. График нормирования содержания редкоземельных элементов в рудах и породах месторождения к Глинам Русской платформы

В то время как выщелачивание лантаноидов из сульфидных руд протекает более интенсивно в первые минуты, снижаясь до незначительных количеств в последних порциях фильтрата (рис. 2). В целом, на графике (рис. 3) показано, что доля извлечения РЗЭ из вольфрамитовых пород преобладает, что можно использовать в некоторых технологиях [5].

Остальные элементы извлекаются со схожей динамикой – из сульфидных руд интенсивно в первой порции фильтрата и затем снижаются, а из кварц-топаз-вольфрамитовых постепенно.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектр и доля извлечения элементов, выщелачиваемых из кварц-топаз-вольфрамитовых грейзеновых пород значительно шире, чем из сульфидных руд, которые больше характеризуются извлечением рудных элементов (Zn, Pb и т.п.) в результате кислотного преобразования сульфидов.

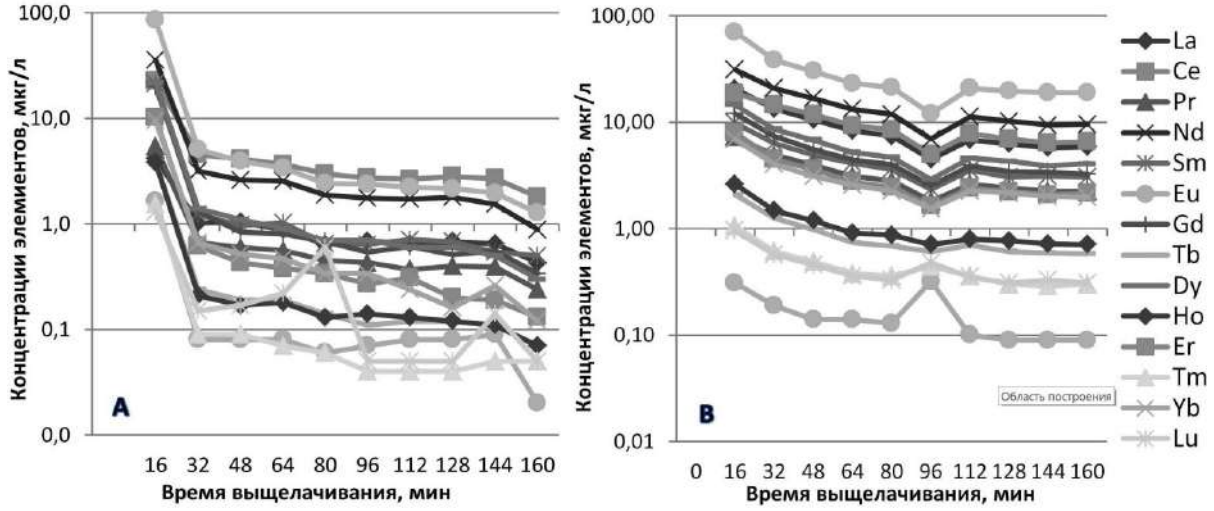



Рис. 2. Динамика извлечения РЗЭ из олово-полиметаллических сульфидных руд (A) и кварц-вольфрамитовых пород (B)

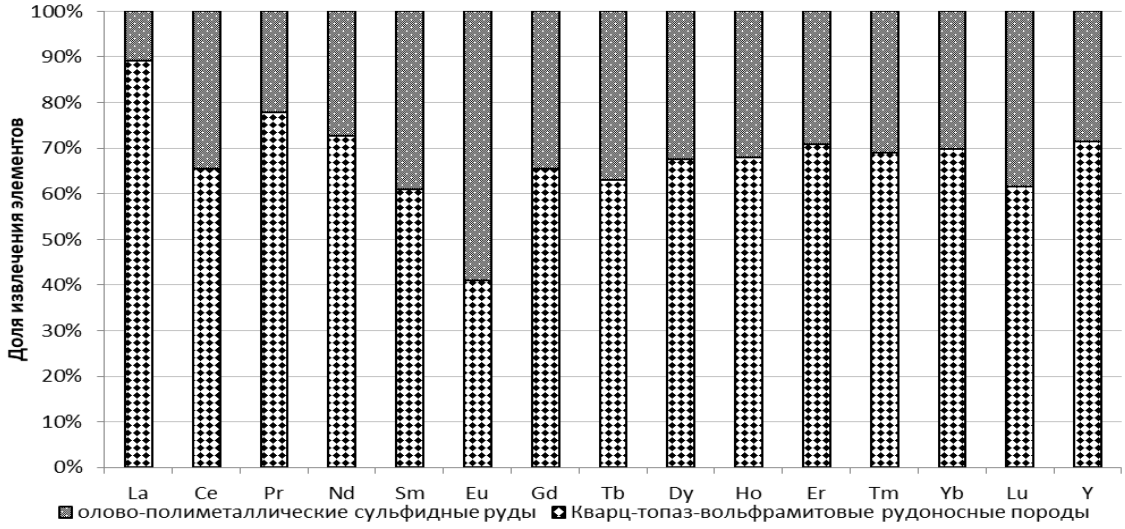



Рис. 3. Доля извлечения из руд и пород от общего количества выщелоченных лантаноидов

В целом минералы рудоносных пород реагируют с сернокислым раствором не так интенсивно, как сульфиды, соответственно извлечение элементов происходит более плавно и высокие концентрации элементов в фильтратах сохраняются длительное время. Породы грейзеновой формации отличаются высокими содержаниями лантаноидов иттриевой группы [4].

*Работа поддержана РФФИ (№18-05-00673 А).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. – 1956. – № 1. – С. 6-52.

2. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339-358.

3. Гайворонский Б.А. Шерловогорское месторождение // Месторождения Забайкалья. – М.: Геоинформарк, 1993. – Т. 1. – Кн. 1. – С. 130-133.

4. Еремин О.В., Абрамов Б.Н. Распределение лантаноидов и иттрия в породах и карьерных водах Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 18-23.

5. Еремин О.В., Эпова Е.С., Филенко Р.А., Русаль О.С., Бычинский В.А. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 5. – С. 131-140.

6. Птицын А.Б., Маркович Т.И., Павлюкова В.А., Эпова Е.С. Особенности криогеохимических процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (по экспериментальным данным) // Доклады Академии наук. 2006. – Т. 411. № 3. – С. 381-383.

7. Эпова Е.С. Криогеохимия зоны окисления сульфидного месторождения Удокан (Восточное Забайкалье) [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. URL: www.science-education.ru/111-10745. Дата обращения – 20.04.2018.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE LEACHING OF QUARTS-TOPAZ-WOLFRAMITE ORE-BEARING ROCKS AND TIN-POLYMETALLIC SULPHIDE ORE OF DEPOSITS SHERLOVOGORSKOE

**Epova E.S., Eremin O.V.**

*Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: apikur1@ya.ru*

ABSTRACT: The experiments on leaching of quartz-topaz-wolframite ore-bearing rocks and sulphide ores of Sherlovogorskoe deposits were carried out. The spectrum of elements extracted by sulfuric acid solutions was revealed. It is established that higher concentrations of elements are extracted from quartz-wolframite rocks during the whole process of experimental leaching.

# 6. ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И УГЛЕКИСЛЫХ ВОД

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-394-397

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КИСЛЫХ ВОДАХ РОДНИКА АЖЫГ-СУГ (ЗАПАДНАЯ ТУВА)

**Аракчаа К.Д.[1], Копылова Ю.Г.[2], Гусева Н.В.[2], Хващевская А.А.[2], Оргильянов А.И.[3], Крюкова И.Г.[3], Сметанина И.В.[2], Трифонов Н.С.[2], Акбашева З.Р.[2], Аюнова О.Д.[4]**

*[1]ГБУ «Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем и управления Республики Тыва», Кызыл, Россия, e-mail: chodura@yandex.ru*

*[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия, e-mail: unpc_voda@mail.ru*

*[3]Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, e-mail: irig@crust.irk.ru*

*[4]ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН», г. Кызыл, Россия, e-mail: giatran@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты исследования распространенности химических элементов в водах и вторичных новообразованиях кислого источника Ажыг-Суг (Западная Тува). Формирование кислых углекислых сульфатных вод связано с хорошо развитой зоной окисления сульфидных руд и характеризуется накоплением в водах Fe, Mn, Al, Zn, Be, Mn, Co, Ni, редкоземельных элементов (La-Lu). Высокая кислотность среды способствует нахождению большинства указанных элементов в виде простых катионов и сульфатных комплексов. Определена существенная роль фторидных комплексных соединений в миграции алюминия. Коэффициенты концентрирования накапливающихся в водах элементов изменяются от сотых до десятых долей единицы. В новообразованиях гипса отмечено накопление йода, серы, брома, теллура, кальция, а также мышьяка, железа, меди и хлора.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение кислых вод в природных условиях в основном приурочено к зонам окисления сульфидных месторождений [5, с. 179]. Образующийся при этом состав вод характеризуется повышенными значениями концентраций сульфат-иона и микрокомпонентов. В их числе наиболее известно Гайское месторождение кислых высокожелезистых сульфатных вод, формирующихся в зонах окисления медноколчеданных руд (гайский, уланбулакский типы). Своеобразный источник Ажыг-Суг (в литературе – Ир-Сайлых, Ажиг-Суг [7]) кислых сульфатных вод находится в Западной Туве [4, 7]. Сведения о вещественном состава этих вод остаются все ещё неполными. Вода родника Ажыг-Суг соответствует гайскому типу минеральных вод. Наряду с изучением геохимических особенностей формирования вод зон рудной минерализации, не меньший интерес вызывает использование кислых сульфатных вод в бальнеологических целях, тем более что местное население Республики Тыва использует воду источника Ажыг-Суг при лечении заболеваний ЖКТ. Высокий интерес населения к рассматриваемым водам поддерживается научной и медицинской общественностью [8]. Эти обстоятельства определяют актуальность исследований по изучению распространенности химических элементов в роднике Ажыг-Суг, уточнению их потенциального влияния на качество вод и, прежде всего, форм нахождения химических элементов, поскольку разные миграционные формы одного и того же элемента могут иметь иногда резко различную токсичность и биогеохимический эффект [5]

### 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В Туве известно несколько очагов разгрузки кислых вод, расположенных кучно в западной части республики. Помимо родника Ажыг-Суг это родники Талдыг-Чул (Чаа-Хольский район) и Демирлиг-Чоога (Сут-Хольский район) (рис.).

Рис. Ареал распространения кислых родников Тувы

Родник Ажыг-Суг расположен в урочище Ир-Сайлых на абсолютной отметке в 1150 м над уровнем моря, в гористой местности на ле-

вом берегу Саяно-Шушенского водохранилища в 6 км ниже устья р. Хемчик. Впервые источник был обследован в 1958 г. сотрудником ВСЕГЕИ А.В. Зуевым [4], более подробно изучен в 1967 г. Е.В. Пиннекером и Ю.И. Кустовым [7]. В 1991-1993 гг. родник посещали Г.М. Шпейзер (Иркутский госуниверситет) и М.Б. Букаты с коллегами (Томский политехнический институт, ВСЕГЕИ) в рамках договорных НИР по комплексной оценке гидроминеральных ресурсов Республики Тыва. Исследования кислых вод родника Ажыг-Суг авторами настоящей статьи проводились неоднократно в летние и осенние периоды 2012-2017 гг. [3, 6].

В основу настоящей публикации положены материалы летних 2017 года опробований воды родника Ажыг-Суг, образцов вмещающих пород и вторичных отложений в местах выхода источников на дневную поверхность.

Изучение химического состава природных вод выполнено в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета с использованием методов титриметрии, потенциометрического титрования, ионной хроматографии, масс-спектрометрии. Минералогический состав вторичных минеральных образований выполнен рентгенофазовым анализом методом порошковой дифракции в Институте земной коры СО РАН В.Б. Савельевой [6]. Для изучения форм миграции химических элементов в полевых условиях отбирались две пробы, одна из которых фильтровалась через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм с использованием шприца. Изучение форм нахождения элементов выполнено с помощью программного комплекса HydroGeo [1].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование химического состава вод родника Ажыг-Суг тесно связано с проявлениями интенсивно окисляющейся сульфидной минерализации в Хемчикско-Куртушибинской минералогической зоне в пределах Западно-Саянской минерагенической субпровинции. Благодаря резкой расчлененности рельефа, сильной дислоцированности пород и наличию глубоких тектонических разломов, подземные воды разгружаются многочисленными источниками в глубоко врезанных долинах. Разгрузка родника Ажыг-Суг происходит в зоне Шугурско-Акольского разлома и связана с контактом зеленокаменных эффузивно-осадочных пород нижнего кембрия с брекчиевидными отложениями вулканитов нижнего девона и интрузией гранодиоритов. Водовмещающие породы несут следы оруденения.

Подземные воды родника Ажыг-Суг разгружаются в условиях окислительной среды с Eh от +310 до +430 мВ и являются кислыми с pH 2,97-3,9 сульфатными кальциево-магниевыми с содержанием фтора от 15,6 до 17,6 мг/л (более 1%-экв), умеренно солоноватыми с минерализацией в разные периоды опробования от 4404 до 4841мг/л. Характер взаимодействия системы подземных вод с сульфидными минералами определяет появление свободной углекислоты в 2013 г в количестве 660 и 1307 мг/л в 2016 г. и высоких концентраций кремния, халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов.

Своеобразие химического состава воды родника Ажыг-Суг по исследованиям 2017 года отражено в формуле Курлова:

$$CO_2 89\mathbf{3}\ H_2SiO_3 82\ M_{\frac{4,36}{76,2}}\frac{SO_4 9\mathbf{9}F\mathbf{1}}{Mg6\mathbf{5}NCa2\mathbf{6}Na\mathbf{5}Al\mathbf{3}}\ pH3{,}9\ Eh + 430\ T5{,}2^{\circ}$$

В этих условиях при взаимодействии вод с минералами горных пород концентрации халькофильных химических элементов в водах достигают целых и десятых долей миллиграммов в литре, а редкоземельных элементов – сотых долей миллиграмм в литре (табл).

Таблица. Содержание микрокомпонентов в водах родника Ажыг-Суг, мг/л

| Элемент | Be | B | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | *Ni* | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание | 0,013 | 0,18 | 0,0022 | 0,00015 | 0,0027 | 14,1 | 0,49 | 0,7 | 2,11 | 0,1 |
| Элемент | Al | Zn | As | Se | Br | Y | Cd | Pr | Nd | Sm |
| Содержание | 85,95 | 0,96 | 0,0009 | 0,0062 | 0,061 | 0,26 | 0,0044 | 0,013 | 0,076 | 0,028 |
| Элемент | Sb | Eu | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Re | Th | U |
| Содержание | 0,000012 | 0,01 | 0,051 | 0,0098 | 0,024 | 0,0029 | 0,017 | 0,00056 | 0,000035 | 0,0053 |

Наибольшие значения коэффициента концентрирования (относительно их кларков в земной коре) характерны для сульфат-иона и хлора, величина которых близка к единице, а для кальция и ряда других микрокомпонентов эти значения достигают десятых и

сотых долей единицы и представлены следующим рядом элементов (в скобках показано значение коэффициента концентрирования элемента): Re (0,8), $SO_4^{2-}$ (0,9), Ca (0,01), Cl (0,04), Dy (0,09), Co (0,03), Ni (0,03), Cd (0,03), Zn (0,01), Tm (0,01). Близкими к ним значениям имеют коэффициенты концентрирования Y, Eu, Gd, Ho, Er, что отражает благоприятные условия для их концентрирования в подземных кислых сульфатных водах [4] Положительным качеством вод родника Ажыг-Суг, можно считать наличие повышенных концентраций бора, цинка и лития. Потенциальный риск использования вод родника Ажыг-Суг может быть вызван превышением ПДК для питьевых вод элементов: первого класса опасности – бериллия, второго – алюминия, кадмия, кобальта, третьего – никеля, марганца. Применительно к оценке качества минеральных вод необходимо отметить, что в подземных водах родника Ажыг-Суг норматив безопасности (ПДК) минеральных вод превышают марганец, кадмий, никель и фтор.

В природных водах изучаемой территории растворенная форма миграции химических элементов является преобладающей. Вместе с тем, для отдельных элементов отмечается существенная роль взвешенной фракции, доля которой порой составляет (в %) для Sb – 60, Fe – 34, Rb – 9, Zr – 29 Au – 29, P – 28, Ti – 26, V – 25, Rh – 22, Be – 17.

Благоприятные условия для накопления халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов в водах родника Ажыг-Суг определяются кислой реакцией среды и их миграцией в виде простых катионов и сульфатных комплексных соединений. Катионогенные элементы в водах находятся преимущественно в виде простых ионов, которые составляют от 95 до 99,5% в группе Cs, Rb, Na, Li, K. В группе Sr, Ca, Ba, Mg на долю простых ионов приходится от 66 до 87%. Катионогенные элементы в виде комплексных соединений представлены бинарными комплексами с сульфат-ионом (от 6 до 19%) и отрицательно заряженными комплексами с двумя молекулами сульфат-иона (от 6 до 14%).

Элементы-комплексообразователи Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb в кислых углекислых сульфатных водах родника Ажыг-Суг присутствуют в виде простых ионов элементов от 58% ($Pb^+$ ) до 87 % ($Fe^{2+}$). На долю комплексных бинарных соединений с сульфат-ионом приходится от 13% ($FeSO_4$) до 39% ($PbSO_4$) и незначительную долю составляют отрицательно заряженные комплексы с двумя сульфат-ионами: от 0,05% ($Fe(SO_4)_2^{2-}$) до 4% ($Cd(SO_4)_2^{2-}$). Важно при этом отметить роль фтора в миграции алюминия, доля комплексных соединений которого соизмерима, а иногда и превышает процент их нахождения в комплексных соединениях с сульфатами, что было отмечено и ранее [2].

В миграции тория и урана в кислых углекислых сульфатных водах определяющими являются комплексные соединения с сульфатами. Преобладают бинарные нейтральные комплексы уранила с сульфатами (47%), присутствуют отрицательно заряженные комплексы уранила с сульфатами (11%) и положительно заряженные комплексы уранила ($(UO_2HSO_4)^+$ (19%). Соизмерима с последними доля гидрокарбонатов (17,37%). Доля уранила $(UO_2)^{2+}$ в водах составляет всего около 5%.

Миграция химических элементов в кислых углекислых сульфатных водах в виде простых катионов и комплексных соединений с сульфатом отражается и в составе вторичных минералов в роднике Ажыг-Суг, представленных гипсом, кварцем и гетитом, среди которых доминирует гипс. В новообразованиях гипса выявлены повышенные кларки концентрации серы, кальция, йода, брома, теллура. На уровне концентраций в земной коре в новообразованиях гипса присутствуют мышьяк, железо, медь и хлор.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование кислых углекислых сульфатных вод способствует накоплению (от сотых до десятых значений коэффициентов концентрирования) в водах широкого круга химических элементов и их миграции в виде простых катионов и соединений с сульфатами. Не происходит накопления в кислых углекислых сульфатных водах окислительной геохимической обстановки сурьмы, ванадия, мышьяка, несмотря на то, что для них характерны высокие кларки концентраций в водовмещающих горных породах. Накапливаются в новообразованиях гипса йод, сера, бром, теллур, кальций и в них присутствуют мышьяк, железо, медь и хлор.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета, 2002. – Т.305. – Вып. 6. – С. 348-365.

2. Замана Л.В., Букаты М.Б. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений восточного Забайкалья. // Доклады Академии наук, 2004. – Т. 396. - № 2. – С. 235-238.

3. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Ойдуп Ч.К., Аракчаа К.Д., Рычкова К.М., Хващевская А.А., Аюнова О.Д. Формирование химического состава подземных солоноватых и рассольных вод Тувинского прогиба и его обрамления. // Геология и геофизика, 2018. – Т. 59. – С. 172-182.

4. Зуев А.В. Опыт применения гидрохимического метода поисков рудных месторождений в Западном Саяне. // Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 31. – Л., 1960. – С. 89-95.

5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

6. Оргильянов А.И., Аракчаа К.Д., Крюкова И.Г. и др. Условия формирования кислых вод источника Ажыг-Суг (Республика Тыва). / Всероссийское совещание по подземным водам Востока России «XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока»; Июнь 18-24, 2018; Новосибирск (в печати).

7. Пиннекер Е.В., Кустов Ю.И., Крутикова А.И. Закономерности распространения и состав подземных минеральных вод Тувы // Геология и геофизика, – 1971, № 11. – С. 68–78.

8. Салчак С.М., Аракчаа К.Д., Смирнова И.Н. и др. Экспериментальное обоснование внутреннего применения кислой минеральной воды Ажыг-Суг при язвенной болезни желудка. // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. Материалы III Международной научно-практической конференции. – Кызыл, 2017. – С. 97-100.

## FORMS OF FINDING OF CHEMICAL ELEMENTS IN ACIDIC WATERS OF A SPRING AZHYG-SUG (WESTERN TUVA)

**Arakchaa K.D.[1], Kopylova Yu.G.[2], Guseva N.V.[2], Kvacshevskaya A.A.[2], Orgil'yanov A.I.[3], Kryukova I.G.[3], Smetanina I.V.[2], Triphonov N.S.[2], Akbasheva Z.R.[2], Ayunova O.D.[4]**

[1]*Scientific Research Institute of Medical Social Problems and Management of the Republic of Tuva, Russia, Kyzyl, chodura@yan dex.ru*

[2]*National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, e-mail: unpc_voda@mail.ru*

[3]*Earth crust Institute SB RAS, Irkutsk, Russia, e-mail: irig@crust.irk.ru*

[4]*Tuvan Institute for integrated development of natural resources SB RAS, Kyzyl, Russia, e-mail: giatran@yandex.ru*

ABSTRACT: The paper presents the results of a study of the prevalence of chemical elements in water and secondary ore formation of the acid source of Azhyg-Sug (Western Tuva). The formation of acidic carbon dioxide sulfate waters is associated with a well-developed oxidation zone of sulfide ores and characterized by the accumulation in the waters of Fe, Mn, Al, Zn, Be, Mn, Co, Ni, rare earth elements (La-Lu). High acidity of the medium helps to find most of these elements in the form of simple cations and sulfate complexes. The essential role of fluoride complex compounds in the migration of aluminum is determined. The concentration coefficients of the elements accumulated in the waters vary from hundredths to tenths of a unit. The accumulation of iodine, sulfur, bromine, tellurium, calcium, arsenic, iron, copper and chlorine was noted in secondary ore formation of gypsum.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-398-401

# ГЕОХИМИЯ ФТОРА В РОДНИКАХ ПРИРОДНОГО КОМПЛЕКСА ТАРЫС, ТУВА

**Ворожейкина Е.А., Гусева Н.В.**
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, evorozheikina@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В статье рассмотрена одна из важнейших проблем - выявление источников фтора в термальных водах природного комплекса Тарыс, которые часто используются в бальнеологических целях. Подземные воды природного комплекса Тарыс разнообразны по химическому составу и температуре. Особенностью рассматриваемых вод является высокая концентрация фтора до 24 мг/дм$^3$. Выявлены закономерности распространения изучаемого элемента, также отмечены зависимости между данным элементом и основными параметрами водной среды, а именно: рост температуры и pH, которые приводят к увеличению концентрации фтора и уменьшению его концентрации с ростом содержания кальция.

Фтор – один из наиболее реакционно-активных химических элементов и поэтому встречается на земной поверхности не в индивидуальном состоянии, а исключительно в виде соединений. Фтор широко распространен в природе и находится в минералах, рудах, почвах, атмосфере, природных водах, растительных и животных организмах. К наиболее распространенным фторсодержащим минералам относятся: селлаит ($MgF_2$), виллиомит (NaF), флюорит ($CaF_2$), криолит ($Na_3AlF_6$), фторапатит ($Ca_3(PO_4)_3F$. Известно, что в морской воде количество фтора находится на уровне 1,0 мг/дм$^3$, а в большинстве поверхностных вод (реках, пресных озерах, водохранилищах) оно значительно меньше и колеблется в пределах 0,3-0,5 мг/дм$^3$.

В подземных водах природная концентрация фтора изменяется от средних значений 1-15 г/дм$^3$ до очень высоких 35-50 мг/дм$^3$ и зависит от геологических, химических и физических характеристик водоносного слоя, пористости и кислотности почвы и камней, температуры, действия присутствующих химикатов. В подземных водах наиболее высокие концентрации фтора характерны для области бывшей или существующей вулканической и тектонической деятельности, а также для термальных и минеральных вод. В водах термальных источников концентрации фтора могут достигать нескольких десятков мг/л, например, в азотных термальных водах до 27 мг/дм$^3$ и выше [4]. Концентрации фтора в лечебных водах не должны превышать 15 мг/дм$^3$, согласно требованиям по контролю качества и безопасности минеральных вод по химическим и микробиологическим показателям [3].

Некоторые лечебно-минеральные воды в России используются местным населением в формате стихийного самолечения. В этих случаях уже просто наличие информации о вещественном составе вод и их качестве, в том числе и концентрациях фторид-иона, позволят предотвратить негативное влияние на здоровье населения. Одним из примеров, иллюстрирующих сложившуюся ситуацию, является природный комплекс Тарыс. В связи с этим, целью работы является исследование поведение фтора в природных водах Тарыса, Восточная Тыва. Тарыс – большая группа термальных источников, которые расположены в высокогорной местности на востоке Республики Тыва в Тере-Хольском районе, вблизи границы с Монголией. Первые сведения о Тарыских горячих источниках появились в работе В.М. Левченко в 1932 г. Тарыские источники находятся в отрогах Прихубсугульского нагорья южнее Уш-Белдира в устьевой части речки Аржаанец, притока р. Барахоля у выхода ее в Тарыскую котловину [6].

Родники природного комплекса Тарыс разнообразны по химическому составу и температуре (табл. 1). Температура вод изменяется от 7,2 до 48 °С. На исследуемой территории 12 родников являются горячими. Подземные воды являются слабощелочными, околонейтральными, и сильнощелочными: pH изменяется от 7,3 до 9,8. Величина окислительно-восстановительного потенциала варьирует от –384 до 65 мВ. Воды природного комплекса Тарыс являются пресными, с высоким содержанием фтора до 24 мг/дм$^3$ и кремния 44,7 мг/дм$^3$.

Разнообразие химического состава и различные условия образования термальных вод природного комплекса Тарыс предопределили необходимость проведения типизации рассматриваемых вод. Для этой цели был применен метод кластерного анализа. В результате кластеризации 29 родников было выделено 3 их группы (рис. 1), первый кластер (группа) включает 12 родников, второй – 10 родников, а третий – 6 [2].

Таблица 1. Химический состав подземных вод природного комплекса Тарыс

| Параметры | Единицы измерения | Группа родников | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| T | ºC | 43,3 | 25 | 10,2 |
| pH | ед pH | 9,5 | 9,18 | 7,6 |
| Eh | мВ | -330 | -244 | -12 |
| $CO_3^{-}$ | мг/дм$^3$ | 33,83 | 24,74 | - |
| $HCO_3^{-}$ | мг/дм$^3$ | 57 | 76 | 226 |
| $SO_4^{2-}$ | мг/дм$^3$ | 215 | 221 | 27 |
| $Cl^{-}$ | мг/дм$^3$ | 15 | 15 | 3,2 |
| $Ca^{2+}$ | мг/дм$^3$ | 4 | 11 | 74 |
| $Mg^{2+}$ | мг/дм$^3$ | 0,6 | 1,1 | 4,4 |
| $Na^{+}$ | мг/дм$^3$ | 153,6 | 145,1 | 8,4 |
| $K^{+}$ | мг/дм$^3$ | 4,2 | 4,6 | 1,8 |
| Минерализация | мг/дм$^3$ | 448,2 | 473,5 | 345,3 |
| $F^{-}$ | мг/дм$^3$ | 23,08 | 21,08 | 1,51 |
| Si | мг/дм$^3$ | 36,56 | 31,83 | 6,21 |

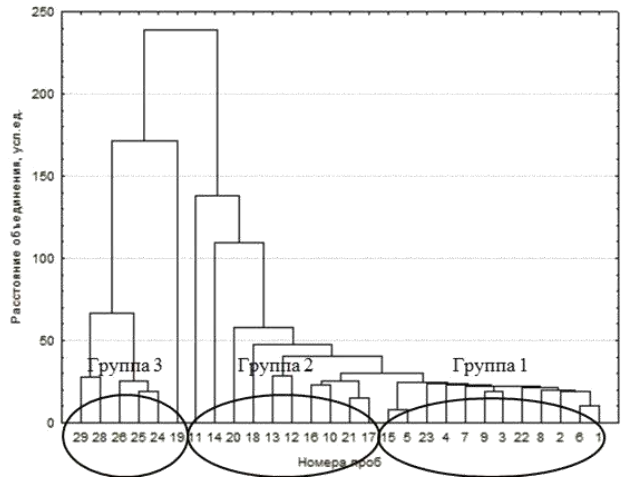



Рис. 1. Дендограмма типизации подземных вод природного комплекса Тарыс

Родники первой группы характеризуются температурой 43,3 ºС, в среднем, максимальное значение температуры 48 ºС отмечается в родниках 1 и 6. Родники этой группы разгружаются в основной в западной части территории природного комплекса Тарыс. Отличительной особенностью родников первой группы является низкие значения Eh (-330 мВ). По кислотно-щелочным условиям воды родников группы №1 являются сильнощелочными. Величина pH равна 9,5. Минерализация вод составляет от 428 до 475 мг/дм$^3$. По химическому типу воды этой группы относятся к сульфатным натриевым водам. Среднее содержание фтора – 23 мг/дм$^3$, что составляет 7 % в анионном составе. Также в водах отмечается высокое содержание кремния – 36,6 мг/дм$^3$.

Вторая группа родников характеризуется большей минерализацией до 567 мг/дм$^3$, отличается от первой группы родников более низкими значениями водородного показателя – 9,18. Температура родников 25 ºС. Согласно значениям окислительно-восстановительного потенциала, воды характеризуются восстановительной геохимической средой, также как и воды родников группы 1. Высокая концентрация аммония NH4 0,1-19 мг/дм$^3$, наблюдается повышение концентраций $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ и $HCO3^{-}$ по отношению к водам предыдущей группы родников. Концентрации кремния и фтора немного ниже, чем в группе 1 и в среднем составляют 21 и 32 мг/дм$^3$ соответственно. По химическому типу воды этой группы, также, как и первой, относятся к сульфатным натриевым.

Химический состав родников третьей группы отличается от рассмотренных ранее родников и характеризуется весьма низкими температурами, в пределах от 6 ºС до 18 ºС и, с более низкой минерализацией 345 мг/дм$^3$. Значения водородного показателя составляет 7,3-7,9, т.е. воды данной группы являются слабощелочными. Также нельзя не отметить, что значения окислительно-восстановительного потенциала в водах данной группы достаточно высокие, Eh варьирует от -182 до 65 мВ. Воды данной группы являются гидрокарбонатными кальциевыми. Средние содержания фтора значительно ниже концентрации в предыдущих группах: 1,5 мг/дм$^3$.

В связи с наблюдаемой закономерностью изменения концентрации фтора и основных параметров водной среды, были получены значения количественной оценки зависимости между переменными. Интерпретируя полученные значения коэффициента корреляции (табл. 2), можно говорить о том, что фтор имеет обратную связь с окислительно-восстановительным потенциалом, т.е. с понижение значений Eh, концентрация фтора увеличивается.

Таблица 2. Значение коэффициента корреляции содержания фтора

| | T | Eh | pH | $Ca^{2+}$ | Минерализация |
|---|---|---|---|---|---|
| $F^{-}$ | 0,8 | -0,9 | 1,0 | -1 | 0,9 |

Примечание: коэффициент корреляции может принимать значения от -1 до +1. При этом, значение -1 будет говорить об отсутствии корреляции между величинами, 0 – о нулевой корреляции, а +1 – о полной корреляции величин.

Поведение фтора в природных водах в значительной степени связано с поведением ионов кальция. При высоких концентрациях фтора в водах концентрация кальция весьма низка (рис. 2а). При этом с ростом температуры наблюдается рост концентрации фторид-иона (рис. 2б),

тогда как концентрация кальция снижается. Что касаемо pH и минерализации, видна прямая связь: с увеличением этих параметров увеличивается содержание фтора в водах природного комплекса Тарыс.

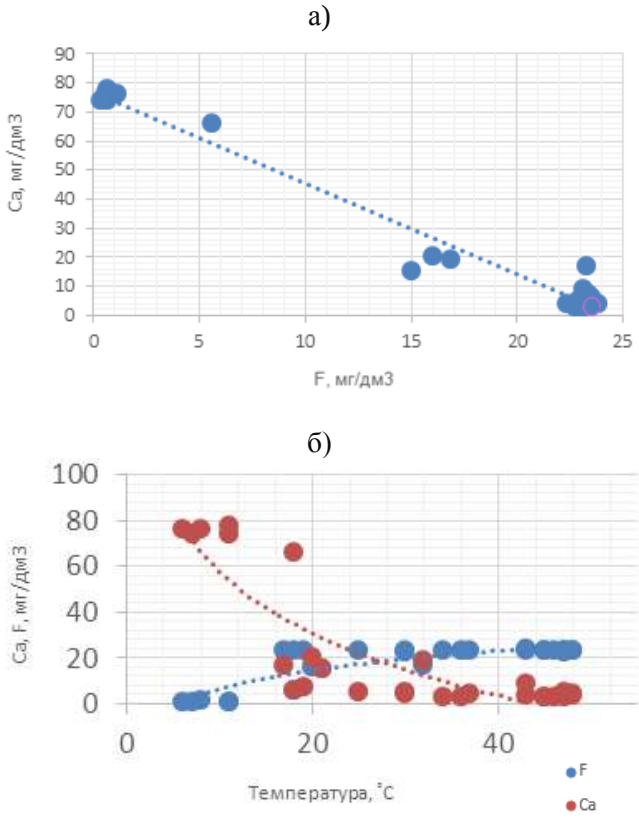



Рис. 2. Поведение $F^-$ при увеличении концентрации $Ca^{2+}$ (а), поведение $F^-$ и $Ca^{2+}$ при изменении температуры (б)

Согласно [7] накопление фтора в водах происходит в результате их взаимодействия с горными породами. В процессе непрерывного растворения первичных минералов и осаждения вторичных в природном растворе происходит постоянное изменение соотношения между химическими элементами. Фтор непосредственно отражает время эволюции системы вода–порода: чем оно больше, тем содержания избыточного элемента в термах выше, стоит знать, что это правило действует только в неравновесных условиях[6]. Рано или поздно вода достигает насыщения по отношению к какому-либо вторичному минералу, в данном случае к флюориту. С этого момента вода начинает формирование минерала, а не его растворение. Этот этап будет называться рудогенерирующий этап в эволюции системы вода–порода.

Подземные воды природного комплекса Тарыс не равновесны с первичными алюмосиликатами, которые они растворяют, а последние выступают источником фтора в водах. При этом рассматриваемые воды насыщены кальцитом (рис. 3а), в результате чего кальций удаляется из раствора, и его концентрация в водах снижается, а содержание фтора в подземных водах увеличивается до 24 мг/дм$^3$. Накопление в растворе фтора продолжается до тех пор, пока воды не достигают равновесия с флюоритом (рис. 3б). Насыщенность рассматриваемых вод флюоритом препятствует дальнейшему росту концентрация фтора в рассматриваемых водах.

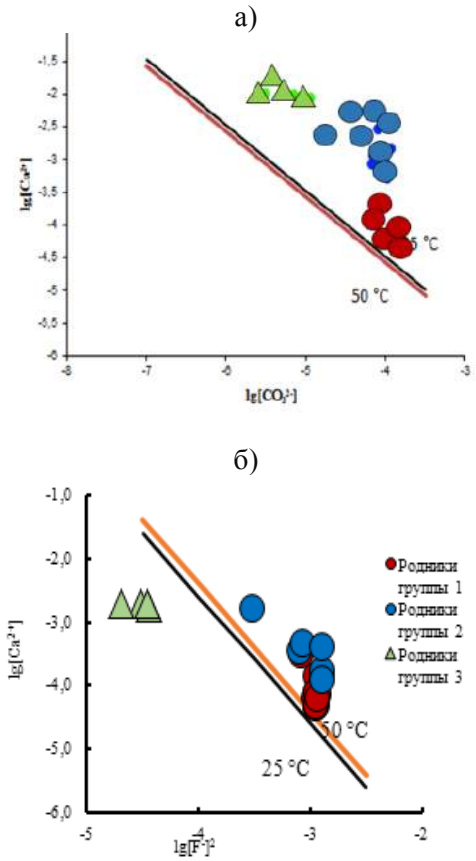



Рис. 3. Диаграммы равновесия вод природного комплекса Тарыс с а) кальцитом, б) флюоритом

Таким образом, в подземных водах природного комплекса Тарыс, максимальная концентрация фтора достигает 24 мг/дм$^3$. Поведение данного элемента зависит от основных параметров водной среды, а именно: рост температуры и pH приводит к увеличению концентрации фтора и уменьшению его концентрации с ростом содержания кальция. Основным источником фтора является первичные алюмосиликаты. Геохимическим барьером, препятствующим накоплению фтора в водном растворе, является образование вторичного минерала – флюорита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожейкина Е.А. Применение кластерного анализа для типизации родников природного комплекса Тарыс (Тува) / Е.А. Ворожейкина, А.В. Шестакова; науч. рук. Н.

В. Гусева // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – Т. 1. – С. 530-532.

2. Крайнов С.Р. О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород // Геохимия, 1965, № 11. – С. 1335-1345.

3. Контроль качества и безопасности минеральных вод [Электронный ресурс] // Методические рекомендации № 96/225: [сайт]. – Режим доступа: http://www.lawrussia.ru/texts/legal_673/doc673a242x551.htm, – Загл. с экрана (дата обращения: 14.05.2017).

4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. – М.: Недра, 1980. – 285 с.

5. Пиннекер Е. В. Минеральные воды Тувы / Е.В. Пиннекер. – Кызыл: Тув. кн. изд., 1968. – 105 с.

6. Шварцев С.Л. 1997. Геологическая система "вода-порода" // Вестник Российской академии наук. – Т. 67. № 6. – С. 518-254.

7. Шварцев С.Л. Механизмы формирования фтора в азотных термах. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. – Т. 328. № 12. – С. 105-115.

## GEOCHEMISTRY OF FLUORINE IN THE SPRINGS OF THE NATURAL COMPLEX TARYS, TUVA

**Vorozheykina E.A., Guseva N.V.**
*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, evorozheikina@mail.ru*

ABSTRACT: The article considers one of the most important problems - the identification of sources of fluorine in the thermal waters of the natural complex of Tarys, which are often used for balneological purposes. The underground waters of the natural complex of Tarys are diverse in chemical composition and temperature. A feature of the waters under consideration is a high concentration of fluorine up to 24 mg / dm3. The regularities of the propagation of the element studied are also revealed, and the relationships between this element and the main parameters of the aquatic environment are noted, namely, the increase in temperature and pH, which lead to an increase in the concentration of fluorine and a decrease in its concentration with increasing calcium content.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-402-405

# ГЕОХИМИЯ АЗОТНЫХ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МЕСТО-РОЖДЕНИЯ ХОДЖА-ОБИ-ГАРМ (ПАМИРО-АЛАЙСКАЯ ГОРНАЯ СИСТЕМА)

**Демонова А.Ю.[1], Харитонова Н.А.[1, 2], Челноков Г.А.[2], Салихов Ф.С.[3]**
*[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: danna1985@yandex.ru;*
*[2]Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия;*
*[3]Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Душанбе, Таджикистан, E-mail: ffaarriidd@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В данной статье рассмотрены особенности распределения макро- и микрокомпонентов, а также радиоактивных элементов радона, урана и тория в азотных низкоминерализованных термальных водах месторождения Ходжа-Оби-Гарм.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химический состав подземных вод уникального месторождения азотных термальных вод Ходжа-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система, Таджикистан) достаточно детально изучался при решении различных прикладных задач ещё в прошлом столетии [2, 7], после чего планомерных работ больше не проводилось.

Цель данного исследования – это показать особенности распределения в термальных подземных водах данного месторождения макро- и микрокомпонентного состава, а также весьма важных радиоактивных элементоврадона, урана и тория. Все эти компоненты были получены с применением новейшего аналитического оборудования. Анализ полученных данных был выполнен с учетом опыта отечественных и зарубежных ученых-геохимиков.

## 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Месторождение азотных низкоминерализованных термальных вод Ходжа-Оби-Гарм расположено в 48 км к северу от г. Душанбе на территории Таджикистана в пределах южных отрогов Гиссарского хребта Памиро-Алайской горной системы. Одноименный курорт находится на высоте +1740-1960 метров над уровнем моря в верховьях р. Ходжа-Оби-Гарм левого притока р. Варзоб. В геологическом строении принимают участие, в основном, интрузивные породы, представленные гранитами, гранодиоритами, гранит-порфирами среднего и нижнего карбона. Интрузии перекрыты чехлом четвертичных аллювиально-пролювиальных отложений. В юго-западной части района исследований палеозойские образования перекрыты нижнемеловыми осадками, представленные песчаниками и глинами. В геолого-структурном отношении месторождение расположено на северном крыле Ходжа-Оби-Гармской грабен-синклинали, осложненного сбросами [2, 3, 7].

Гидрогеологические условия месторождения чрезвычайно сложные, которые определяются геолого-структурными особенностями горного региона. По условиям залегания и циркуляции – это трещинно-жильные термальные воды, приуроченные к мощной зоне дробления гранитов, связанной с Ходжа-Оби-Гармским разломом и более молодыми оперяющими разломами. В связи с этим питание трещинно-жильных вод вероятнее всего инфильтрационное. Поверхностные воды в процессе фильтрации по разломам прогреваются, изменяют свой химический состав при взаимодействии с водовмещающими породами и разгружаются в рыхлые четвертичные отложения, формируя термальное месторождение [2, 3, 7].

## 3. МЕТОДЫ

Приведенные в данной работе результаты химических анализов азотных низкоминерализованных вод выполнены химиками-аналитиками в аналитических подразделениях ДВГИ и ДОИ ДВО РАН. Основные катионы и анионы определялись методом жидкостной ионной хроматографии (HPLC-10AVp, SHIMADZU), микро и рассеянные элементы анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектрометрии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектроскопии (ICP-MS, Agilent 7500c). Для определения изотопных отношений $^{18}O/^{16}O$ и D/H в образцах воды был использован высокотемпературный конвертер TC/EA (ThermoQuest, Bremen, Germany) соединенный с изотопным масс-спектрометром MAT 253 (ThermoQuest, Bremen, Germany).

Измерение содержания радиоактивного изотопа водорода ($^3H$) было выполнено в ТОИ ДВО

РАН на низкофоновом жидкосцинтилляционном спектрометре QUANTULUS – 1220 с предварительным электролитическим обогащением.

Для более полного понимания процессов, происходящих в системе вода-порода-газ были использованы компьютерные программы: AQUACHEM 5.1 (User`s guide..., 2006), WATERQ4F (User`s manual..., 1991), PHREEQC (Parkhurst, 1995) [3].

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральные воды термального месторождения Ходжа-Оби-Гарм по химическому составу относятся к хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным натриево-кремнистым. Об-ращает на себя внимание исключительно низ-кая общая минерализация 300-400 мг/л, высокая щелочность pH до 9,18 и высокая температура (63,5-93$^{o}$C). Во многих скважинах среди анионов превалирует $HCO_3^-$($CO_3^{2-}$) ион, но в некоторых скважинах - $SO_4^2$. Основным катионом является $Na^{2+}$ содержание которого доходит до 100 мг/л, в то время как содержание $Ca^{2+}$ колеблется от 6 до 15 мг/л, $K^+$ не более 9 мг/л и $Mg^{2+}$ – до 1 мг/л.

Помимо карбонатных ионов ($HCO_3^-$ и $CO_3^2$) в достаточно высоких количествах присутствуют хлор (до 55 мг/л) и сульфат-ион (до 40 мг/л). Наличие борной кислоты составляет ($H_3BO_3$) – 6 мг/л. Исследуемые термы богаты фтором, концентрации которого достигают 18 мг/л. Отношение Cl/F составляет 3,18. Содержание фтора в исследованных термах достаточно хорошо коррелирует с карбонатными ионами, но плохо — с сульфатами. Кроме того, наблюдается положительная корреляция содержаний F с содержанием $SiO_2$ и температурой. Это, возможно, свидетельствует об идентичности источников фтора, кремния и натрия. Наиболее вероятно, данные компоненты поступают в водный раствор в результате гидролиза алюмосиликатных минералов. И чем более длительным является растворение материнского минерала, тем больше фтора поступает в водный раствор. К тому же наблюдается достаточно высокое содержание кремнекислоты, которое составляет от 85,6 до 147 мг/л. Содержание углекислоты свободной ($CO_2$) варьирует от 2 до 6 мг/л, а сероводорода ($H_2S$) содержится 3,54 мг/л. Установлена практически прямая зависимость между содержанием в растворе натрия и метакремниевой кислоты, что также говорит об одном минеральном источнике для данных компонентов (предположительно это натриевый полевой шпат – альбит, основной породообразующий минерал водовмещающих горных пород).

Расчет форм нахождения основных ионов в растворе показал, что катионы до 99% находятся в ионной форме [3].

По микрокомпонентному составу термальных вод среди сидерофильной группы элементов значимые концентрации в водах имеют железо (68,8-139,6 мкг/л), марганец (1,18-7,04 мкг/л), кобальт (0,013-0,039 мкг/л), никель (0,07-0,44 мкг/л). Среди халькофильных элементов особо выделены такие элементы как медь (0,4-2,2 мкг/л), цинк (0,8-2,3 мкг/л), галлий (3,9-7,2 мкг/л), мышьяк (4,6-5,34 мкг/л), селен (0,04-0,199 мкг/л), серебро (0,002-0,068 мкг/л), кадмий (0,029-0,047 мкг/л) и свинец (0,12-5,49 мкг/л). Среди литофильных элементов очень высокие концентрации обнаружены для лития (0,9-1,03 мг/л), рубидия (107,3-122,6 мкг/л), стронция (151,7-169,2 мкг/л), цезия (204-231 мкг/л) и аллюминия (0,48-126,5 мкг/л). Концентрации марганца (1,18-7,04 мкг/л), а ванадия, хрома и бария очень низкие и не превышают единичных значений в мкг/л. Содержание бора невелико, от 0,31 до 0,34 мг/л. Соотношение B/Cl составляет 0,006, что практически в четыре раза ниже, чем бор-хлорное отношение в морской воде (где оно равно $2{,}4*10^4$). Это практически на порядок ниже чем в углекислых водах Памира и почти совпадает с показателем B/Cl (0,04-0,007) в термальных источниках областей активного вулканизма. Соотношение Cl/Br равно 257, что очень близко по значению к морским водам (293). Соотношение Li:Rb:Cs составляет 100:12:23, это несколько выше чем в термальных водах Камчатки Li:Rb:Cs=100:9:10 [3].

Расчет индексов насыщения минеральных фаз при различных температурах (40-200 $^{o}$C) указывает на то, что глубинные термальные воды недонасыщены по отношению к кварцевым модификациям и карбонатным фазам. Однако, при подъеме вод к поверхности земли происходит снижение температуры и давления вод, начинают отлагаться вторичные минеральные фазы (кальцит и кварцевые минералы) [3].

Термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм обогащены радоном – его концентрация составляет 22 нКи/л (814 Бк/л), что характеризуются слабой радиоактивностью. Установлено, что накопление радона в термах зависит как

от типа водовмещающих пород, так и от эманирующей способности этих пород, размеров трещин и скорости движения самих вод.

Среди радиоактивных элементов в данных термах также были выявлены уран и торий. Концентрации урана изменяются от 0,064 до 0,313 мкг/л. Тория содержится от 0,002 до 0,036 мкг/л. Вероятным объяснением содержания урана и тория в подземных водах терм Гиссарского хребта является периодическая активизация сейсмической деятельности в регионе. Таджикистан, как известно, считается одной из самых сейсмически активных территорий земного шара и ежегодно на территории республики и сопредельных территориях могут регистрироваться около 5 000 землетрясений различной природы и силы [1]. Как показали полевые наблюдения, разгрузка терм происходит по открытым разрывным нарушениям сбросового типа. В их пределах продолжаются не только деформации и подвижки горных пород, которые фиксируются сейсмологами, но и достаточно мощные землетрясения [1]. Однозначно установлено, что в период сейсмических событий малой амплитуды, происходят сотрясения массивов горных пород. В ранее образовавшихся трещинах и разломах разных масштабов и направлений, из глубинных слоев литосферы помимо газов поднимаются ртуть, фтор, мышьяк, сурьма, литий, уран и другие элементы [4].

Полученные нами данные показывают, что содержание 18-кислорода составляет -13,1 ‰ и остается стабильным от скважины к скважине, в то время как содержание дейтерия находится в диапазоне значений от -79.8 до -84,2 ‰. В целом, изотопный состав близко ложится вдоль глобальной линии метеорных вод (линия Крейга), что несомненно свидетельствует об инфильтрационном происхождении данных вод. Также не зафиксированы сколь-нибудь значительные отклонения от линии метеорных вод. Это говорит о масштабном процессе взаимодействия метеорных вод с водовмещающими породами. Измеренные значения трития в термальных водах месторождения Ходжа-Оби-Гарм очень низкие, всего 0,8 тритиевых единиц (ТЕ) или 0,09 Бк/кг, причем ошибка определения составляет ± 0,3 ТЕ. Столь низкие значение содержания изотопа трития в данных водах могут свидетельствовать о достаточно долгом периоде водообмена этих вод, и о практически полном отсутствии смешивания с поверхностными водами грунтового водоносного горизонта [3].

При интерпретации изотопных данных необходимо учитывать, что движение подземных вод в горных породах на больших глубинах (2-3 км и более), где формируются азотные термы, медленное и питание терм происходило не в современное время, а десятки, возможно, и сотни тысяч лет назад. Не исключено поэтому, что источником современных азотных терм были воды ледниковых отложений, изотопный состав которых был значительно легче [6].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что по химическому составу термальные воды месторождения Ходжа-Оби-Гарм относятся к низкоминерализованным (до 450 мг/л) хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным натриево-кремнистым водам. Воды обогащены фтором (до 18 мг/л), литием (до 1,03 мкг/л), рубидием (до 123 мкг/л), стронцием (до 170 мкг/л), цезием (около 205-230 мкг/л), галлием (7,2 мкг/л), свинцом (до 5,5 мкг/л), мышьяком (до 5,7 мкг/л), радоном (до 815 Бк/л) и в небольшой степени ураном (до 0,313 мкг/л) и торием (0,036 мкг/л).

По условиям формирования изученные термальные воды принадлежат к трещинно-жильными водам, циркулирующим в пределах массивных интрузий, локализованных в пределах зоны альпийской складчатости. Естественные выходы данных азотных терм контролируются, прежде всего, тектоническими разрывами. Обнаруженные выходы вод тяготеют к крупному региональному разлому (Ходжа-Оби-Гармский разлом) [2, 3, 5, 7]. По-видимому, сложная сеть тектонической трещиноватости которая характерна для данных водовмещающих гранитных (гранитоидных) пород и сейсмическая активность региона являются важнейшими факторами, определяющими накопление подземных вод на глубине и их последующий выход на поверхность. При этом только «открытые» и, соответственно, более водопроницаемые новейшие тектонические разломы создают предпосылки для быстрого подъема с больших глубин и выхода на земную поверхность высокотермальных вод.

При движении из глубин литосферы к поверхности термальные воды интенсивно взаимодействуют с водовмещающими породами и растворяют их. Во время данного процесса происходит интенсивное выщелачивание многих макро и микрокомпонентов (La, Rb, Sr, Zr, Ba, Li и др.) и концентрирование их в подзем-

ных водах. Расчет индексов насыщения минералов, позволяет предположить один источник для макро и микрокомпонентов термальных вод, а именно растворение породообразующих алюмосиликатных минералов. В результате реакций гидролиза в условиях низких парциальных давлений углекислого газа ($CO_2$) происходит рост щелочности (pH) термальных вод месторождения Ходжа-Оби-Гарм. В результате сейсмической активности региона, термы обогащаются радиоактивными элементами, такими как радон, уран и торий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №18-05-00445.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев А.М., Ищук А.Р., Негматулаев С.Х. Сейсмические условия территории Таджикистана. – Душанбе, 2008. – 60 с.

2. Баратов Р.Б. Геология и петрография района термальных источников Ходжа-Оби-Гарм. Отчет Ходжа-Оби-Гармской геологической партии по работам 1946 г. – Душанбе, 1946.

3. Демонова А.Ю., Харитонова Н.А., Корзун А.В., Сардоров А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн. Моск.ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. – № 5. – С. 77-84.

4. Кац В.Е. Природная радиоактивность геологической среды // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы II международной конференции. – Томск, 2004.

5. Разыков Б.Х. Особенности размещения и экономическая оценка минеральных вод Таджикистана. – Душанбе: Дониш, 2007. – 99 с.

6. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. – М.: Наука, 1983. – 277 с.

7. Шапар А.А. и Туев В.Г. Результаты разведочных гидрогеологических. их работ на месторождении термальных вод Ходжа-Оби-Гарм. (Отчет Ходжа-Оби-Гармской партии за 1963-67 гг.). – Душанбе, 1967.

## GEOCHEMISTRY OF LOW-MINERALIZED NITROGEN THERMAL WATERS OF THE KHOJA-OBI-GARM FIELD (PAMIR-ALAI MOUNTAIN SYSTEM)

**Demonova A.Yu.[1], Kharitonova N.A.[1,2], Chelnokov G.A.[2], Salikhov F.S[3]**
[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: danna1985@yandex.ru*
[2]*Far Eastern Geological Institute of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*
[3]*Branch of Lomonosov Moscow State University, Dushanbe, Tajikistan, E-mail: ffaarriidd@mail.ru*

ABSTRACT: In this article, the features of the distribution of macro- and microcomponents, as well as radioactive elements of radon, uranium and thorium in the nitrogen-poorly mineralized thermal waters of the Khoja-Obi-Garm field are considered.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-406-410

# МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ АЗОТНЫХ ТЕРМ БАУНТОВСКОЙ ГРУППЫ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ИХ ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТАХ (БАЙКАЛЬСКАЯ РИФТОВАЯ ЗОНА)

**Замана Л.В., Аскаров Ш.А.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены возможности гидрогенного (гидротермального) и биогенного образования обнаруженных в цианобактериальных матах Могойского и Шуриндинского термальных источников пирита, флюорита, кальцита, кремнезема, целестина, барита и самородной серы. Только пирит можно считать гидротермальным, не зависящим от бактериальных процессов в матах, образование других минералов прямо или косвенно с ними связано. К собственно биолитам относятся кремнезем и, возможно, целестин, барит и сера.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Азотные термы Баунтовской группы разгружаются на северо-восточном фланге Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) в бассейне р. Ципа, левого притока р. Витим. В их составе известно семь источников, из которых нами в 2009-2012 гг. опробовано шесть, в том числе один не упоминавшийся ранее в публикациях (*Баунтовский* грязевый). В эту группу входит Могойский источник – наиболее высокотемпературный (83.7°С) в БРЗ с максимальными содержанием фтора (27.0 мг/л) [2] и дебитом (до 100 л/с по [4]), второе место находки когаркоита $Na_3SO_4F$ в России [6]. Еще одна особенность терм данной группы – преобладание в ряде выходов концентраций гидросульфидной серы над сульфатной. Изотопный анализ показал более легкий состав $S^{2-}$ в сравнении с $S^{6+}$, δS равно 1.2…2.6 и 18.5…36.2‰ соответственно. Это позволило объяснить природу $S^{2-}$ сульфатредукцией, а не глубинным поступлением [3], имеющим место в очагах современного вулканизма, поскольку в последнем случае изотопного разделения серы при окислении не происходит, состав ее разных форм практически одинаков.

На выходах большинства терм развиваются сообщества цианобактерий, с деятельностью которых связывают биогенное образование минералов различных классов, прежде всего карбонатов. Из терм рассматриваемой группы наиболее обильно заселены такими сообществами Могойский и Шуриндинский источники. В их цианобактериальных матах были выявлены отложения пирита, кальцита, флюорита, целестина, барита, аморфного кремнезема и самородной серы [7, в печати], образование их может быть как биогенным, так и гидротермальным (гидрогенным). В настоящем сообщении по данным состава воды этих источников рассмотрен возможный генезис выявленных минералов.

## 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

*Могойский источник* (55°28.436' с.ш., 113°26.337' в.д., абс. отм. 1075 м) находится на левобережной террасе р. Могой, левого притока р. Ципа. В нем насчитывается около 40 выходов, образующих термальное поле субширотного простирания протяженностью 170-180 м при ширине до 100 м, ограниченное двумя собирающими термы ручьями с расходами на дату опробования 20-25 л/с в северном и 50-60 л/с в южном [2]. Выходы с наиболее высокими температурами воды локализованы в западной части поля.

*Шуриндинский источник* (55°13.565' с.ш., 113°30.743' в.д., абс. отм. 1054 м) представлен многочисленными выходами на приустьевом отрезке русла р. Горячей, впадающей в р. Ципа справа. Общая протяженность участка разгрузки терм 0,8-1,0 км, измеренная температура их изменялась от 41,6 до 70,6°С. Суммарный дебит источника 35-40 л/с.

Химико-аналитические исследования водных проб выполнены в лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН. Для определения химических компонентов применялись нормативные методы и методики. Кальций и другие катионы (табл. 1), Fe, Sr и Ba находили атомно-абсорбционным методом в пламенном или электротермическом вариантах, F и Cl – потенциометрически с использованием ионоселективных электродов, $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$ – потенциометрическим титрованием, $SO_4^{2-}$ – турбидиметрическим методом, Si – спектрофотометрически. На сероводород пробы на месте отбора консервировались 2% раствором ацетата цинка и анализировались фотометрическим методом с NN′-диметил-п-фенилендиамином (микро-) или потенциометрически (макроколичество) с фиксацией проб антиоксидантным буфером (смесь трилона Б с аскорбиновой кислотой и едким натром). Температура воды, pH и Eh измерялись на выходах терм.

Таблица 1. Физико-химические компоненты опробованных выходов термальных источников Могойский и Шуриндинский. Концентрации Fe и Ba в мкг/л, остальных – мг/л

| Компонент | Источники (дата опробования) / пробы | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Могойский (17.11.2009 г.) | | | | | Шуриндинский (19.11.2009 г.) | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
| T, °C | 83.7 | 76.6 | 65.3 | 46.4 | 37.8 | 70.6 | 67.0 | 57.0 |
| pH | 8.85 | 8.88 | 8.92 | 8.86 | 8.92 | 8.87 | 8.88 | 8.62 |
| Eh, mV | –230 | –223 | –222 | –225 | –171 | –35 | 0 | 32 |
| $Na^+$ | 124.3 | 115.3 | 120.7 | 121.9 | 124.5 | 178.5 | 178.5 | 155.5 |
| $K^+$ | 4.11 | 4.16 | 4.27 | 4.16 | 4.03 | 4.20 | 4.33 | 4.06 |
| $Ca^{2+}$ | 2.12 | 2.13 | 2.14 | 2.38 | 2.24 | 6.14 | 5.73 | 5.18 |
| $Mg^{2+}$ | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.13 |
| $HCO_3^-$ | 180.0 | 180.0 | 177.0 | 170.9 | 143.4 | 143.4 | 143.4 | 140.4 |
| $CO_3^{2-}$ | 15.0 | 9.0 | 13.5 | 9.0 | 12.0 | 9.0 | 9.0 | 3.0 |
| $SO_4^{2-}$ | 32.8 | 30.0 | 40.4 | 57.5 | 81.5 | 175.0 | 171.0 | 136.0 |
| $S_2O_3^{2-}$ | 2.24 | 2.24 | 2.24 | 0 | 13.4 | 0 | 11.2 | 9.0 |
| $HS^-$ | 13.2 | 14.5 | 8.2 | 11.8 | 0.20 | 7.9 | 0.03 | 0.13 |
| $F^-$ | 24.9 | 24.9 | 25.4 | 27.0 | 25.0 | 19.0 | 19.5 | 17.0 |
| $Cl^-$ | 23.9 | 15.5 | 14.6 | 14.0 | 12.5 | 42.0 | 39.6 | 38.1 |
| Si | 46.2 | 49.6 | 45.0 | 46.9 | 43.3 | 28.9 | 29.4 | 28.7 |
| Fe | 29.3 | 26.9 | 35.5 | 23.1 | 32.9 | 51.7 | 46.2 | 46.5 |
| Sr | 1.24 | 0.53 | 0.51 | 0.53 | 0.49 | 0.25 | 1.35 | 1.65 |
| Ba | 8.0 | 11.0 | 10.0 | 11.0 | 10.0 | 2.1 | 8.4 | 9.1 |

Как видно из табл. 1, термы щелочные. При обычном для азотных терм натриевом составе они относятся к разным химическим типам. В Могойском источнике воды фторидно-гидрокарбонатные кульдурского типа, тогда как Шуриндинские термы гидрокарбонатно-сульфатные аллинского типа [4]. Отличаются они и по общей минерализации воды. В Могойских она не выше 410 мг/л, в Шуриндинских – до 570 мг/л.

Из катионов исключительно низкими концентрациями выделяется магний, что указывает на практически полный переход его во вторичные минеральные фазы. По диаграммам равновесий они представлены монтмориллонитом и Mg-хлоритом (рис. 1).

Расчет произведений концентраций (ПК) компонентов, установленных в бактериальных матах минералов показал, что по пириту, кальциту и флюориту они превышают произведения растворимости (ПР) этих минералов для стандартных условий (табл. 2), тогда как по целестину, бариту и кремнезему термодинамическое равновесие не наступа ет, их отложение поэтому можно считать биогенным.

Что касается самородной серы, формирующейся при окислении серы $S^{2-}$, а не восстановлении $S^{6+}$, то в её отложении микробные сообщества могут участвовать, особенно в тех случаях, когда тиосульфат преобладает над гидросульфидом (табл. 1).

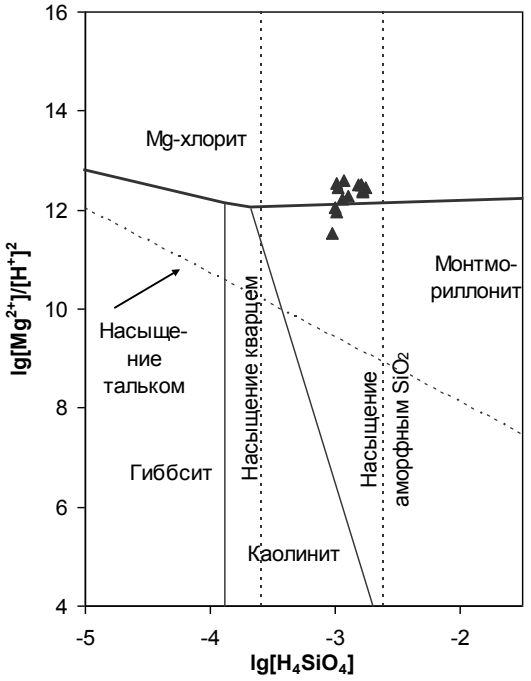



Рис. 1. Положение азотных терм Баунтовской группы на диаграмме равновесий в системе $HCl-H_2O-AL_2O_3-MgO-SiO_2$ при 60 ºС

В составе вторичных содержащих кальций минералов терм можно было ожидать присутствия ломонтита $Ca(Al_2Si_4)O_{12}*4H_2O$ (рис. 2), выпадение которого в сравнении с флюоритом и

кальцитом, как было показано [1], для терм предпочтительнее, но в бактериальных матах он не обнаружен. Это можно объяснить тем, что необходимый для его образования кремний используется цианобактериями для построения их чехлов, состоящих из кремнезема, как это установлено минералогическими анализами [7]. В этих условиях становится возможным отложение флюорита и кальцита, найденных в матах.

Таблица 2. Произведения концентраций минералообразующих компонентов в термах Баунтовской группы и произведения растворимости минералов

| Источники | Минералы | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Пирит FeS | Кальцит $CaCO_3$ | Флюорит $CaF_2$ | Целестин $SrSO_4$ | Барит $BaSO_4$ | Кремнезем $SiO_2$ |
| Могойский 1 | $2.13*10^{-10}$ | $2.65*10^{-8}$ | $9.10*10^{-11}$ | $4.83*10^{-9}$ | $1.98*10^{-11}$ | $1.65*10^{-3}$ |
| 2 | $2.15*10^{-10}$ | $1.60*10^{-8}$ | $9.14*10^{-11}$ | $1.89*10^{-9}$ | $2.48*10^{-11}$ | $1.77*10^{-3}$ |
| 3 | $1.61*10^{-10}$ | $2.41*10^{-8}$ | $9.53*10^{-11}$ | $2.44*10^{-9}$ | $3.06*10^{-11}$ | $1.61*10^{-3}$ |
| 4 | $1.51*10^{-10}$ | $1.78*10^{-8}$ | $1.20*10^{-10}$ | $3.66*10^{-9}$ | $4.81*10^{-11}$ | $1.68*10^{-3}$ |
| 5 | $3.65*10^{-12}$ | $2.24*10^{-8}$ | $9.70*10^{-11}$ | $4.76*10^{-9}$ | $4.81*10^{-11}$ | $1.55*10^{-3}$ |
| Шуриндинский 1 | $2.33*10^{-10}$ | $4.60*10^{-8}$ | $1.54*10^{-10}$ | $5.28*10^{-9}$ | $2.78*10^{-11}$ | $1.03*10^{-3}$ |
| 2 | $7.56*10^{-13}$ | $4.30*10^{-8}$ | $1.51*10^{-10}$ | $5.28*10^{-9}$ | $1.09*10^{-10}$ | $1.05*10^{-3}$ |
| 3 | $3.30*10^{-12}$ | $1.30*10^{-8}$ | $1.04*10^{-10}$ | $2.67*10^{-9}$ | $9.70*10^{-11}$ | $1.03*10^{-3}$ |
| ПР, 25 °С [5] | $5.0*10^{-18}$ | $3.8*10^{-9}$ | $4.0*10^{-11}$ | $3.2*10^{-7}$ | $1.1*10^{-10}$ | $2.02*10^{-3}$ |

Термодинамическое равновесие терм с флюоритом достигается за исключением двух наиболее высокотемпературных выходов Могойского источника, точки ПК по которым при реальных температурах воды находятся ниже линии ПР (рис. 3), построенной по рассчитанным в [1] значениям.

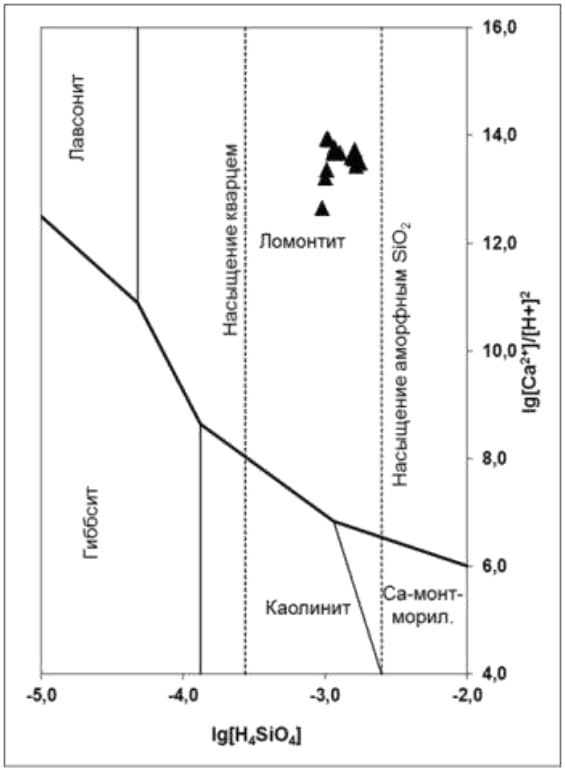



Рис. 2. Положение азотных терм Баунтовской группы на диаграмме равновесий в системе HCl-$H_2O$-$AL_2O_3$-CaO-$SiO_2$ при 60 ºС

По стоку при охлаждении воды по этим выходам ниже температуры 60 ºС термы также становятся равновесными с $CaF_2$, но образованию его будет препятствовать ломонтитовый барьер. Тем не менее, в составе минеральных отложений отмечалось наличие фторида кальция [4].

Частично он может быть представлен флюоритом, сформировавшимся в матах и оставшимся после их разложения, так как растворяться насыщенными по нему термами он не может.

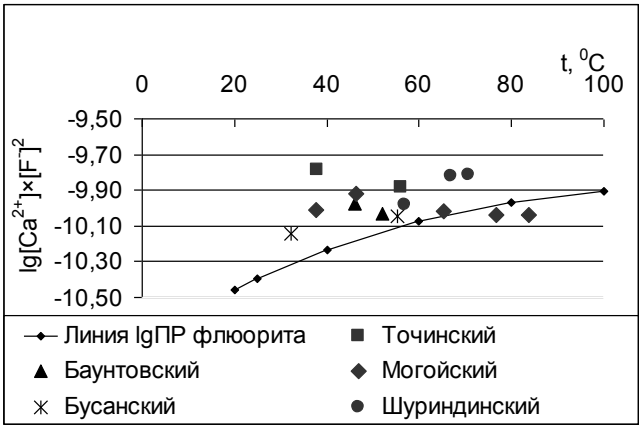



Рис. 3. Соотношение произведений молярных концентраций $F^-$ и $Ca^{2+}$ и растворимости флюорита в термах Баунтовской группы.

Насыщение терм по флюориту происходит за счет высоких концентраций фтора, в сторону которого стехиометрические соотношения существенно сдвинуты (рис. 4). Поэтому уже при

небольшом увеличении концентраций кальция насыщение по $CaF_2$ растет даже при некотором снижении содержания фтора, что видно по двум пробам Шуриндинских терм, фигуративные точки по которым на рис. 3 находятся выше, чем по пробам Могойского источника с максимумом фтора.

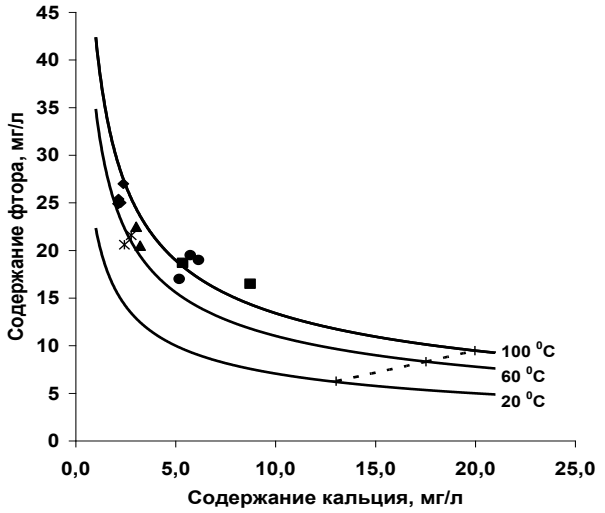



Рис. 4. Положение терм Баунтовской группы относительно линий насыщения по флюориту (сплошным) и стехиометрии равновесного раствора (пунктиром). Тип маркера по источникам аналогично рис. 3

Концентрации кальция и карбонатного иона достаточны для формирования гидрогенного кальцита без прямого участия цианобактерий, с учетом изложенного выше по ломонтиту и кремнезему. Но они могут усиливать карбонатообразование за счет выделения $CO_2$ в процессе дыхания. Недаром наличие травертиновых построек на минеральных источниках связывают с биохимическими процессами.

Биогенное образование кремнезема остается единственно возможным, поскольку даже при понижении температуры воды, в ходе которого растворимость $SiO_2$ заметно падает ($2.51*10^{-3}$ моля при 60 ºС против $2.02*10^{-3}$ при 25 ºС), насыщение по нему не наступает.

По пириту, напротив, равновесие достигается еще до входа в цианобактериальную экосистему в самих гидротермах благодаря заселяющим их сульфатредуцирующим бактериям. При этом высокая пересыщенность терм (пробы с ПК $n*10^{-10}$ (табл. 2)) создается за счет восстановленной серы, концентрации ее в таких случаях более чем на два порядка выше, чем растворенного железа. Образование пирита обеспечено, таким образом, независимо от деятельности цианобактерий, их маты могут быть только депонирующей средой, но они сохраняют, кроме того, восстановительные условия, препятствующие химическому окислению сульфидной серы $S^{2-}$.

Иначе обстоит дело с целестином и баритом. Для гидротермального образования $SrSO_4$ концентрации стронция и сульфат-иона должны быть в среднем на порядок больше установленных. ПК ионов по бариту ближе к равновесным, но и они недостаточны для его осаждения, тем более при конкуренции с целестином за сульфат-ион. Для отложения обоих сульфатных минералов очевидна необходимость концентрирования исходных количеств компонентов. Частично оно может быть испарительным, но в матах это маловероятно. Причины и механизмы концентрирования – вопрос биохимический, обсуждений его в этом плане в публикациях авторы не обнаружили.

Таким образом, только осаждение пирита уверенно можно считать гидротермальным в том отношении, что оно не связано с бактериальными процессами в матах. Другие найденные минералы прямо или косвенно образуются при их участии. К собственно биолитам относятся кремнезем и, видимо, целестин, барит, а также самородная сера.

*Подготовлено в рамках бюджетных исследований ИПРЭК СО РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замана Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геохимия. 2000. № 11. – С. 1159-1164.

2. Замана Л.В., Аскаров Ш.А. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) // Вестник Бурятского гос. ун-та. 2010. Вып. 3: Химия, физика. – С. 8-12.

3. Замана Л.В., Аскаров Ш.А., Борзенко С.В., Чудаев О.В., Брагин И.В. Изотопы сульфидной и сульфатной серы в азотных термах Баунтовской группы (Забайкалье) // Докл. АН. 2010. – Т. 435. № 3. – С. 369-371.

4. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, Сибирское отд-е, 1974. – 167 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

6. Солотчин П.А., Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Замана Л.В., Склярова О.А. Новая находка когаркоита ($Na_3SO_4F$) в Забайкалье // Докл. АН. 2015. – Т. 462. № 6. – С. 701-705.

7. Цыренова Д.Д., Бархутова Д.Д., Бурюхаев С.П., Лазарева Е.В., Брянская А.В., Замана Л.В. Разнообразие цианобактерий и их участие в образовании минералов в гидротермах Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) // Микробиология. 2018 (в печати).

# MINERAL EQUILIBRIUM OF NITRIC THERMAL BAUNTOVSKIY GROUPS AND THEIR MINERAL FORMATION IN CYANOBACTERIAL MATS (BAIKAL RIFT ZONE)

**Zamana L. V., Askarov S. A.**
*Institute of natural resources, ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia, E-mail: l.v.zamana@mail.ru*

ABSTRACT: The possibilities of hydrogenic (hydrothermal) and biogenic formation of pyrite, fluorite, calcite, silica, celestite, barite and native sulfur found in cyanobacterial mats of the Mogoy and Shurindin thermal springs are considered. Only pyrite can be considered hydrothermal, not dependent on bacterial processes in mats, the formation of other minerals is directly or indirectly associated with them. Biology proper refers to silica and, possibly, celestite, barite and sulfur.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-411-415

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛЫХ ВОД РОДНИКА АЖЫГ-СУГ (ЗАПАДНАЯ ТУВА)

**Копылова Ю.Г.[1], Гусева Н.В.[1], Хващевская А.А.[1], Сметанина И.В.[1], Трифонов Н.С[1, 2], Акбашева З.Р.[1], Аракчаа К.Д.[3], Оргильянов А.И.[4], Крюкова И.Г.[4], Аюнова О.Д.[5]**

[1] *ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия, e-mail: unpc_voda@mail.ru*

[2] *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Томский филиал, г. Томск, Россия,E-mail: Trifonovnik@mail.ru*

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

[4] *Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия, e-mail: irig@crust.irk.ru*

[5] *ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН», г. Кызыл, Россия, e-mail: giatran@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: Формирование химического состава солоноватых кислых углекислых сульфатных кальциево-магниевых вод определяется проявлением геохимических процессов гидролиза алюмосиликатов и окисления сульфидов в условиях хорошо развитой зоны оруденения, первичные ореолы рассеяния которого представлены As, Sb, V, Cr, Co, Cd, Ni, Ti, Zn, Mo, U. Моделирование масштабов вторичного минералообразования показало возможность образования гипса, окислов кремния, гетита и Na-монтмориллонита. Результаты минералогических исследований показывают доминирование гипса, а также наличие кварца и гетита в составе вторичных новообразований в роднике Ажыг-Суг. В условиях сульфатного кальциевого геохимического типа вод в кислых углекислых солоноватых сульфатных кальциево-магниевых водах происходит накопление сульфат-иона, Ca, Li, Be, Al, Mn, Co, Ni, Y, Zn, (La-Lu), U и отмечается слабая и очень слабая миграционная способность в этих водах Ti, V, Cr, Fe, Zr, As, Mo, Sn, Sb, I, Ta ,W, Pb, Th.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование состава подземных вод в зоне влияния рудных месторождений протекает в системе вода-горная порода-руда под воздействием ведущих процессов, прежде всего таких, как гидролиз алюмосиликатов и окисление сульфидов. Геохимические процессы окисления сульфидов наиболее важны, они ярко проявляется в условиях окислительной геохимической обстановки. Одной из характерных особенностей состава подземных вод в зоне окисления рудных месторождений являются высокие концентрации химических элементов вплоть до образования ими вторичных рудных минералов. Вместе с тем такие особенности остаются недостаточно изученными как потому, что в природных условиях редко встречаются проявления кислых сульфатных вод, связанных с хорошо развитыми зонами окисления, так и из-за недостаточных до недавнего времени возможностей аналитических методов их изучения. В этой связи интересным объектом для изучения химического состава и миграционной способности химических элементов являются природные подземные кислые сульфатные воды на Западе Тувы.

## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Родник Ажыг-Суг (в специальной литературе Ажиг-Суг [4]) расположен по левому борту р. Хемчик в приустьевой части бассейна (рисунок) и приурочен к тектоническому контакту эффузивно-осадочных нижнекембрийских отложений чингинской ($Є_1cn$) и вулканогенных нижнедевонских отложений кендейской свит ($D_1kn$). Нижнедевонские отложения кендейской свиты прорваны интрузивными образованиями торгалыкского (джойского) комплекса нижнего девона ($\gamma D_1$) на западном и восточном участках территории разгрузки подземных вод.

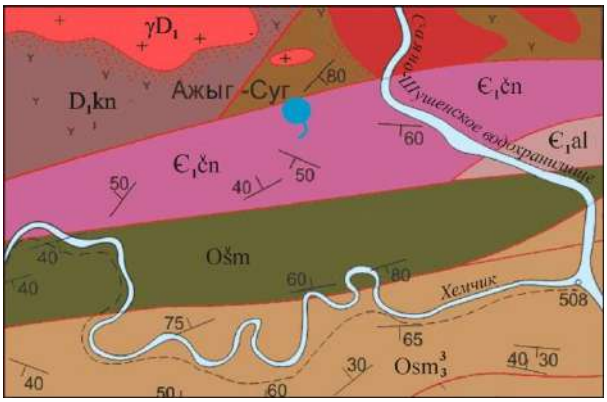



Рис. Геологическая схема местоположения родника Ажыг-Суг [4]

Небольшое проявление интрузии отмечается в тектоническом блоке в непосредственной близости от выхода родника на территории вулканогенных девонских отложений.

Разгрузка родника Ажыг-Суг наблюдается в зоне окисления сульфидов неглубокого залега-

ния и зависит от количества атмосферных осадков и скорости движения подземных вод. Температура воды в разные сезоны года меняется от 4 до 8°С. Дебит источника изменяется от 0,003 до 0,1 л/с. Вместе с этим колеблются концентрации железа в водах от 0,5 до 17 мг/л, что также определяется особенностями водного режима родника. Так, летом 2016 года концентрация железа составила 10 мг/л, а осенью того же года всего 1,05 мг/л

При исследованиях 2017 года опробованы воды в двух выходах родника Ажыг-Суг, взяты пробы водовмещающих пород и вторичных минеральных образований. Определение микрокомпонентов в горных породах, водах и вторичных минеральных образованиях выполнено Ю.Н. Буткевич на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300D. Минералогический состав водовмещающих отложений выполнен рентгенофазовым анализом методом порошковой дифракции в Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН.

Изучение особенностей распространенности химических элементов в горных породах, водах и вторичных новообразованиях выполнено на основе расчетов кларков концентрации элементов. Расчет насыщенности подземных вод минералами осуществлялся методами равновесной термодинамики [2,5] с использованием возможностей электронных таблиц MS Excel, что позволяет прогнозировать состояние равновесия вод с минералами при моделировании раздельного течения геохимических процессов по валовым концентрациям химических элементов, и программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты и сертифицированного в Госатомнадзоре [1]. Оценка миграционной способности химических элементов в кислых углекислых сульфатных водах выполнялась по коэффициенту водной миграции (Кх) А.И. Перельмана [8] и коэффициенту интенсивности осаждения (Ко), предложенного С.Л. Шварцевым.

Геохимическая подвижность любого элемента при этом определяется результирующим влиянием процессов растворения вмещающих горных пород и образования вторичных минералов [7].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Минералогический состав эффузивно-осадочных породами нижнего кембрия представлен плагиоклазами — 35 %, серпентинитом - 30 %, роговой обманкой – 15 %, гипсом – 13 %, кварцем – 7 %, а также присутствуют эпидот, сфен, хлорит, тальк, кальцит и доломит. Минералогический состав брекчиевидных вулканитов нижнего девона представлен натровым андезитом-40 %, кварцем – 32 %, гетитом (псевдоморфозы гематита или лимонита) – 18 %, а также присутствуют серицит, хлорит, водная окись железа с халцедоном.

Исследование элементного состава водовмещающих пород показало наличие первичных ореолов рассеяния, характеризующихся повышенными значениями кларков концентраций. В эффузивно-осадочных отложениях нижнего кембрия в повышенных значениях кларков концентраций (значение в скобках) находятся Sb(14), V(4), As(4), Cr(3), Co(3), Ni(3), Cu(2), Ti(2), Zn(1), Mo(1).

В брекчиевидных вулканогенных образованиях нижнего девона выделяется следующий ряд элементов с повышенными значениями кларков концентрации (значение в скобках): As (102), Sb(36), Cu(3), Fe(2), Cr(2), V(1), U(1), Ti(1). Повышенные значения кларков концентраций подтверждают рудную природу источников химических элементов в водах. Приведенные сведения по минералогическому составу водовмещающих пород показывают, что в качестве источников химических элементов выступают исключительно алюмосиликатные и сульфидные минералы, что и определяет характер взаимодействия системы вода-порода и механизм формирования химического состава вод.

Формирование химического состава вод определяется совместным проявлением основных классических геохимических процессов взаимодействия вод с алюмосиликатами (гидролиз), с сульфидами (окисление) и продуктов этих реакций с карбонатами с образованием свободной углекислоты. При взаимодействии с алюмосиликатными и сульфидными минералами в подземные воды поступает широкий круг химических элементов из водовмещающих пород.

Подземные воды являются холодными с температурой около 6°С, колебание значений которой может быть связано с изменением температуры окружающей среды. Воды кислые с pH от 3, 6 до 3,9. Окислительно-восстановительный потенциал характеризует окислительные условия геохимической среды и составляет от 310 до 430 мВ при содержании органического углерода 1,8 мг/л. В водах обнаружены высокие концентрации свободной углекислоты от 840 до 893 мг/л, поступление которой в воды связано с

воздействием продуктов окисления сульфидов на карбонатные разности пород.

Подземные вод родника Ажыг-Суг солоноватые с минерализацией от 4806 до 4841 мг/л сульфатные кальциево-магниевые с высокими содержаниями кремния (до 30 мг/л), алюминия (до 3 %-экв), фтора (до 1 %-экв). Отличительной особенностью вод этого родника является присутствие халькофильных и сидерофильных элементов в высоких концентрациях: Li, Be, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, редкоземельные элементы, сумма которых составляет до 0,4 мг/л (таблица).

Особенности миграционной способности химических элементов в кислых углекислых сульфатных водах позволяет отразить коэффициент водной миграции [8]. Наибольшей миграционной способностью и преимущественным накоплением в водах обладают сульфатион со значением коэффициента водной миграции (Кх) 196 и рений – 174, что соответствует их отнесению к ряду очень сильной интенсивности миграции (значения Кх более 100) – S, Se, Re.

Таблица. Химический состав подземных вод родника Ажыг-Суг, мг/л (июль 2017 г.)

| Компонент | Выход родника № 1 | Выход родника №2 | Компонент | Выход родника № 1 | Выход родника №2 | Компонент | Выход 1 | Выход 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T | 6,4 | 9,3 | Li | 0,25 | 0,25 | As | 0,00073 | 0,0010 |
| C орг | 1,8 | | Be | 0,013 | 0,012 | Rb | 0,0015 | 0,00099 |
| $NO_3$ | 1,35 | 0,97 | B | 0,15 | 0,21 | Sr | 0,31 | 0,34 |
| pH пол | 3,9 | 3,6 | Al | 77,37 | 85,95 | Y | 0,25 | 0,28 |
| Eh | 430 | 310 | Si | 28,67 | 30,16 | Zr | 0,000041 | 0,000019 |
| $CO_2$ | 893 | 840 | P | 0,15 | 0,10 | Ru | 0,0000045 | 0,000014 |
| $CO_3$ | <3 | <3 | Sc | 0,0074 | 0,010 | Rh | 0,0000092 | 0,0000072 |
| $HCO_3^-$ | <6 | <6 | Ti | 0,0016 | 0,0028 | Cd | 0,0041 | 0,0047 |
| $SO_4^{2-}$ | 3605,3 | 3627,4 | Cr | 0,0026 | 0,0028 | Cs | 0,00024 | 0,00014 |
| $Cl^-$ | 9,6 | 9,4 | Mn | 13,67 | 14,54 | Ba | 0,0072 | 0,0074 |
| F | 17,6 | 15,6 | Co | 0,67 | 0,72 | Сумма РЗЭ | 0,3700 | 0,3960 |
| Об.ж. | 69,5 | 70 | Ni | 1,99 | 2,24 | Hf | 0,00015 | 0,00014 |
| $Ca^{2+}$ | 400 | 410 | Cu | 0,087 | 0,11 | Re | 0,00056 | 0,00056 |
| $Mg^{2+}$ | 604 | 604 | Zn | 0,92 | 0,99 | Au | 0,0000088 | 0,000031 |
| $Na^+$ | 90,7 | 87 | Ga | 0,00037 | 0,00045 | Pb | 0,00012 | <0.0002 |
| $K^+$ | 1,7 | 1,6 | Ge | 0,00012 | 0,00018 | Th | 0,000024 | 0,000045 |
| Сумма ионов | 4806 | 4841 | Br | 0,051 | 0,070 | U | 0,0048 | 0,0058 |

К ряду сильной интенсивности миграции и способностью к накоплению в водах (значения Кх более 1) относятся Li, Be, B, F, Na, Mg, Cl, K, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Br, Y, (Eu-Lu), Cd Au U. К ряду средней интенсивности миграции и способностью к накоплению в водах (значения Кх более 0,1) относятся Al, Sc, Cu, As, Sr, I и (La-Tb). Наименьшая способность химических элементов к миграции и накоплению в водах (значения Кх менее 0,01) свойственна Si, P, K, Ga, Ge, Mo, Hf, W и, особенно, Ti, V, Cr, Fe, Ba, Rb, Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Ba, Ta, Tl, Pb, Th, в их числе элементы способные накапливаться в щелочных условиях среды с ростом минерализации вод и к осаждению в окислительных условиях среды. Влияние состава водовмещающих пород в зонах выноса элементов в первичных ореолах рассеяния проявляется в увеличении Кх – P, K, Ca, Mn, Co, Rb, Pb, U по сравнению с расчетами относительно фоновых содержаний в горных породах земной коры.

Расчеты состояния насыщенности вод минералами при учете валовых концентраций химических элементов по отдельным реакциям их образования [2, 6] показали, что они равновесны с гипсом, насыщены каолинитом, Ca-, Mg-монтмориллонитами, флюоритом и могут достигать равновесия с баритом и ангидритом. Между тем при термодинамических расчетах в программном комплексе HydroGeo равновесия вод одновременно с 49 минералами горных пород и вторичных образований с учетом ассоциаций химических элементов выявлено, что воды пересыщены (в скобках – значение параметра насыщенности) кварцем (3,1-3,2), халцедоном (2,5), близки к состоянию равновесия с гиббситом (от -0,59 до -0,21) и байеритом (от -1,1 до -0,76).

При повышении окислительно-восстановительного потенциала до 410 мВ и выше в водах достигается равновесие с гетитом (0,18), но при более низких значениях Eh в водах второго выхода обследуемого родника насыщения гетитом не происходит. Воды пересыщены каолинитом (6,1-6,7), монтмориллонитами кальция, натрия, железа, алюминия (14-16), калия (5,2-5,7), гипсом (6,6-5,7), равновесны с баритом (0,044-0,014) и не насыщены целестином и ангидритом.

Однако при расчетах насыщенности с учетом ассоциаций фтора в водах не отмечается равновесия с флюоритом, поскольку фтор в водах преимущественно находится в комплексных соединениях с алюминием [5], и его концентрации в виде простого аниона составляет всего 0,003 мг/л. Таким образом с позиции выделения и обоснования геохимических типов вод, равновесных с вторичными минералами [3] в кислых углекислых солоноватых сульфатных водах родника Ажыг-Суг отмечается доминирование сульфатного бариево-кальциевого геохимического типа и сохраняется сочетание нескольких геохимических типов вод, равновесных с окислами – кислый алюминиево-железисто-кварцевый; с глинами: с каолинитом - алюминиево-кремнистый и *с* монтмориллонитами – кремнистый (Al, Ca, Na, K, Fe). Выделенные геохимические типы являются отражением стадийного развития зоны окисления рудопроявления источника вплоть до достижения равновесия с гипсом.

Моделирование масштабов вторичного минералообразования в кислых углекислых сульфатных вод родника Ажыг-Суг показывает преобладание сульфатного бариево-кальциевого геохимического типа, сопровождающегося образованием гипса до 1800 мг/л и барита – 0,002 мг/л. Формированию сульфатного бариево-кальциевого геохимического типа предшествует достижение насыщенности вод окислами и глинами и сопровождается образованием окислов кремния (кварца - до 51 мг/л и халцедона - до 10 мг/л). Образование незначительных количеств гетита (до 0,54 мг/л) возможно в условиях окислительной среды, и его осаждения не происходит в более восстановительной среде. Среди равновесных с монтмориллонитами типов вод преобладает образование Na-монтмориллонита (до 11мг/л), а масштабы осаждения Ca-, Mg-, K-монтмориллонитов не превышают десятых долей микрограмма из литра воды.

Результаты термодинамических расчетов согласуются с данными минералогических исследований состава вторичных новообразований в роднике Ажыг-Суг и показывают доминирование гипса, а также наличие кварца и гетита. Элементный состав вторичных новообразований на 66,59 % представлен серой, на 24,69 % – кальцием и на 8,65 % – железом, а и их суммарное количество составляет 99,93 %. Наибольшие коэффициенты (кларки) концентрации (в скобках) в новообразованиях гипса выявлены для йода (26,4), серы (21,1), брома (7,2), теллура (6,9), кальция (3,2). На уровне концентраций в земной коре в новообразующихся минералах гипса присутствуют мышьяк, железо, медь и хлор.

Поскольку в новообразованиях гипса накапливаются сера, кальций, йод, бром, теллур, наблюдается снижение значений коэффициента интенсивности осаждения (Ко) этих элементов по сравнению с коэффициентом водной миграции. Увеличение значений коэффициента геохимической подвижности в сульфатном бариево-кальциевом геохимическом типе вод отмечается для ряда элементов, распространенность которых в новообразованиях гипса существенно ниже их концентраций в земной коре. Влияние процессов гипсообразования на миграционную способность химических элементов в водах можно проследить по изменению коэффициента осаждения Ко. Весьма подвижны в растворе (при значениях Ко более >100) –Li, Na, Mg, Si, V, Mn, Co, Ni, Y, Tm, Yb, Lu; подвижны (10-100) – Be, B, Al, Cl, Zn, Au, Tb, U, (La-Er); мало подвижны (1-10) – S, K, Ca, Sc, Cu, Sr, Cs, Ba ,Tl; слабо подвижны (0,1-1) – P, Cr, Ga, As, Br, Nb, Mo, Sn, Sb, I, Ta, W, Pb, Th; весьма слабо подвижны (менее 0,01) – Ti, V, Fe, Zr. Геохимическая подвижность контролируется соотношением процессов растворения первичных и образования вторичных минералов. При слабой роли вторичного минералообразования (значения Ко > Кх), увеличивается вынос элементов в воду, где они накапливаются, и увеличиваются значения коэффициента геохимической подвижности Кп. При интенсивном осаждении элементов во вторичной фазе происходит уменьшение значений Ко < Кх и коэффициент геохимической подвижности Кп приближается к значениям Кх [7].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сульфатном бариево-кальциевом геохимическом типе вод отмечается снижение значений

коэффициента интенсивности осаждения и снижение интенсивности накопления в водах йода, серы, брома, теллура, кальция. Увеличение значений коэффициента интенсивности осаждения по сравнению с коэффициентами водной миграции большинства химических элементов определяется отсутствием их накопления в новообразованиях гипса, что благоприятствует их накоплению в водах и повышению их геохимической подвижности. В сульфатном бариево-кальциевом геохимическом типе кислых сульфатных вод родника Ажыг-Суг по сравнению со значениям коэффициентов водной миграции наблюдается увеличение значений коэффициентов геохимической подвижности элементов. При этом повышается уровень их рядов миграции до очень сильной у Li, Be, B, Al, Na, Mg, Si, Mn, Co, Ni, Y, Cl, Zn, Au , U, (La-Lu) и снижается до средней у сульфат-иона. Принадлежность Ti, V, Fe, Zr и ряда других химических элементов остается близкой к рядам миграции в кислородных водах зоны гипергенеза А.И. Перельмана [8].

*Авторы выражают глубокую благодарность кандидату геолого-минералогических наук доценту А.Н. Никитенкову за помощь в освоении и использовании программного комплекса HydroGeo и сотруднику Института земной коры СО РАН В.Б. Савельевой за помощь в проведении минералогических исследований.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00452.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 348-365.

2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

3. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода: В 5 т. – Т. 2: Система вода – порода в условиях зоны гипергенеза / Шварцев С.Л. и др.; отв. ред. тома Б.Н. Рыженко; ИНГГ СО РАН [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.

4. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1 : 1 000 000 (третье поколение). Сер. Алтае-Саянская. Л. М–46–Кызыл: Объясн. зап. – СПб.: Карт. фабрика ВСЕГЕИ, 2008. – 349 с. + 8 л. вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП «ВСЕГЕИ», ФГУГП «Красноярскгеолсъемка»).

5. Замана Л.В., Букаты М.Б. Формы миграции фтора в кислых дренажных водах вольфрамовых месторождений восточного Забайкалья // Докл. АН. – 2004. – Т. 396. – № 2. – С. 235-238.

6. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. – М.: Наука, 1982.

7. Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л. Гидрогеохимия: Учеб. для вузов. – М.: Недра, 1993. – 384 с.

8. Перельман А.И. Геохимия (изд. 2 перер. и дополн.). – М.: Наука, 1989. – 527 с.

## THE GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ACID WATERS OF THE WELLSPRING AZHYG-SUG (WESTERN TUVA)

**Kopylova Yu.G. [1], Guseva N.V. [1], Khvacshevskaya A.A. [1], Smetanina I.V. [1], Triphonov N.S. [1, 2], Akbasheva Z.R. [1], Orgilyanov A.I.[4], Kryukova I.G.[4], Ayunova O.D.[5]**

*[1] National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, e-mail: unpc_voda@mail.ru*

*[2] Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Trifonovnik@mail.ru*

*[3]Scientific Research Institute of Medical Social Problems and Management of the Republic of Tuva, Russia, Kyzyl, chodura@yan_dex.ru*

*[4]Earth crust Institute SB RAS, Irkutsk, Russia, e-mail: irig@crust.irk.ru*

*[5]Tuvan Institute for integrated development of natural resources SB RAS, Kyzyl, Russia, e-mail: giatran@yandex.ru*

ABSTRACT: The formation of the chemical composition of the acidic carbon dioxide brackish sulphate calcium-magnesium waters is determined by the manifestation of geochemical processes of aluminosilicates hydrolysis and oxidation of sulphides under conditions of well-developed zones of mineralization, primary halos of scattering which is represented As, Sb, V, Cr, Co, Cd, Ni, Ti, Zn, Mo, U. Modelling of the extent of secondary mineral formation showed the possibility of formation of gypsum, silicon oxide, goethite, and Na-montmorillonite. The results of mineralogical studies show the dominance of gypsum, as well as the presence of quartz and goethite in the composition of secondary tumors in the spring of Azhyg-Sug. In the conditions of sulfate calcium geochemical type of waters in acidic carbon dioxide brackish sulfate calcium-magnesium waters there is accumulation of sulfate ion, Ca, Li, Be, Al, Mn, Co, Ni, Y, Zn, (La-Lu), U and there is a weak and very weak migration capacity in these waters Ti, V, Cr, Fe, Zr, As, Mo, Sn, Sb, I, Ta, W, Pb.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-416-420

# ГЕНЕЗИС $CO_2$, $CH_4$, $N_2$ В ГАЗАХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ПРИЭЛЬБРУСЬЯ И КМВ (СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)

**Лаврушин В.Ю.[1], Айдаркожина А.[1], Потапов Е.Г.[2]**

[1]*Федеральное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Пятигорский государственный научно-исследовательский институт курортологии Федерального медико-биологического агентства», Пятигорск, Россия, E-mail: gidholod@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: С целью изучения генезиса компонентного состава газов определены значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{15}N$ в газах ($CO_2$, $CH_4$ и $N_2$) углекислых вод Северного Кавказа (источники Приэльбрусья и КМВ). Показано, что в газах минеральных вод часто присутствует азот неатмосферного происхождения, характеризующийся значениями $\delta^{15}N$ до +5.6 ‰. Он генетически связан с продуктами термического разложения органического вещества осадочного происхождения. Мантийный азот предположительно обнаруживается только в газах источников, располагающихся в непосредственной близости от вулкана Эльбрус. Рассмотрен генезис «термогенного» метана ($\delta^{13}C$ до -17.2 ‰) в газах Приэльбрусья. Показано, что он не является продуктом гидротермального абиогенного синтеза метана, а образуется при разложении органического вещества в зонах магматогенных термических аномалий.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционно считается [3], что углекислые воды Большого Кавказа генетически связаны с магматическими проявлениями плиоцен-четвертичного возраста. К ним, в частности, относятся вулкан Эльбрус (последнее извержение было I-II вв. н.э.) и лакколиты (~9 млн. лет) района Кавказских Минеральных Вод (далее КМВ). Генетическая связь углекислых вод с магматической активностью подчеркивается результатами изучения изотопного состава гелия ($^3He/^4He$), которые фиксируют примесь мантийного гелия во всех углекислых газопроявлениях Приэльбрусья и КМВ ($^3He/^4He$ = 40…800 ($\times10^{-8}$)) [1, 2, 6]. Однако это вовсе не означает, что все остальные газы углекислых вод ($CO_2$, $CH_4$, $N_2$) также имеют мантийное происхождение. Дискуссионность проблемы усугубляется еще и тем, что на склоне вулкана Эльбрус, сформировавшимся на кристаллическом субстрате палеозойского возраста, в отдельных углекислых источниках отмечаются высокие концентрации метана (до 12.7 %) с высокими значениями $\delta^{13}C$ (до -17.2 ‰) [1]. Поэтому исследование газов Северного Кавказа затрагивает также одну из фундаментальных проблем наук о Земле – проблему участия мантийных дериватов в формировании скоплений метана в земной коре. Надо также заметить, что изотопный состав азота и, соответственно, его генезис в газах Северного Кавказа до сих пор не исследовался.

В этой связи с целью выяснения роли коровых и мантийных источников вещества в составе газов минеральных вод Приэльбрусья и КМВ проводилось исследование $\delta^{13}C$ в $CO_2$ и $CH_4$ и $\delta^{15}N$ в $N_2$.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы положены материалы полевого опробования (проведено в 2016 г.) 28 углекислых минеральных источников Приэльбрусья и 22 скважин КМВ. Последние вскрывают пластовые углекислые воды в отложениях мезозойского возраста. Из этих водопроявлений были отобраны пробы свободно выделяющихся газов, в которых в ГИН РАН (г. Москва) определялся их химический и изотопный состав углерода в $CO_2$ и $CH_4$. Кроме того, в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) были выполнены определения изотопного состава азота ($\delta^{15}N$) в составе газов. В работе также использованы ранее опубликованные данные по геохимии газов Приэльбрусья [2, 7]. В результате были охарактеризованы как углекислые источники, располагающиеся вокруг вулкана Эльбрус в пределах Главного хребта Большого Кавказа, так и пластовые углекислые воды Северного Предкавказья, ассоциирующиеся с лакколитами КМВ.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*В газовой фазе* исследуемых вод преобладает углекислота, доля которой часто достигает 90-99 % об. В редких случаях ее содержание снижается до 40-50 %.

Помимо углекислоты, в газах присутствуют азот (до 32 % об.) и метан (до 10-43 %). Высокие концентрации последнего встречаются не только в пластовых водах Предкавказья (район КМВ), циркулирующих в толщах осадочных пород, но и в газах источников, расположенных в зоне Главного хребта, где широко распространены кри-

сталлические породы (граниты и кристаллические сланцы) палеозойского возраста (рис. 1).

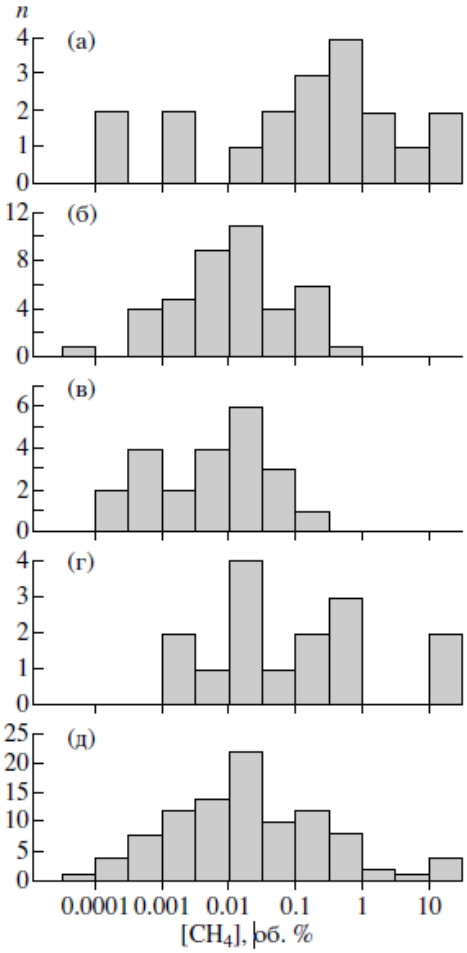



Рис. 1. Распределение концентраций метана в углекислых газах Приэльбрусья. А – зона Главного хребта; Б – зона Передового хребта; В – плато Бечасын; Г – район КМВ; Д – общая совокупность данных

В газах также в примесных концентрациях присутствуют аргон, гелий, водород и иногда кислород. Концентрации $CH_4$, $N_2$, Ar и He положительно коррелируют между собой, что теоретически указывает на общее разбавление смеси этих газов углекислотой.

*Исследование изотопного состава углекислоты* показало, что значения $\delta^{13}C$ в $CO_2$ источников, располагающихся вблизи вулкана Эльбрус меняются в диапазоне от -8.3 до -3.0 ‰. При переходе к предгорным районам (КМВ) диапазон значений $\delta^{13}C$ расширяется до -16.7 … -2.3 ‰.

Определение *изотопного состава углерода в $CH_4$* показало, что значение $\delta^{13}C$ в исследуемых газах меняется от -61.7 до -17.2 ‰. Наиболее высокие значения $\delta^{13}C$ (-32.0… -17.2 ‰) чаще встречаются в газах Приэльбрусья, но такой метан также иногда отмечается и в отдельных образцах скважинных газов КМВ, характеризующихся низкой концентрацией $CH_4$ (0.3-0.5 %). Самые низкие значения $\delta^{13}C$ ($CH_4$) (-61.7…-59.6 ‰) характерны для газов верхнемелового водоносного комплекса КМВ, из которого добываются воды Ессентуки 4 и 17.

*Значение $\delta^{15}N$ в азоте* меняется в диапазоне от -3.9 до +5.6 ‰. Самой низкой величиной $\delta^{15}N$ характеризуется азот из скв. 3 сан. Грушевая роща (г. Нальчик), вскрывающей отложения майкопского возраста.

Значения $\delta^{15}N$ около 0 ‰ – типичны для газов минеральных источников Приэльбрусья. Положительными значениями $\delta^{15}N$ характеризуются скважинные газы КМВ и Приэльбрусья (скв. в г. Тырныауз).

Отмечается положительная функциональная связь значений $\delta^{15}N$ с концентрацией азота и метана (рис. 2 и 3), а также обратная – с $\delta^{13}C(CO_2)$ (рис. 4).

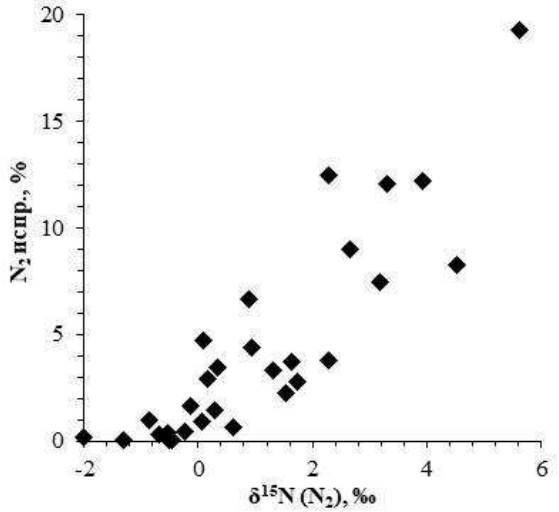



Рис. 2. Взаимоотношение концентраций азота ($N_{2испр.}$ – за вычетом атмосферного воздуха) и значений $\delta^{15}N$ в азоте в газах углекислых вод Приэль-брусья и КМВ

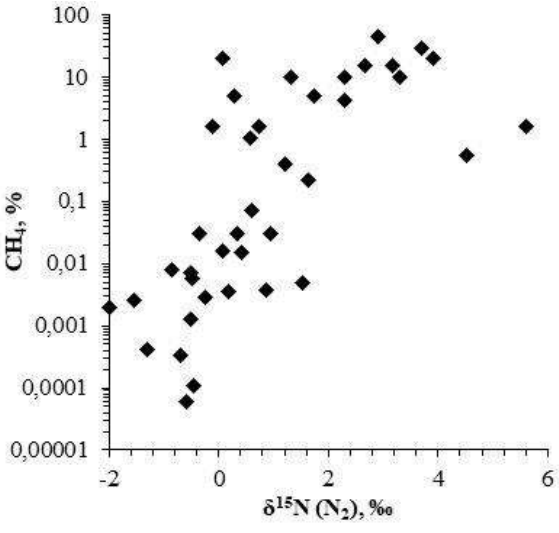



Рис. 3. Взаимоотношение концентраций метана и значений $\delta^{15}N$ в азоте в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ

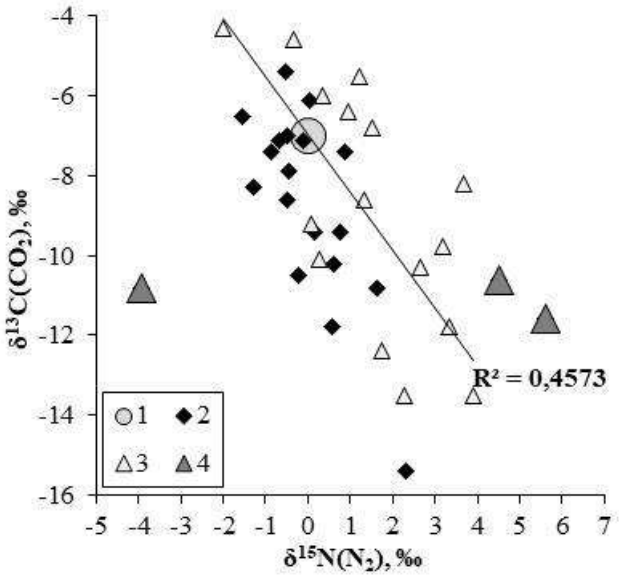



Рис. 4. Соотношение значений $\delta^{15}N(N_2)$ и $\delta^{13}C(CO_2)$ в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ. Условные обозначения: 1 – атмосферный воздух; 2 – естественные источники Приэльбрусья; 3 – скважины КМВ; 4 – скважины Приэльбрусья; линией показан статистически-значимый тренд для сква-жинных газов КМВ

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные материалы дают возможность рассмотреть вопросы генезиса газов минеральных вод Северного Кавказа. Маркером мантийной составляющей в исследуемых газах является изотопный состав гелия, который однозначно показывает присутствие в них мантийных дериватов [2, 7]. Больше всего их в газах минеральных источников, локализующихся вокруг вулкана Эльбрус. Помимо высоких изотопно-гелиевых отношений это подчеркивается и изотопными характеристиками углерода $CO_2$, которые идентичны значениям, приписываемым мантийной углекислоте ($\delta^{13}C$ = от -8 до -3 ‰) [6]. В предгорьях Большого Кавказа – в районе КМВ, на фоне снижения значений $^3He/^4He$ до 40…100 ($\times 10^{-8}$) разброс значений $\delta^{13}C$ $CO_2$ заметно возрастает и часто выходит за диапазон изотопных характеристик мантийной углекислоты. Это отражает участие в формировании $CO_2$ как продуктов окисления органического вещества ($\delta^{13}C << -8$ ‰), так и «метаморфогенной» $CO_2$, образующейся при термическом разложении карбонатов осадочного происхождения ($\delta^{13}C$ ($CaCO_3$) = 0±2 ‰). Также определенный вклад в увеличение значений $\delta^{13}C$ могут вносить процессы взаимодействия углекислых вод с массивами карбонатных пород.

Определения изотопного состава азота показали, что во многих пробах газа присутствует азот неатмогенного происхождения. Причем его тем больше – чем выше общая концентрация азота в газах (рис. 2). Т.е. количество неатмогенного азота может многократно превышать его атмогенную составляющую и его появление в газах, собственно, часто и обеспечивает рост общей концентрации $N_2$. Этот азот характеризуется положительными значениями $\delta^{15}N$ (до +5.6 ‰). Более высокие значения $\delta^{15}N$ (> +2 ‰) встречаются исключительно в скважинных газах, что в сравнении с естественными водопроявлениями объясняется меньшей степенью их контаминации атмосферным воздухом. Считается [5, 6], что азот со значениями $\delta^{15}N > 0$ ‰ имеет исключительно коровое происхождение. Он образуется при разложении органического вещества осадочного генезиса. Генетическая связь такого азота с продуктами преобразования органического вещества подчёркивается зависимостями значений $\delta^{15}N$ от концентраций метана и значений $\delta^{13}C$ в $CO_2$ (рис. 3 и 4). На этих рисунках видно, что рост значений $\delta^{15}N$ совпадает с увеличением концентрации метана и доли в составе $CO_2$ изотопно-легкой - биогенной углекислоты.

В свете этих данных, по-другому можно интерпретировать и прямые зависимости концентраций He, $CH_4$ и $N_2$, наблюдаемые в исследуемых газах. Очевидно, они могут объясняться не только разбавлением газов-примесей углекислотой, как считалось ранее [2], но и отражать парагенетические взаимосвязи концентраций метана, гелия и азота. Концентрации этих газов будут тем выше, чем дольше вода будет находиться в пласте, и чем лучше гидрогеологическая система изолирована от поступления современных инфильтрационных вод. Такие условия будут способствовать одновременному накоплению в пластовых водах радиогенного гелия, метана и биогенного азота, которые будут разбавлять основной компонент газовой фазы – углекислоту.

Мантийный азот ($\delta^{15}N$ = -5±2‰ [5, 6]) в газах нигде однозначно не идентифицируется. Его присутствие можно предполагать только в газах некоторых углекислых источников, располагающихся в непосредственной близости от вулкана Эльбрус. В их газах пониженные значения $\delta^{15}N$ (-1.5…-0.9 ‰) сочетаются с наиболее высокими величинами $^3He/^4He$ (300…630 ($\times 10^{-8}$)).

Исследование изотопного состава азота также дает дополнительную информацию о генезисе высоких концентраций метана в углекислых источниках Главного хребта Большого

Кавказа (рис. 1). Часть их располагается в непосредственной близости от вулкана Эльбрус или вблизи Эльджуртинского гранитного массива плиоценового возраста (скважины в районе г.Тырныауз). Метан в таких источниках характеризуется аномально высокими значениями $\delta^{13}C$ от -35.0…-17.2 ‰. На первый взгляд такое положение источников дает основание связать генезис $CH_4$ с абиогенным синтезом в гидротермальных системах, ассоциирующихся с магматическими камерами молодых вулканов.

Однако оказалось, что газы с таким метаном характеризуются вовсе не мантийными значениями $\delta^{15}N$ - от 0 до +4.5 ‰. Это указывает на генетическую связь изотопно-тяжелого метана с продуктами разложения органического вещества. Роль магматической активности в данном случае сводится к формированию термической аномалии, в зоне влияния которой и происходит разложение органического вещества.

Исследование изотопного состава азота в $N_2$ и углерода в $CH_4$ в газах Приэльбрусья затрагивает также проблему источника этих газов в водовмещающих породах палеозойского возраста. В пределах Главного и Передового хребтов Большого Кавказа они представлены преимущественно гранитами, а иногда – метаморфизованными разностями осадочных пород: сланцами, яшмами, мраморированными известняками, и т.п. Поскольку эти породы прошли высокие стадии ката- и метагенеза, то они вряд ли могут являться источниками метана и азота в газах углекислых вод. Вместе с тем рассматриваемые выше взаимоотношения изотопных характеристик азота с другими геохимическими характеристиками газов (рис. 2, 3 и 4) не выявляют принципиальных различий между газами углекислых вод мезозойских комплексов КМВ и палеозойских – Приэльбрусья. Это дает основание предполагать, что источником метана и азота в газах палеозойских водовмещающих комплексов Приэльбрусья могут являться мезозойские (юрско-меловые) отложения. Они могут являться источником растворенных органических соединений и газов ($CH_4$ и $N_2$), которые привносятся в трещинно-жильные водоносные комплексы палеозоя потоком инфильтрационных вод.

Также обращает внимание тот факт, что появление микробиального метана с пониженными значениями $\delta^{13}C$ (~ -60 ‰) отмечено только в газах верхнемелового комплекса района КМВ. Во всех других горизонтах этого района – наблюдаются более высокие значения $\delta^{13}C$ в $CH_4$, указывающие на термодиссоционный генезис этого газа. Такая особенность верхнемеловых вод КМВ может быть связана с двумя основными факторами – невысокими пластовыми температурами (<60°C) и циркуляцией в этом горизонте бессульфатных минеральных вод ($HCO_3$-Cl-Na-типа). Последний фактор играет важное значение, поскольку микробиальные процессы сульфат-редукции и метаногенерации конкурируют между собой. Поэтому биогенная метаногенерация активизируется только после завершения процесса сульфат-редукции – после полного восстановления сульфат-иона. Благоприятное сочетание этих факторов обеспечивает активизацию микробиальной активности метан-генерирующих бактерий только в известняках позднемелового возраста. Во всех остальных водоносных комплексах КМВ отмечаются или более высокие пластовые температуры, обеспечивающие термическую деструкцию органического вещества, или высокие концентрации сульфат-иона, препятствующие микробиальной метаногенерации.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование геохимических характеристик газов углекислых вод Северного Кавказа (Приэльбрусья и КМВ) позволяет сделать следующие выводы:

1. В углекислых газах, выходящих вблизи конуса вулкана Эльбрус, присутствует значительная примесь магматогенных компонентов: гелия и углекислоты. Азот, присутствующий в этих газах, также может содержать в своем составе примесь мантийного азота. К северу от Эльбруса в районе КМВ изотопные характеристики газов заметно меняются за счет увеличения вклада радиогенного гелия, а также биогенной и метаморфогенной углекислоты.

2. Определения изотопного состава азота в газах минеральных вод показали, что в газах часто присутствует значительная доля неатмогенного $N_2$ с высокими значениями $\delta^{15}N$ (до +5.6 ‰). Его источником являются продукты термического разложения органического вещества, образующиеся в литогенезе осадочных пород или в зонах магматогенных термических аномалий.

3. Показано, что «термогенный» метан, встречающийся в газах углекислых источников Приэльбрусья, как и азотная составляющая этих газов, генетически связан с продуктами разложения органического вещества, в зонах

термической аномалий, связанной с вулканической камерой вулкана Эльбрус.

*Благодарности: исследования изотопного состава азота выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-05-00486), исследования изотопных характеристик углерода метана и углекислоты – при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 18-17-00245).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костенко О.Е., Лаврушин В.Ю. Первые определения $\delta^{13}C$ в метане углекислых источников Приэльбрусья // ДАН, 2005. – Т. 404. №1. – С. 100-104.

2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Тр. ГИН РАН вып. 599. Отв. Ред. Б.Г. Поляк – М.: ГЕОС, 2012. – 348 С.

3. Матвеева Э.С., Толстихин И.Н., Якуцени В.П. Изотопно-гелиевый критерий происхождения газов и выявления зон неотектогенеза (на примере Кавказа) // Геохимия. 1978, № 3. – С. 307-317.

4. Овчинников А.М. Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа // Тр. МГРИ, том XXIII / Под ред. В.В. Белоусова, Е.Е. Захарова. – М., Л.: Изд-во Мингео СССР, 1948. – С. 139-150.

5. Cartigny P. and Marty B. Nitrogen Isotopes and Mantle Geodynamics: The Emergence of Life and the Atmosphere–Crust–Mantle Connection // Elements, 2013. – Vol. 9. – P. 359-366.

6. Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // Chemical geology, 1986. – V. 57. № 1. – P. 41-62.

7. Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L. Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Norten Caucasus // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. – V. 64. № 11. – P. 1925-1944.

## GENESIS OF $CO_2$, $CH_4$, $N_2$ IN GASES OF CARBONIC WATERS OF ELBRUS REGION AND KMV (NORTHERN CAUCASUS)

**Lavrushin V. Yu.[1], Aydarkozhina A.[1], Potapov E.G.[2]**

*[1]Federal State Budgetary Institute of Science Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

*[2]Federal State Budgetary Institution "Pyatigorsk State Scientific Research Institute of Balneology of the Federal Medical Bio-logical Agency", Pyatigorsk, Russia, E-mail: gidholod@mail.ru*

ABSTRACT: The values of $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ in gases ($CO_2$, $CH_4$ and $N_2$) of mineral waters of the North Caucasus are determined. It is shown that nitrogen is often of non-atmospheric origin. It is characterized by the values of $\delta^{15}N$ to +5.6 ‰. It is genetically associated with products of thermal decomposition of organic matter of sedimentary origin. Mantle nitrogen is presumably found only in the gases of sources located in the immediate vicinity of the Elbrus volcano. The genesis of "thermogenic" methane ($\delta^{13}C$ to -17.2 ‰) in the gases of the Elbrus region is considered. It is shown that it is not a product of hydrothermal abiogenic methane synthesis, but is formed during the decomposition of organic matter in zones of magmatic thermal anomalies.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-421-424

# УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ РАЙОНА КУЛЬДУРСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Потурай В.А.**
*Институт комплексного анализа региональных проблем, ИКАРП ДВО РАН, Биробиджан, Россия,*
*E-mail: poturay85@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе представлены результаты исследования состава и молекулярно-массового распределения предельных углеводородов в подземных (горячих и холодных) и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения. Хроматомасс-спектрометрическим методом установлены алканы состава $C_9$–$C_{35}$. При рассмотрении профилей распределения углеводородов установлено, что алканы в исследуемых водах имеют как биогенное происхождение, так и абиогенное и техногенное. В наиболее высокотемпературных водах алканы образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков. В теплых и холодных водах углеводороды имеют как бактериальное, так и растительное происхождение. Часть алканов в р. Кульдур, по-видимому, техногенного генезиса.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Органическое вещество (ОВ) в гидротермальных системах может быть как биогенным (т.е. образовываться в результате жизнедеятельности и деструкции микроорганизмов или поступать из водовмещающих пород и холодных инфильтрационных вод, которые питают гидротермальную систему), так и абиогенным (в результате термодиссоциации из органических остатков в том числе и биогенного происхождения или из неорганических компонентов путем химического синтеза). Отделить эти два типа органического вещества крайне сложно, поскольку нет точных критериев определения происхождения органических соединений. Однако по некоторым характерным признакам и молекулярному составу можно отличить органические компоненты, образовавшиеся в результате химических реакций, без участия биохимических процессов, происходящих в живых организмах. Для этих целей наиболее оптимально подходит группа предельных насыщенных углеводородов (алканов). Среди ОВ углеводороды (УВ) представляют собой единственную группу биогенных соединений, которая сохраняется в течение длительного геологического времени. При этом н-алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т.к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов ОВ из различных источников растительного и животного происхождения [1], что позволяет достаточно уверенно определить исходный тип ОВ, который в данном случае будет биогенным. Кроме этого, образование УВ может быть связанно с процессами термодиссоциации (в т.ч. и биогенных органических остатков, экстрагируемых из водовмещающих пород) и результатом поликонденсационных реакции при восстановлении оксидов углерода водородом. И в том и в другом случае алканы можно считать абиогенно образованными, т.е. синтезированными вне живых организмов.

В пределах континентальной части Дальнего Востока выходят многочисленные термопроявления. Одно из наиболее мощных геотермальных месторождений – Кульдурское. Ранее нами уже проводились исследования ОВ и УВ в термальных водах континентальной части ДВ [2, 4, 5]. В частности, установлено, что алканы в термальных водах Приамурья образовались в результате химического ре-синтеза органических растительных остатков [6]. Однако в ходе исследований Кульдурских термальных вод молекулярно-массовое распределение УВ рассматривалось только в горячей воде из одной скважины (1-87). Целью настоящего исследования является оценить молекулярно-массовое распределение УВ в термальной воде из пяти скважин Кульдурского поля, в холодных подземных и поверхностных водах Кульдурского района.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Кульдурское месторождение термальных вод располагается в континентальной части юга Дальнего Востока, в районе поселка Кульдур Еврейской автономной области, в центральной части Пионерского гранитного массива. Термы приурочены к зоне Меридионального разлома на участке пересечения с оперяющим его нарушением северо-восточного направления. Вмещающими породами являются палеозойские граниты и гранодиориты [3]. Термальная площадка месторождения располагается в правобережной части долины р. Кульдур (левого притока р. Биры.

Воды Кульдурского термального поля щелочные фторидно-хлоридно-кремниево-гидрокарбонатные натриевые, слабоминерализован-

ные. Температура воды достигает 73ºС. Имеющиеся данные замеров температур выхода термальной воды в скважинах позволяют наметить температурную зональность месторождения. Наиболее высокотемпературные воды (71-73ºС) вскрываются скважинами 1-87 и 2-87 и представляют центральную зону месторождения. Скважины 3-87 и 3 промежуточной зоны на поверхности располагаются на удалении от центральных скважин всего в 20–30 м, но температура воды здесь уже существенно ниже (55-60ºС). На флангах скважины (№ 5 и другие) вскрывают только теплые или холодные воды.

Пробы термальной воды были отобраны непосредственно из самих скважин. Отбор производился из скважин № 1-87, 3-87, 3, 5 и 4-51 (водоем возле скважины), которые вскрывают термальные воды Кульдурского месторождения. Кроме этого, были опробованы скважины № 10-1 и 10-4, вскрывающие холодные подземные воды Кульдурского района и р. Кульдур. Анализ проводился методом капиллярной газовой хроматомасс-спектрометрии в лаборатории Хабаровского краевого центра экологического мониторинг и прогнозирования ЧС и в лаборатории ИКАРП ДВО РАН. Методика анализа подробно описана в работе [6].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В термальных и холодных водах Кульдурского района алканы являются характерными компонентами, которые найдены во всех без исключения исследуемых водах в значительных относительных концентрациях (от 10 до 20 % от состава ОВ). Следует отметить, что для термальных вод (как термы континентальной части ДВ, так и полуострова Камчатка) характерны именно алканы и ароматические углеводороды. В холодных водах состав ОВ, как правило, другой. Здесь на первое место выходят явно биогенные компоненты – терпены, стероиды, карбоновые кислоты и их эфиры.

В качестве маркеров генезиса УВ используются различные критерии распределения парафинов в объекте. $\sum C_{10}–C_{14}$ – эти гомологи не являются широко распространенными в живых организмах, хотя и присутствуют в некоторых видах микроорганизмов (в основном нечетные гомологи $C_9$, $C_{11}$, $C_{13}$). $\sum C_{15}$, $C_{17}$, $C_{19}$ – соединения, типичные для гидробионтов (планктонногенные липиды, липиды гидробионтов).

$\sum C_{20}–C_{24}$ – бактериальная продукция, сюда также относят и характерный бактериальный гомолог н-$C_{16}$. Углеводород н-$C_{25}$ является типичным для цианобактерий и при ярко выраженном пике свидетельствует о цианобактериальном происхождении. Индексы нечетности OEP, показывающие преобладание нечетных УВ над ближайшими четными в низкомолекулярной области и индекс CPI – рассчитываемый как отношение суммы нечетных алканов к сумме четных в высокомолекулярной области, могут говорить о преобладающем источнике ОВ [1, 7]. Индексы OEP менее и более единицы говорят о доминирующем биогенном источнике ОВ, индекс CPI более единицы свидетельствует о значительном вкладе высших растений в происхождении УВ. Для таких растений характерны гомологи $C_{25}$, $C_{27}$, $C_{29}$, $C_{31}$. Индексы нечетности близкие к единице, т.е. примерно равное содержание четных и нечетных УВ, может свидетельствовать о глубокой преобразованности ОВ (в частности, в результате процессов термодиссоциации).

В исследуемых водах найдены алканы состава $C_9–C_{35}$, причем самые высокомолекулярные гомологи $C_{33}–C_{35}$ установлены только в наиболее высокотемпературной воде из скважины № 1-87. Здесь наблюдается преобладание высокомолекулярных алканов (табл.). Низкомолекулярные гомологи занимают небольшую долю. При этом при таком значительном преобладании высокомолекулярных гомологов в воде из скважины 1-87, индексы нечетности близки, либо равны единице. Это говорит о том, что алканы здесь образовались в результате химического ре-синтеза органических остатков, имевших первичное биогенное происхождение (преимущественно растительное, учитывая присутствия почти только высокомолекулярных гомологов). Сходный механизм образования установлен нами и в Анненских термальных водах [6].

В термальной воде из промежуточной зоны (пробы 2 и 3) наблюдается увеличение доли фитопланктонных и бактериальных гомологов. Индекс нечетности $OEP_{23}$ ниже единицы, что говорит о биогенном (бактериальном) происхождения этой части алканов здесь. Индексы $OEP_{27, 29}$ выше единицы, что говорит о растительном происхождении высокомолекулярных алканов. Обращает на себя внимание увеличение доли гомологов состава $C_{10}–C_{14}$, причем увеличение идет в сторону от наиболее высокомолекулярных вод (проба 1 – 73ºС) к наименее горячим, но еще термальным водам (проба 5 – 25ºС). Причем наблюдается преобладание четных гомологов над нечетными. Как уже отмечалось, эта группа гомологов нехарактерна для живых организмов Бактерий продуцируют

низкомолекулярные гомологи, но в основном только нечетные. Здесь же преобладают четные алканы. По-видимому, здесь обитают специфичные термофилы, которые продуцируют как раз четные гомологи, причем эти микроорганизмы живут в преимущественно теплой воде, о чем свидетельствует увеличение алканов $C_{10}$–$C_{14}$ в теплой воде из скважина № 5. В этой скважине наблюдается значительное преобладание низкомолекулярных гомологов над высокомолекулярными, что также говорит в пользу бактериального происхождения алканов.

Таблица. Молекулярно-массовое распределение предельных углеводородов в подземных и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения

| Критерии распределения | Термальные* | | | | | Холодные подземные** | | р. Кульдур |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| $C_{max}$ | $C_{10}$, $C_{27}$ | $C_{11}$, $C_{29}$ | $C_{12}$, $C_{29}$ | $C_{11}$, $C_{25}$ | $C_{11}$, $C_{26}$ | $C_{16}$, $C_{25}$ | $C_{16,21}$, $C_{25}$ | $C_{11}$, $C_{29}$ |
| ∑ н-$C_{10}$–$C_{14}$, % | 6.3 | 28.6 | 29.6 | 41.7 | 59.1 | 12.9 | 5.4 | 44.7 |
| нч/ч $C_{10}$–$C_{14}$ | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.8 |
| ∑ н-$C_{15}$, $C_{17}$, $C_{19}$, % фитопланктон, водоросли | 2.3 | 8.3 | 11.6 | 16.2 | 18.4 | 21.2 | 7.3 | 13.8 |
| ∑ н-$C_{16}$, $C_{20}$–$C_{24}$, % бактерии | 17.4 | 17.5 | 20.8 | 21.1 | 14.5 | 31.3 | 39.2 | 10.5 |
| ∑ н-$C_{21}$, $C_{23}$, $C_{25}$ % водоросли | 14.4 | 10.4 | 9 | 12.23 | 3.4 | 13.04 | 30.6 | 6.8 |
| н/в | 0.2 | 1.1 | 1.3 | 2.6 | 10 | 2.3 | 0.7 | 2.3 |
| нч/ч | 1 | 1.1 | 0.7 | 1.1 | 1 | 1.2 | 1.3 | 1.2 |

Примечание: * 1 – скважина 1-87; 2 – скважина 3-87; 3 – скважина 3; 4 – термальный водоем возле скважины 4-51; 5 – скважина 5; ** 6 – скважина 10-1; 7 – скважина 10-4. н/в - отношение низкомолекулярных алканов (до н-$C_{22}$) к высокомолекулярным гомологам (от н-$C_{23}$); нч/ч – отношение нечетных парафинов к четным во всей фракции. «–» – критерий не рассчитан из-за отсутствия гомологов в пробе.

В холодных подземных водах (пробы 6 и 7) наблюдается преобладание среднемолекулярных гомологов (до 40 %), которые синтезируют преимущественно бактерии. Причем индексы $OEP_{15,17}$ ниже единицы, что, по-видимому, говорит о преобладании бактерий, которые синтезируют среднемолекулярные четные гомологи. В р. Кульдур наблюдается доминирование короткоцепочечных УВ состава $C_{10}$–$C_{14}$ (до 45 %). Наличие здесь группы термофилов, характерных для скважин из промежуточной и фланговой зоны Кульдурского термального поля, представляется маловероятным, поскольку река горная, холодная. По-видимому, это связано с локальным загрязнением р. Кульдур, возможно, горюче-смазочными материалами. О загрязнении говорит и наличие изобутиратов в р. Кульдур в составе ОВ, которые не синтезируются живыми организмами. Высокомолекулярные УВ здесь имеют растительное происхождение, на что указывают индексы нечетности $OEP_{29}$ и CPI, значение которых выше единицы.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в термальных, холодных подземных и поверхностных водах Кульдурского района установлены предельные УВ состава $C_9$–$C_{35}$. В водах, имеющих разную температуру, наблюдаются различные механизмы образования алканов. В наиболее высокотемпературной воде из центральной зоны алканы образовались за счет химического ре-синтеза органических остатков растительного происхождения. В термальной воде из промежуточной и фланговой зон низкомолекулярные алканы образовались, вероятно, в результате бактериальной деятельности, а высокомолекулярные гомологи имеют растительное происхождение. В холодных подземных водах генезис алканов связан с бактериями, которые продуцируют, в основном, гомологи в средней молекулярной области, в отличие от термальной воды, где преобладают короткоцепочечные гомологи. В р. Кульдур высокомолекулярные УВ имеют растительный генезис, а короткоцепочечные гомологи, по-видимому, поступили в результате загрязнения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаретова Л.А. Углеводороды в лагунном эстуарии татарского пролива // Известия ТИНРО. 2013. – Т. 172. – С. 196-207.

2. Компаниченко В.Н., Потурай В.А. Вариации состава органического вещества в водах Кульдурского геотер-

мального месторождения // Тихоокеанская геология. 2015. – Т. 34. № 4. – С. 96-107.

3. Кулаков В.В. Геолого-структурные и геотермальные условия формирования термальных подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. 2014. – Т. 33. № 5. – С. 66-79.

4. Потурай В.А. Органическое вещество в подземных и поверхностных водах района Анненского геотермального месторождения (Дальний Восток) // Геохимия. 2017. № 4. – С. 372-380.

5. Потурай В.А. Органическое вещество в термальных и поверхностных водах района Тумнинского месторождения термальных вод, Дальний Восток России // Известия ТПУ. 2014. – Т. 324. № 3. – С. 44-52.

6. Потурай В.А. Состав и распределение н-алканов в азотных термах Дальнего Востока России // Тихоокеанская геология. 2017. – Т. 36. № 4. – С. 109-119.

7. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1961. – V. 22. № 1. – P. 2-15.

## DISTRIBUTION OF HYDROCARBONS IN UNDERGROUND AND SURFACE WATERS OF THE DISTRICT OF KULDUR GEOTHERMAL FIELD

**Poturay V.A.**

*Institute for Complex Analysis of Regional Problems, ICARP FEB RAS, Birobidzhan, Russia, poturay85@yandex.ru*

ABSTRACT: The paper presents the results of an investigation of the composition and distribution of hydrocarbons in the underground (hot and cold) and surface waters of the Kuldur geothermal field. Chromatomass-spectrometric method established alkanes of composition C9–C35. When considering the data obtained, it is established that alkanes have both biogenic and abiogenic and technogenic origin. In the most high-temperature waters, alkanes were formed as a result of chemical re-synthesis of organic residues. In warm and cold waters, hydrocarbons have both bacterial and vegetable origin. Part of the alkanes in the river Kuldur, apparently, anthropogenic genesis.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-425-429

# ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ПРИЭЛЬБРУСЬЯ

**Чиркова Е.А.[1], Харитонова Н.А.[1], Лаврушин В.Ю.[2], Челноков Г.А.[3]**
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Idiotjimmy95@gmail.com , tchenat@mail.ru*
[2]*Геологический институт РАН, Москва, Россия, E-mail: wll2@yandex.ru*
[3]*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: geowater@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе приводятся данные по содержанию и распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в углекислых минеральных водах Кавказкой горно-складчатой области (Приэльбрусья). Показано, что концентрации $РЗЭ_{общ.}$ в исследуемых водах достаточно высокие, однако варьируют в весьма широких пределах (от 0,46 до 50,37 мкг/л). Характерной особенностью этих вод является преобладание в них легких РЗЭ в сравнении с тяжелыми РЗЭ. Отчетливая корреляция $РЗЭ_{общ.}$ в растворе от концентрации в нем железа и алюминия свидетельствует, что абсолютные содержания РЗЭ в минеральных водах региона регулируются не только pH и Eh раствора, но и содержанием в нем этих элементов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных задач гидрогеологии является реконструкция физико-химических условий формирования и понимание механизмов последующей трансформации подземных вод. Для этих целей активно используют ряд методов: генетические коэффициенты, изотопные соотношения и в последние время редкоземельные (РЗЭ) элементы. Несмотря на тот факт, что исследованию минеральных вода Кавказского региона посвящено огромное количество работ [1, 4], группа РЗЭ в них практически не изучена. В связи с этим основной целью данной работы являлось исследование содержаний, характера распределения и водной миграции РЗЭ в углекислых минеральных водах Кавказа.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу работы легли результаты опробования 20 источников углекислых минеральных вод Приэльбрусья в течении двух периодов (1998-2003 гг. и 2016 г.). Места отбора проб приведены на рисунке 1.

Анализы выполнялись с использованием широко круга аналитических методов. Содержание $Cl^-$ и $HCO_3^-$ определяли методом титриметрического анализа; $F^-$ – методом ион–селективных измерений; Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba анализировались методом ИСП-АЭС (iCAP-6500, Thermo Scientific, США); РЗЭ и микрокомпоненты определялись ИСП-МС (X-7, *Thermo Elemental*, США). Точность определения всех элементов была выше, чем 7% RSD.

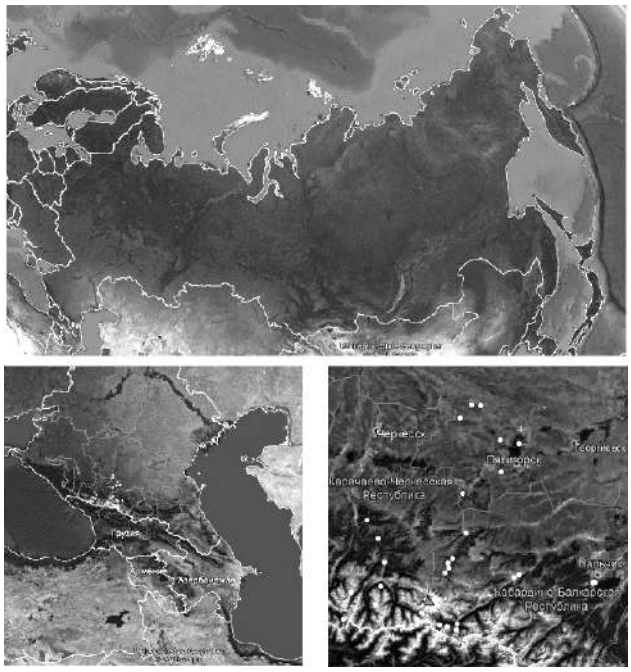



Рис. 1. Расположение исследуемого объекта и точек отбора проб

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нестабильные параметры (t, pH, Eh и SEC) измерялись непосредственно на месте отбора проб. Образцы воды, отобранные для лабораторного определения основных катионов и микроэлементов были профильтрованы через 0,45 мкм MILIPORE ацетатцеллюлозные фильтры в бутылки по 250 мл и подкислены, непосредственно при отборе проб, ультрачистой $HNO_3$. Образцы воды, отобранные для определения основных анионов, были профильтрованы с помощью фильтров 0,45 мкм в поле в пластиковые бутылки, но не кислились, а непосредственно транспортировались для дальнейших исследований в холодильной камере при температуре 5-7 $^oC$.

Макрокомпонентный состав исследуемых проб приведен на рисунке (рис. 2).

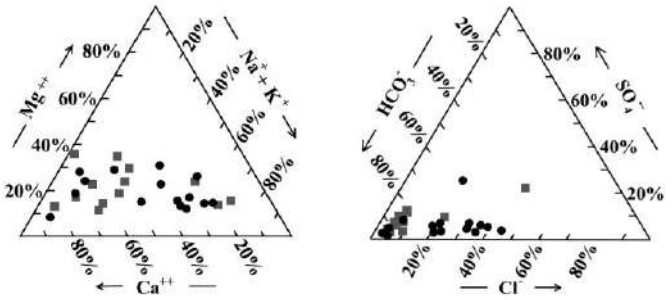



Рис. 2. Макрокомпонентный состав исследуемых вод: *квадраты - пробы 1-3 и 5-10; круги-пробы 4 и 11-21. Номера проб соотвествуют номерам в таблице*

Интерпретация данных показывает, что по анионному составу эти минеральные воды являются гидрокарбонатно-хлоридными или практически чисто гидрокарбонатными. По катионному составу воды смешанные, однако, превалирующим элементом является кальций.

Содержание РЗЭ в изученных водах приведены в таблице (таблица).

Стоит отметить, что кнцентрации РЗЭ в углекислых минеральных водах данных источников варьируют в весьма широких пределах, от 0,46 до 50,37 мкг/л.

Наиболее низкие содержания РЗЭ характерны для минеральных вод источников «Бритта» 0,81 мкг/л, а максимальные концентрации РЗЭ обнаружены в источнике «Нарзан Мацота» – 50,37 мкг/л.

Таблица. Содержание РЗЭ в минеральных водах Приэльбрусья

| № обр. | pH | Eh | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | $РЗЭ_{общ.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | мВ | мг/л | | | | | | | | | | | | | | |
| 1* | 6,1 | 2 | 0,40 | 0,80 | 0,13 | 0,73 | 0,25 | 0,14 | 0,43 | 0,08 | 0,58 | 0,13 | 0,43 | 0,06 | 0,45 | 0,06 | 4,67 |
| 2* | 6,5 | 45 | 0,50 | 0,70 | 0,10 | 0,45 | 0,11 | 0,02 | 0,20 | 0,04 | 0,30 | 0,08 | 0,27 | 0,03 | 0,25 | 0,04 | 3,09 |
| 3* | 6,9 | 103 | 0,10 | 0,20 | 0,02 | 0,19 | 0,04 | 0,01 | 0,09 | 0,01 | 0,12 | 0,03 | 0,07 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 0,98 |
| 4** | 6,1 | 67 | 0,22 | 0,50 | 0,07 | 0,32 | 0,08 | 0,14 | 0,19 | 0,03 | 0,18 | 0,04 | 0,12 | 0,01 | 0,11 | 0,01 | 2,02 |
| 5* | 6,9 | 78 | 0,40 | 0,60 | 0,08 | 0,42 | 0,09 | 0,03 | 0,17 | 0,03 | 0,31 | 0,07 | 0,28 | 0,04 | 0,29 | 0,04 | 2,85 |
| 6* | 6,9 | 40 | 0,10 | 0,10 | - | 0,20 | 0,03 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,07 | 0,02 | 0,07 | 0,00 | 0,06 | 0,01 | 0,69 |
| 7* | 6,7 | 60 | 0,20 | 0,30 | 0,04 | 0,31 | 0,09 | 0,03 | 0,27 | 0,06 | 0,67 | 0,18 | 0,66 | 0,09 | 0,71 | 0,10 | 3,71 |
| 8* | 6,7 | -30 | 0,70 | 1,00 | 0,16 | 0,82 | 0,22 | 0,06 | 0,49 | 0,08 | 0,73 | 0,19 | 0,69 | 0,11 | 0,69 | 0,14 | 6,08 |
| 9* | 6,8 | 58 | 0,20 | 0,10 | 0,02 | 0,23 | 0,05 | 0,02 | 0,09 | 0,01 | 0,12 | 0,04 | 0,11 | 0,01 | 0,11 | 0,02 | 1,13 |
| 10* | 5,6 | 110 | 1,53 | 3,31 | 0,65 | 2,64 | 0,95 | 0,29 | 1,63 | 0,30 | 1,47 | 0,30 | 0,74 | 0,11 | 0,90 | 0,15 | 14,97 |
| 11** | 5,8 | 93 | 0,18 | 0,35 | 0,06 | 0,27 | 0,07 | 0,03 | 0,14 | 0,03 | 0,18 | 0,04 | 0,11 | 0,01 | 0,11 | 0,01 | 1,59 |
| 12** | 5,4 | 160 | 1,44 | 3,45 | 0,40 | 1,56 | 0,41 | 0,13 | 0,82 | 0,16 | 0,92 | 0,21 | 0,72 | 0,10 | 0,71 | 0,06 | 11,09 |
| 13** | 5,4 | 140 | 7,34 | 20,5 | 2,30 | 8,78 | 2,27 | 0,33 | 2,92 | 0,37 | 2,52 | 0,51 | 1,32 | 0,09 | 0,93 | 0,16 | 50,34 |
| 14** | 5,1 | -45 | 0,54 | 0,53 | 0,08 | 0,40 | 0,16 | 0,03 | 0,33 | 0,05 | 0,66 | 0,18 | 0,58 | 0,09 | 0,68 | 0,15 | 4,46 |
| 15** | 5,9 | -30 | 0,28 | 0,36 | 0,06 | 0,28 | 0,06 | 0,02 | 0,10 | 0,02 | 0,12 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 1,51 |
| 16** | 6,0 | -50 | 0,30 | 0,38 | 0,05 | 0,26 | 0,06 | 0,02 | 0,09 | 0,02 | 0,11 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 1,50 |
| 17** | 6,1 | 10 | 0,70 | 0,91 | 0,13 | 0,59 | 0,15 | 0,05 | 0,22 | 0,04 | 0,25 | 0,05 | 0,16 | 0,02 | 0,14 | 0,02 | 3,43 |
| 18** | 6,1 | -100 | 0,16 | 0,17 | 0,03 | 0,13 | 0,03 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,07 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,81 |
| 19** | 6,9 | -10 | 0,68 | 1,17 | 0,21 | 1,30 | 0,55 | 0,12 | 1,49 | 0,34 | 2,71 | 0,90 | 2,70 | 0,45 | 3,30 | 0,56 | 16,48 |
| 20** | 6,2 | -50 | 0,65 | 1,71 | 0,23 | 0,99 | 0,27 | 0,06 | 0,40 | 0,07 | 0,49 | 0,09 | 0,26 | 0,03 | 0,25 | 0,03 | 5,53 |
| 21** | 6,4 | 57 | 0,20 | 0,20 | 0,04 | 0,19 | 0,05 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,09 | 0,02 | 0,07 | 0,01 | 0,07 | 0,01 | 1,07 |

Примечание: М – минерализация, * – пробы, отобранные во время полевого сезона 2016 г., ** – пробы, отобранные в течении 1998-2003 гг. Номера проб соотвествуют источникам: 1 – Терскол, 2 – Джан-Туган, 3, 4 – Ирик-нарзан, 5 – Адыл-су, 6 – Домбай (скв.), 7 – Горалыкол, 8 – Кертмели, 9 – Картжурт, 10 – Шаукол, 11 – Уллу-Кам, 12 – Лабода, 13 – Мацота, 14 – Махар, 15 – Ерман нижний, 16 – Едисса, 17 – Згубир-нижний, 18 – Бритата, 19 – Чемарткол, 20 – Суна, 21 – Учкуланичи.

Характерной особенностью исследованных вод является преобладание в них легких РЗЭ (ЛРЗЭ) в сравнении с тяжелыми РЗЭ (ТРЗЭ).

Исключение составляют всего четыре источника: верхний нарзан в селе Верхн.Баксан. (ЛРЗЭ:ТРЗЭ – 49:51); нарзан «Кертмели» (ЛРЗЭ:ТРЗЭ – 49:51); нарзан «Учкуланичи» (ЛРЗЭ:ТРЗЭ – 24:76) и «Махар-нарзан» (ЛРЗЭ:ТРЗЭ –38:62). Во остальных случаях количество ЛРЗЭ составляет примерно 60,3-82,5% от всех РЗЭ в растворе.

В гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридных водах также как и в гидрокарбонатных в целом фиксируется преобладание ЛРЗЭ над ТРЗЭ, за исключением источника верхний нарзан у с. Верхний Баксан где их количества примерно равны ( ЛРЗЭ:ТРЗЭ – 48:52).

В гидрокарбонатно-хлоридных водах отчетливой закономерности в соотношении ЛРЗЭ и ТРЗЭ не выявлено: в некоторых источниках наблюдается преобладание ЛРЗЭ, в других – резкое преобладание ТРЗЭ.

Сравнение содержания РЗЭ и pH водных растворов подтвердило известную обратную зависимость концентрации РЗЭ в растворе от значения водородного показателя (рис. 3).

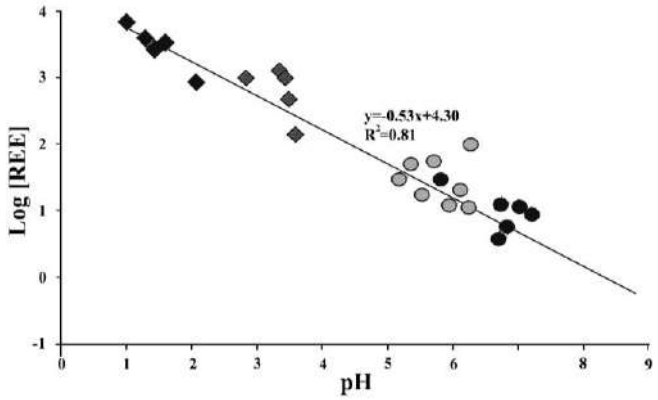



Рис. 3. Зависимость концентрации РЗЭ от pH. *Серые кружки-пробы 1-3 и 5-10; черные кружки-пробы 4 и 11-21; ромбы – данные из работы [5]*

Поскольку исследованные воды Приэльбрусья являются слабощелочными растворами (pH 5,5 – 7.2), то концентрации РЗЭ в них средние и они характерны для таких вод [3].

Было проведено сравнение содержаний РЗЭ в растворе от присутствия в нем алюминия, железа и марганца. На полученной диаграмме отчетливо видно, что соотношения $РЗЭ_{общ.}$–Al демонстрирует отчетливую корреляционную зависимость (рис. 4). Между $РЗЭ_{общ.}$ и $Mn_{общ.}$ такой связи обнаружить не удалось. Такие зависимости доказывают, что именно железо и алюминий контролируют абсолютные содержания РЗЭ в водах, поскольку существуют весьма сильные процессы соосаждения растворенных РЗЭ на поверхности осаждающихся (scavering processes) образований оксидов и гидроксидов Fe, Al и Mn.

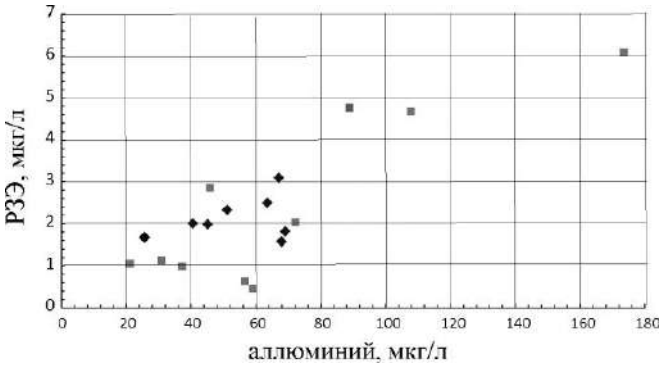



Рис. 4. Зависимость концентрации РЗЭ от содержания алюминия. *Черные квадраты-4 и 11-21, серые пробы 4 и 11-21*

NASC-нормализованные профили распределений РЗЭ в исследованных водах характеризуются подъемом кривой в область тяжелых РЗЭ, что характерно для углекислых вод Дальнего Востока [2, 3].

Для определения характера распределения отдельных РЗЭ относительно соседних элементов были рассчитаны аномалии ряда элементов (церий, европий, тулий). Проведенные расчеты показывают, что для трех источников фиксируется отчетливая отрицательная аномалия церия: нарзан в селе Верхний Баксан (отрицательная Ce/Ce* – $1,4*10^{-10}$), нарзан Домбай (отрицательная Ce/Ce* – $1,4*10^{-9}$) и нарзан Картжурт (отрицательная Ce/Ce* – $1,4*10^{-9}$). Сопоставление аномалий европия и церия не позволили выявить каких-либо зависимостей.

В двух источниках обнаружена отчетливая отрицательная аномалия тулия, которая составляет для источника Чемарткол (Tm/Tm* – $2,0*10^{-8}$) и для нарзана Мацота (Tm/Tm*– $8,0*10^{-8}$ ). Природа этой аномалии не известна и нуждается в дальнейших дополнительных исследованиях.

Известно, что церий и европий отличаются от других РЗЭ тем, что они чувствительны к окислительно-восстановительным элементам, т.е. аномалии Ce и Eu варьируются в зависимости от pH и Eh раствора. Проявление аномалии-Ce отчетливо регулируется кислотностью исследованных вод, в то время как аномалия-Eu данной закономерности не подчиняется.

Одним из важных механизмов, который помогает решить вопрос о мобильности РЗЭ в водных растворах, является расчет их форм миграции. Авторами работы был проведен расчет форм миграции РЗЭ для трех источников – Махар Нарзан, нарзан Мацота и нарзан Лабода. Эти источники были выбраны в расчет для того, чтобы понять, как меняется состав лигандов РЗЭ в растворе в зависимости от ионного состава минеральных вод.

В данной работе для расчета неорганических форм миграции РЗЭ был использован программный комплекс Селектор-Windows, в котором использовалась база термодинамических данных SUPCRT 2007 содержащая термодинамические параметры для всех РЗЭ. В расчетах использовались следующие компоненты: $REE^{3+}$, $REE[CO_3]^{+}$, $REE[HCO_3]^{2+}$, $REE[OH_2]^{+}$, $REE[Cl]^{2+}$, $REE[F]^{2+}$, $REE[SO_4]^{+}$, $REE[O]^{+}$, $REE[O_2]^{-}$, $REE[O_2H]$*, а также $Ce^{4+}$ и $Eu^{2+}$.

Результаты расчетов свидетельствуют, что основной формой миграции РЗЭ во всех моделируемых источниках являются карбонатные комплексы ($REE[CO_3]^{+}$ и $REE[HCO_3]^{2+}$), второй по распространённости является незакомплексованная форма $REE^{3+}$. Сульфатные и хлоридные комплексы практически отсутствуют в данных водах. Установлена закономерность в увеличении карбонатных комплексов при движении от ЛРЗЭ в сторону ТРЗЭ. Количество бескомплексной формы уменьшается в сторону утяжеления РЗЭ. В источнике Махар нарзан обнаружено незначительное количество $REE[Cl]^{2+}$, что обусловлено химическим типом данной воды.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить основные черты распределения и водной миграции РЗЭ в углекислых минеральных водах Кавказа. Установлено, что концентрации $РЗЭ_{общ.}$ в углекислых минеральных водах источников Приэльбрусья колеблются в весьма широких пределах, от 0,46 до 50,37 мкг/л. Характерной особенностью исследованных гидрокарбонатных вод является преобладание в них легких РЗЭ в сравнении с тяжелыми РЗЭ. Отчетливая корреляция общего количества РЗЭ в растворе от концентрации в нем железа и алюминия свидетельствует, что именно эти элементы контролируют абсолютные содержания РЗЭ в водах. Содержание РЗЭ подчиняется величине pH, что подтвердило ранее установленную обратную зависимость концентрации РЗЭ в растворе от значения водородного показателя. Основной формой миграции во всех моделируемых источниках являются карбонатные комплексы ($REE[CO_3]^{+}$ и $REE[HCO_3]^{2+}$), вторым по распространенности комплексом является форма $REE^{3+}$. Установлена отчетливая закономерность в увеличении карбонатных комплексов при движении от ЛРЗЭ в сторону более ТРЗЭ. Количество бескомплексной формы уменьшается в сторону утяжеления РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-17-00245.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М., 2012.

2. Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Чудаев О.В., Брагин И.В., Вах Е.А. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алиня // В сборнике Материалы II Всероссийск. научн. конф. с международным участием “Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами”. – 2015. – Дальнаука. Владивосток. – С. 315-319.

3. Харитонова Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии (происхождение и эволюция). Автореферат дис. ...доктора геолого-минераогических наук / Нац. Исслед. Том. Политехн. Ун-т. – Томск, 2013.

4. Крайнов С.Р., Петрова Я.Г., Батуринская И.В. О геохимических особенностях и условиях формирования углекислых вод Кавказа, обогащенных литием, рубидием, цезием // Геохимия. 1973. № 3. – С. 315-326.

5. Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londo~no, J.M., Chac_on, Z., Alzate, D., Brusca, L., D'Alessandro, W., 2015. 6. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: the Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal. Chem. Geol. 417, 125-133. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.025.

## GEOCHEMISTRY OF RARE-EARTH ELEMENTS IN THE MINERAL WATERS OF THE ELBRUS REGION

**Chirkova E.A.[1], Kharitonova N.A.[1], Lavrushin V.Y.[2], Chelnokov G.A.[3]**

*[1]Moscow State University. M.V. Lomonosov Moscow, Russia, E-mail: Idiotjimmy95@gmail.com, tchenat@mail.ru*

*[2]Geological Institute of RAS, Moscow, Russia, E-mail: wll2@yandex.ru*

*[3]Far Eastern Geological Institute, Far East Division, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, E-mail: geowater@mail.ru*

ABSTRACT: Data on the content and distribution of rare-earth elements (REE) in carbonic mineral waters of the Caucasian mountain-folded region (Elbrus region) are given in the paper. It is shown that the concentrations of REEobsch. in the studied waters are quite high, but vary within very wide limits (from 0.46 to 50.37 μg / l). A characteristic feature of these waters is the predominance of light REE in them in comparison with heavy REE. A distinctive correlation REEobshch. in solution from the concentration of iron and aluminum in it indicates that the absolute RE content in the mineral waters of the region is regulated not only by the pH and Eh of the solution, but also by the content of these elements in it.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-430-433

# ОЦЕНКА СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ВОСТОЧНОГО САЯНА ВТОРИЧНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

**Шестакова А.В.[1], Гусева Н.В.[1], Копылова Ю.Г.[1], Хващевская А.А.[1], Polya D.A.[2]**
*[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, E-mail: ashest91@mail.ru*
*[2]School of Earth and Environmental Science and Williamson Research Centre for Molecular Environmental Science, University of Manchester, United Kingdom, E-mail: david.polya@manchester.ac.uk*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены особенности химического состава 6 углекислых родников Восточного Саяна, расположенных на север-востоке республики Тыва. Представлены особенности основного химического состава углекислых вод. Проведены значения индексов насыщения вод вторичными минералами: гиббситом, каолинитом, иллитом, монтмориллонитом, мусковитом, КПШ, кальцитом, доломитом, сидеритом, магнезитом, гетитом, ангидритом, гипсом, кварцем и альбитом. Установлено, что углекислые воды всех рассматриваемых родников насыщены монтмориллонитом, каолинитом, иллитом, мусковитом, КПШ и кварцем. Воды с высокой минерализацией достигают равновесия с карбонатными минералами и альбитом.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование месторождений углекислых минеральных вод – весьма сложный процесс, определяющийся многими факторами, часто накладывающимися друг на друга. На территории республики Тува, в хребтах Восточного Саяна сосредоточены многочисленные проявления холодных углекислых вод, контролируемые крупными разломами и связанные с продолжением Байкальской рифтовой зоны [6].

Первые сведения о химическом составе минеральных вод, в том числе и углекислых, Тувы были представлены в 50-е годы прошлого века в отчетах экспедиции «Союзгеокаптажминвод», партий Министерства геологии СССР и Академии наук СССР, а также в документах различных организаций здравоохранения. Подробное описание углекислых источников севера Тувы последний раз приведено в 60-х годах XX века в книге «Минеральные воды Тувы» Е.В. Пиннекера [5]. После продолжительного перерыва в конце 80-х годов XX века изучение углекислых вод возобновилось, основные результаты опубликованы в работах [1-4, 6], в которых описан химический и газовый состава углекислых вод, установлено их метеорное происхождение, отмечена особа роль $CO_2$ и температуры в формировании химического состава углекислых вод.

Современных исследований холодных углекислых вод на севере Тувы не проводилось. До настоящего времени не решены вопросы генезиса и формировании химического состава углекислых вод этого района, не рассмотрен характер геохимической обстановки, процессы взаимодействия в системе вода-порода. Целью данной работы является исследование геохимических особенностей углекислых вод северо-востока Тувы и состояния равновесия вод с вторичными минералами.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В ходе полевых исследований летом 2016 г. были опробованы углекислые источники, расположены на севере Тувы в хребтах Восточного Саяна (рис. 1) и приуроченные к зоне сочленения глубинного регионального Кандинского разлома.

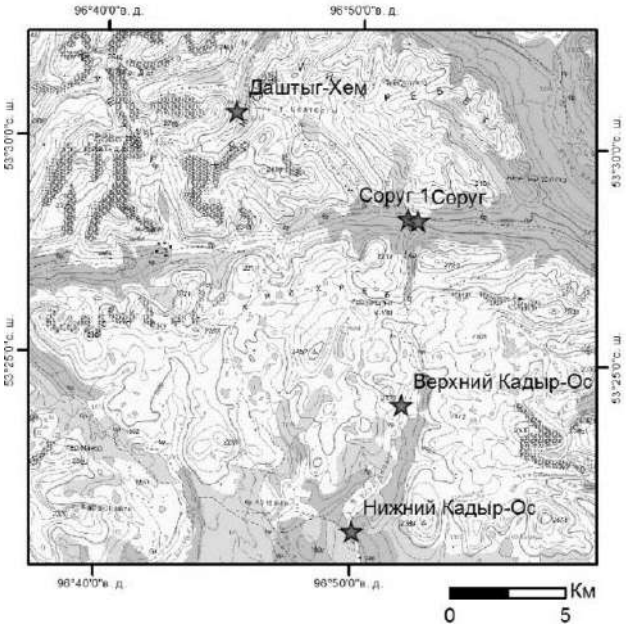



Рис. 1. Карта расположения объектов исследования.

Родники Верхний и Нижний Кадыр-Ос (53°23,99” с.ш., 96°51.865” в.д. и 53°21,037” с.ш., 96°50,062” в.д. соответственно) располагаются в 4 км друг от друга на левом берегу р. Улуг-Кадыр-Ос на абсолютной отметке 1665 м и 1795 м, представляют собой сосредоточенные струи углекислой воды из песчано-глинистого аллювия, под которым скрываются глыбы гранита и гранодиорита [4, 5].

Источник Соруг (Шандал-Ой) располагается на высоте 1599 м (53°28,266” с.ш., 96°52,319” в.д.) в истоке р. Соруг (правый приток р. Кижи-Хема). Выход источника приурочен к пересечению широтного разлома, протягивающегося вдоль долины р. Соруг, с тектонической зоной меридионального направления, на контакте эффузивно-осадочных пород хамсаринской свиты нижнего кембрия с интрузивными породами нижнего палеозоя [4]. Вверх по течению реки Улуг-Уран-Сай в 1,5 км от родника Соруг, располагается еще один выход углекислых вод на отметке 1621 м. Этот родник также был опробован и условно был назван Соруг 1 (53°28,307” с.ш., 96°51,936” в.д.). Удаленные от населенных мест родник Даштыг-Хем (Арыскан) располагается у северного склона горы Арыскан – одной из вершин хребта Даштыг на высоте 1806 м (53°30,668” с.ш., 96°45,102” в.д.).

Родник Исвен располагается на границе с Иркутской областью в осевой части хребта Восточного Саяна на высоте 1549 м (53°18,487” с.ш., 97°37,483” в.д.) в основании склона ущелья на правом берегу р. Соруг-Хем (впадающего в Кижи-Хем). В 200 м от основного выхода ниже по течению на левом берегу р. Соруг-Хем находится еще один выход углекислых вод. Образование источника связано с протяженной зоной разлома на контакте пород среднего кембрия и нижнего протерозоя, идущей в широтном направлении вдоль северного склона долины р. Улуг-Бырчатыг. Вмещающими породами выступают трещиноватые амфиболитовые сланцы билинской свиты позднего рифея [4].

Пробы воды для анализа химического состава отбирались в чистые полиэтиленовые бутылки объемом 1,5 л. Удельная электрическая проводимость, температура, Eh и pH были измерены на месте пробоотбора. Химический состав подземных вод определялся в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» Томского политехнического университета. Концентрации $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $F^-$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $K^+$ были определены методом ионной хроматографии (ICS 1000), концентрации $HCO_3^-$ определялись методом титрования раствором (0,1 моль) HCl, концентрации кремния атомно-абсорбционной спектрометрией. Концентрация свободной углекислоты определялась из отобранной пробы воды в 50 мл пластиковые пробирки с добавлением консерванта NaOH.

В программном комплексе PhreeqC были рассчитаны индексы насыщения вод (SI) различными минералами. Физико-химическое моделирование выполнялось для условий нормального атмосферного давления при температуре разгрузки вод. Если SI равен нулю, раствор находится в равновесии с данным минералом, при SI<0, раствор недонасыщен к минералу (происходит его растворение), если значение SI>0, раствор пересыщен к минералу и происходит его формирование.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа углекислых вод по составу, температуре, pH и минерализации приведены в таблице 1.

Исследуемые углекислые воды являются холодными с температурой 2,7-11,3°C, кислыми (pH 5,8-6,3), среда – слабо восстановительная. Воды преимущественно гидрокарбонатные магниево-кальциевые и натриево-кальциевые.

В роднике Даштыг-Хем катионный состав отличается высокими относительно других углекислых источников сопоставимыми между собой концентрациями натрия и кальция 293 и 280 мг/л, соответственно, присутствием калия – 8 мг/л, низкой концентрацией магния – 24 мг/л. Отличительной чертой родника Нижний Кадыр-Ос является высокое содержание сульфат-иона – 89 мг/л и низкое содержание гидрокарбонат-иона 403 мг/л. Минерализация вод изменяется от 676 до 2753 мг/л. Разница в минерализации углекислых вод обусловлена главным образом большим количеством гидрокарбонат-иона увеличивающимся с ростом в подземных водах $CO_2$, концентрация которого колеблется от 246 до 1780 мг/л. В роднике Верхний Кадыр-Ос высокая минерализация вод (2753 мг/л) поддерживается также высокими концентрациями не только за счет иона $HCO_3^-$ (1927 мг/л), но и $Cl^-$ (106 мг/л), $Ca^{2+}$(394 мг/л), $Mg^{2+}$(122 мг/л), $Na^+$(141 мг/л). За счет углекислотного выщелачивания увеличиваются также концентрации кремнезема воде (21-62 мг/л), фтора – 0,4-2,1 мг/л и железа – 2-13 мг/л. Главными источниками кремния в подземных водах являются алюмосиликатные горные породы, растворение которых приводит к накоплению этого элемента в растворе и с ростом минерализации наблюдается тенденция к увеличению его накопления в воде.

Для понимания механизмов формирования химического состава углекислых вод были рассчитаны индексы насыщения вод относительно ведущих минералов вмещающих пород с ис-

пользованием программного комплекса PHREEQC. Результаты термодинамического моделирования представлены в таблице 2.

Данные показывают, что все углекислые воды в большей степени насыщены алюмосиликатами (монтмориллонит, каолинит, иллит, мусковит, КПШ), SI от 0,7 до 8,72, и кварцем (SI 0,45-1,14). В меньшей степени воды насыщены гидроокислами железа и алюминия (гетит и гиббсит), SI -0,05 - 2,01.

Таблица 1. Химический состав углекислых вод севера Восточного Саяна, мг/л

| Параметры | Название родника | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Даштыг-Хем | Верхний Кадыр-Ос | Нижний Кадыр-Ос | Соруг | Соруг 1 | Исвен |
| T,°C | 3.3 | 9.6 | 11.3 | 2.7 | 5.9 | 5.9 |
| Eh, мВ | 24 | **-20** | 44 | 28 | 66 | - |
| pH | 6.2 | 6.3 | 6.1 | **5.8** | 6.1 | 6.2 |
| $CO_2$ | **1373** | **1584** | 246 | **1780** | 720 | 860 |
| $HCO_3^-$ | 1708 | **1927** | 403 | 1159 | 830 | 1037 |
| $SO_4^{2-}$ | 25 | 62 | **89** | 17 | 16 | 29 |
| $Cl^-$ | 5 | **106** | 16 | 4 | 1 | 17 |
| $Ca^{2+}$ | 280 | **394** | 80 | 240 | 185 | 257 |
| $Mg^{2+}$ | 24 | **122** | 33 | 59 | 37 | 18 |
| $Na^+$ | **293** | 141 | 54 | 58 | 38 | 85 |
| $K^+$ | 8 | 1 | 1 | 4 | 4 | 6 |
| Минерализация | 2343 | **2753** | 676 | 1540 | 1110 | 1413 |
| $F^-$ | 2.1 | 0.4 | 0.4 | 1.2 | 0.5 | 0.3 |
| $SiO_2$ | **62** | 41 | 21 | 49 | 36 | 38 |
| Fe | 7 | 8 | 2 | **13** | 3 | 6 |
| Тип вод | $HCO_3$-Na-Ca | $HCO_3$-Mg-Ca | $HCO_3$-Mg-Ca | $HCO_3$-Mg-Ca | $HCO_3$-Mg-Ca | $HCO_3$-Na-Ca |

Таблица 2. Индексы насыщения (SI) углекислых вод севера Восточного Саяна

| Минерал | Название родника | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Даштыг-Хем | Верхний Кадыр-Ос | Нижний Кадыр-Ос | Соруг | Соруг 1 | Исвен |
| Альбит | **0.51** | **1.37** | -0.13 | -1.19 | -1.26 | **1.69** |
| КПШ | 2.08 | 2.22 | 1.17 | 0.78 | 0.70 | 3.71 |
| Иллит | 2.73 | 5.49 | 4.32 | 0.97 | 1.85 | 6.30 |
| Каолинит | 3.35 | 5.94 | 5.55 | 2.23 | 3.16 | 5.92 |
| Мусковит | 4.09 | 7.50 | 6.75 | 1.85 | 3.36 | 8.72 |
| Ca-mnt | 3.56 | 5.76 | 4.18 | 2.28 | 2.55 | 6.02 |
| Кальцит | **0.12** | **0.76** | -0.66 | -0.33 | -0.35 | **0.78** |
| Доломит | **0.49** | **2.36** | -0.36 | **0.03** | -0.05 | **1.71** |
| Сидерит | -0.54 | **0.04** | -0.94 | -0.51 | -0.94 | **0.08** |
| Магнезит | -1.38 | -0.11 | -1.39 | -1.39 | -1.40 | -0.81 |
| Гиббсит | 0.27 | 1.87 | 2.01 | -0.20 | 0.55 | 1.77 |
| Гётит | -0.05 | 0.72 | 0.97 | -0.28 | 0.46 | 6.03 |
| Ангидрит | -2.34 | -1.87 | -2.00 | -2.52 | -2.49 | -2.22 |
| Гипс | -1.97 | -1.56 | -1.72 | -2.15 | -2.20 | -1.85 |
| Кварц | 1.14 | 0.80 | 0.45 | 1.04 | 0.72 | 0.92 |

Насыщение вод гетитом связано с высоким содержанием железа в воде и подтверждается многочисленными железистыми образованиями вокруг родников. Равновесие вод с кварцем указывает на осаждение излишков кремнезема из раствора в виде новообразованного кварца (халцедона). В то же время все воды далеки от равновесия с магнезитом, ангидритом и гипсом.

В родниках Исвен, Верхний Кадыр-Ос и Даштыг-Хем с высокой минерализацией (более 1400 мг/л) вода достигает насыщения альбитом (SI 0,51-1,69), а также карбонатными минералами, в большей степени доломитом (SI 0,49-2,36) и в меньшей степени кальцитом (SI 0,12-0,78) и сидеритом (SI 0,04-0,08), что может достигаться в течение длительного времени взаимодействия воды с горными породами [7]. Следовательно, исследуемые углекислые воды растворяют минералы, с которыми они неравновесны и формируют те, с которыми они равновесны.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На севере Восточного Саяна в пределах республики Тыва развиты холодные углекислые воды, приуроченные к зоне сочленения глубинного Канданского разлома. По составу воды кислые, со слабо восстановительной средой, преимущественно гидрокарбонатные магниево-кальциевые с минерализацией 676-2753 мг/л и концентрацией $CO_2$ от 246 до 1780 мг/л. Агрессивная среда воды ускоряет процесс углекислотного выщелачивания, минерализация вод увеличивается, переводя в воду большое количество макро- и микрокомпонентов, таких как кальций, кремний, железо, и другие. Рассчитанные индексы насыщения показывают, что исследуемые углекислые воды пересыщены монтмориллонитом, каолинитом, иллитом, мусковитом, КПШ и кварцем. Воды с высокой минерализацией достигают равновесия с карбонатными минералами и альбитом.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №17-17-01158).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадминов П.С., Иванов А.В., Писарский Б.И., Оргильянов А.И. Окинская гидротермальная система (Восточный Саян) // Вулканология и сейсмология. 2013. № 4. – С. 27-39.

2. Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Аракчаа К.Д., Хващевская А.А. Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (западный склон Восточных Саян, северо-восток Тувы) // Геология и геофизика, 2014, № 11. – С. 1635-1648.

3.Копылова Ю.Г., Пашагин А.В., Гусева Н.В., Хващевская А.А. Новые сведения о составе радоновых и углекислых вод родников республики Тува // Подземные воды востока России: Материалы XIX Всерос. совещ. по подземным водам Востока России (22–25.06.2009). – Тюмень: Тюменск. дом печати, 2009. – С. 248-250.

4. Оргильянов А.И., Аракчаа К.Д., Крюкова И.Г., Бадминов П.С., Солдатова Е.А., Шестакова А.В., Рычкова К.М. Минеральные воды Тоджинского района Республики Тыва) // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности, Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных. Материалы III Международной научно-практической конференции. Республика Тыва, г. Кызыл, ГК «Буян-Бадыргы», 28 июня – 1 июля 2017 г. Том 3. /Гл. ред. К.Д. Аракчаа. – Кызыл, ООО «Кооператив «журналист», 2017. – С. 147-156.

5. Пиннекер Е.В. Минеральные воды Тувы. – Кызыл: Тувинское книжное издательство, 1968. – 105 с.

6. Плюснин А.М. Минеральные и термальные воды Байкальской рифтовой зоны: геологические условия формирования, химический и изотопный состав // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, 2015. – С. 83-89.

7. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. – Т. 2. Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.

## ASSESSMENT OF THE SATURATION STATE OF $CO_2$-RICH WATER IN EASTERN SAYAN) WITH RESPECT TO THE SECONDARY MINERAL

**Shestakova A.V.[1], Guseva N.V.[1], Kopulova Y.G.[1], Khvaschevskaya, A.A.[1], Polya D.A.[2]**
*[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, E-mail: ashest91@mail.ru*
*[2]School of Earth and Environmental Science and Williamson Research Centre for Molecular Environmental Science, University of Manchester, United Kingdom, E-mail: david.polya@manchester.ac.uk*

ABSTRACT: The paper discusses the characteristics of the chemical composition of the 6 springs of $CO_2$ waters of the Eastern Sayan, located to the north-east of the Republic of Tyva. The features of the basic chemical composition of $CO_2$ waters are presented. The values of water saturation indices with respect to the secondary minerals are shown: gibbsite, kaolinite, illite, montmorillonite, muscovite, k-feldspar, calcite, dolomite, siderite, magnesite, goethite, anhydrite, gypsum, quartz and albite. It is established that the $CO_2$ waters of all the springs are saturated with respect to montmorillonite, kaolinite, illite, muscovite, k-feldspar and quartz. Waters with high TDS reach equilibrium with carbonate minerals and albite.

# 7. ГЕОХИМИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СОЛЕНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-434-437

## СОДОВЫЕ ВОДЫ РАЙОНА ТОРЕЙСКИХ ОЗЕР ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ И ОЗЕРНЫХ ВОД

**Борзенко С.В.[1], Дребот В.В.[2], Федоров И.А.[1], Шварцев С.Л.[2, 3]**
[1]*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Россия, svb_64@mail.ru*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия,drebotvv@rambler.ru*
[3]*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, tomsk@igng.tsc.ru*

АННОТАЦИЯ: Анализ полученных данных показал, что в Торейской впадине формируются преимущественно воды с повышенным значением pH, минерализацией, содержанием Na, $HCO_3^-$ и $CO_3^{2-}$, т.е. типичные содовые воды Показано, что процесс содообразования начинается в поземных водах и продолжается в озерах. Изменения соотношения основных ионов и содержаний многих микроэлементов определяется равновесно-неравновесным характером взаимодействия вод с вмещающими породами в условиях замедленного водообмена.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Особое внимание исследователей по всему миру привлекает изучение геохимии содовых вод. Их генезису посвящено множество работ современных авторов, однако, вопрос их формирования до сих пор остаётся открытым [6]. Отсюда изучение содовых вод Восточного Забайкалья не только расширит имеющуюся базу данных по содовым водам [7], но и позволит лучше понять ведущие механизмы формирования этого типа вод.

### 2. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследований находится на территории водосборных бассейнов бессточных солёных озёр Зун- и Барун-Торей, крупнейших поверхностных водных объектов Восточного Забайкалья (рис. 1), локализованных в бессточной Торейской впадине. Климат района резко континентальный, годовое количество осадков почти в два раза ниже испарения с поверхности водоемов [2]. Согласно геологическому строению впадина сложена песчанно-глинистыми маломощными отложениями, перекрывающими эффузивно-осадочные меловые породы, выходящие на дневную поверхность в районе озер. В обрамлении впадины развиты осадочно-метаморфические породы среднего палеозоя [4].

По гидрогеологическому районированию территория принадлежит Торейскому артезианскому бассейну, входящему в состав Даурской гидрогеологической области [3]. В зависимости от характера скоплений подземных вод в горных породах и с учетом их возраста на территории выделяются водоносные комплексы с пластовым типом скоплений подземных вод и трещинными водами [5].

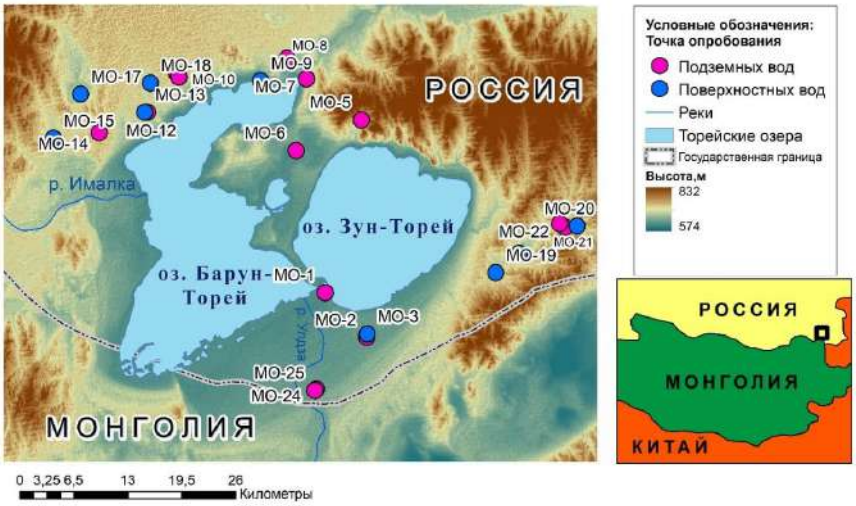



Рисунок 1. Карта-схема расположения района исследований с расположением точек опробования.

В настоящем сообщении приведены результаты опробования подземных вод из скважин глубиной до 70 м, двух родников (14 проб) и поверхностных вод (9 проб), проведенного в июле 2017 года.

Химический анализ выполнен в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, а также в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» (НИ ТПУ) стандартными методами.

## 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

*Подземные воды*

Сложный характер связей сопряженных структур горных сооружений, межгорных впадин и обводненных разломов зачастую гидравлически связанных между собой, присущий горно-складчатым областям, определяет многообразие химического состава и минерализации вод (таблица). Согласно классификации [1] изученные нами подземные воды относятся к пресным (<1 г/л) и солоноватым (<4 г/л). Величина pH изменяется от 8.24 до 8.78. Анализ химического состава вод показал, что среди анионов основным чаще является $HCO_3^-$, относительно высокая доля которого (>80 мг-экв.%) приходится на менее минерализованные воды (<0.7 г/л). С ростом минерализации $SO_4^{2-}$ входят в химическую формулу вторыми (>25 мг-экв.%) после карбонатов, а при солености >3 г/л являются основным анионом. Хлорид-ион в значимых количествах (для определения химического типа) присутствует при минерализации >2 г/л. В катионном составе чаще преобладает $Na^+$. Как и карбонаты, $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ имеются в количествах >25 мг-экв.% в менее минерализованных водах.

В абсолютных концентрациях по мере роста солености вод накапливаются основные анионы и натрий, одновременно увеличивается и pH. Аналогично карбонатам ведет себя $F^-$, максимальное количество которого фиксируется в наиболее соленых и щелочных водах. Отчетливо проявляется обратная зависимость в распределении содержания $F^-$ и $Ca^{2+}$ с коэффициентом парной корреляции r=-0.6.

Среди микроэлементов наиболее высокими концентрациями выделяются Si, Fe, Sr, Mn, Br с содержанием до 14.8, 8.7, 5.1, 1.5 и 1.4 мг/л соответственно. В количестве десятых мг/л определены B (0.61), Li (0.44), Ba (0.33), P (0.23), U (0.15), Zn (0.12), Al (0.10), сотых – As (0.03), Ni (0.02), Mo (0.02), Cu (0.01). Повышенные их концентрации характерны для более минерализованных и щелочных вод.

*Озера*

При обследовании большая часть озер оказались высохшими в результате устойчивой, продолжающейся несколько лет засухи. Высохли преимущественно мелкие озера, в оставшихся соленость варьирует от 1.1 до 130 г/л, а pH от 8.95 до 9.99. Как и в случае с подземными водами в озерах рост солености сопровождается ростом pH и накоплением основных анионов и натрия, но снижением концентраций $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$. Если в подземных водах вторым по значимости чаще выступает $SO_4^{2-}$, то в озерах – $Cl^-$, а при солености >40 г/л он становится основным анионом.

Существенно выросли концентрации многих микроэлементов: Br (до 294), Fe (199), P (101), B (56), U (11), As (3.6), Mo (2.1), на порядок – РЗЭ (0.96), Cu (0.34), Ni (0.25), Co (0.11) и др. В меньшей степени изменения коснулись таких микроэлементов как Si, Al, Sr, Ba содержания которых увеличились незначительно по сравнению с их содержаниями в подземных водах. Неравномерное накопление химических элементов обусловлено равновесно-неравновесным характером взаимодействия воды с горной породой, отсюда наиболее подвижные элементы, поступая в раствор, концентрируются, напротив, менее подвижные связываются вторичными минералами и выводятся из него [7]. В то же время поверхностные воды в большей степени подвержены испарению, отсюда выше соленость и содержания многих химических элементов.

Термодинамические расчеты (HG) показали, что Ca, Mg, Sr, Ba связываются карбонатными минералами: кальцитом, доломитом, магнезитом, стронцианитом, баритом. При минерализации вод > 17 г/л отмечается равновесие вод с гейлюсситом и флюоритом. В рассматриваемом диапазоне солености Cl не образует собственных минералов (галитит и гидрогалит), поэтому он беспрепятственно концентрируется в водах. Отсутствует насыщение вод гипсом и мирабилитом. В озерах активно протекает бактериальная редукция сульфатов, о чем свидетельствует присутствие сероводорода, поэтому $SO_4^{2-}$ в последних накапливается в меньших количествах, чем $Cl^-$.

Таблица. Химический состав подземных и озёрных вод района исследований (мг/л), кроме минерализации М (г/л)

| | Подземные воды | | | | | | | | | | | | | | Озера | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Шифр | МО-17-1 | МО-17-2 | МО-17-5 | МО-17-6 | МО-17-7 | МО-17-8 | МО-17-10 | МО-17-11 | МО-17-12 | МО-17-14 | МО-17-21 | МО-17-22 | МО-17-24 | МО-17-25 | МО-17-3 | МО-17-9 | МО-17-13 | МО-17-15 | МО-17-17 | МО-17-18 | МО-17-19 | МО-17-20 | МО-17-23 |
| pH | 8.78 | 8.74 | 8.47 | 8.67 | 8.32 | 8.38 | 8.34 | 8.32 | 8.70 | 8.50 | 8.55 | 8.24 | 8.48 | 8.32 | 9.04 | 9.05 | 8.95 | 9.03 | 9.74 | 9.48 | 9.99 | 9.74 | 9.65 |
| $CO_3^{2-}$+$HCO_3^-$ | 714 | 836 | 439 | 756 | 360 | 360 | 323 | 317 | 808 | 468 | 415 | 394 | 597 | 495 | 906 | 660 | 830 | 550 | 8449 | 651 | 6015 | 9066 | 17880 |
| $SO_4^{2-}$ | 436 | 450 | 21 | 343 | 65 | 21 | 25 | 54 | 1126 | 33 | 163 | 96 | 140 | 152 | 69 | 125 | 145 | 66 | 5375 | 176 | 1263 | 8634 | 17916 |
| $Cl^-$ | 160 | 343 | 24 | 207 | 18 | 10 | 22 | 12 | 445 | 21 | 81 | 66 | 68 | 71 | 206 | 229 | 253 | 131 | 6310 | 780 | 3287 | 12399 | 45650 |
| $F^-$ | 2.2 | 4.8 | 2.7 | 4.4 | 1.4 | 3.1 | 2.2 | 2.3 | 1.3 | 4.2 | 3.4 | 3.2 | 1.1 | 1.2 | 4.1 | 7.2 | 16.9 | 5.5 | 3.3 | 31.5 | 414.0 | 104.4 | 200 |
| $Ca^{2+}$ | 27.0 | 27.2 | 33.2 | 27.5 | 25.6 | 14.0 | 26.8 | 4.6 | 35.8 | 26.9 | 56.9 | 37.9 | 104 | 93.7 | 84.2 | 12.5 | 7.0 | 16.0 | 1.6 | 4.6 | 6.3 | 3.1 | 2.8 |
| $Mg^{2+}$ | 51.9 | 75.6 | 40.1 | 38.9 | 28.7 | 33.0 | 22.8 | 4.6 | 119 | 34.1 | 56.2 | 32.5 | 56.2 | 51.5 | 63.3 | 4.5 | 3.0 | 10.2 | 85.3 | 2.7 | 3.3 | 6.6 | 3.1 |
| $Na^+$ | 437 | 583 | 67 | 465 | 90 | 69 | 73 | 135 | 807 | 119 | 95 | 137 | 107 | 95 | 277 | 423 | 537 | 260 | 10910 | 863 | 6233 | 17410 | 48729 |
| $K^+$ | 7.3 | 12.5 | 3.8 | 13.5 | 3.3 | 11.7 | 6.7 | 2.7 | 1.7 | 2.3 | 1.5 | 2.7 | 8.3 | 50.4 | 20.0 | 18.5 | 5.1 | 40.5 | 390 | 3.3 | 31.3 | 193 | 232 |
| M | 1.8 | 2.3 | 0.6 | 1.9 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 3.3 | 0.7 | 0.9 | 0.8 | 1.1 | 1.0 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.1 | 31.5 | 2.5 | 17.3 | 47.8 | 131 |
| Si | 4.4 | 4.3 | 14.8 | 15.2 | 9.8 | 7.4 | 14.8 | 12.2 | 5.4 | 5.3 | 8.4 | 6.4 | 6.1 | 7.0 | 127 | 82.6 | 12.0 | 33.3 | 2.2 | 5.7 | 6.6 | 2.1 | 9.3 |
| P | <0.01 | 0.1 | <0.01 | <0.01 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 1.2 | 0.7 | 1.0 | 0.3 | 1.7 | 0.9 | 8.6 | 8.4 | 1.0 |
| Li | 0.05 | 0.12 | 0.02 | 0.44 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.51 | 0.24 | 0.02 | 0.07 | 0.20 | 0.01 | 0.02 | 0.24 | 0.10 |
| B | 0.37 | 0.61 | 0.11 | 0.16 | 0.13 | 0.23 | 0.15 | 0.13 | 0.32 | 0.25 | 0.15 | 0.18 | 0.13 | 0.14 | 1.83 | 0.69 | 0.81 | 0.64 | 4.35 | 1.31 | 18.34 | 19.4 | 56.0 |
| Al | 0.06 | 0.07 | <0.01 | 0.09 | <0.01 | 0.08 | 0.10 | <0.01 | 0.06 | <0.01 | <0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.55 | 0.26 | 0.55 | 0.22 | 0.04 | 0.56 | 0.45 | 0.08 | 0.06 |
| Mn | 0.07 | 0.01 | <0.01 | 1.50 | 0.31 | 0.29 | 0.08 | 0.04 | 1.58 | 0.04 | 0.13 | 0.06 | 0.05 | 0.41 | 13.1 | 2.32 | 0.09 | 0.48 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.01 |
| Fe | 1.14 | 0.55 | 0.03 | 8.70 | 0.75 | 0.23 | 0.22 | 0.04 | 1.56 | 0.46 | 0.04 | 0.70 | 0.15 | 0.07 | 199 | 57.8 | 3.65 | 18.8 | 0.10 | 1.45 | 1.17 | 1.84 | 0.40 |
| Cu | <0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.34 | 0.12 | 0.06 | 0.18 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.05 | 0.08 |
| Zn | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.12 | 0.04 | 0.01 | 0.79 | 0.22 | 0.04 | 0.17 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.07 | 0.02 |
| As | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.19 | 0.06 | 0.16 | 0.05 | 0.36 | 0.21 | 1.56 | 0.91 | 3.6 |
| Br | 0.86 | 1.45 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | 0.20 | 0.10 | 1.22 | 0.19 | 0.46 | 0.52 | 0.19 | 0.25 | 1.02 | 1.38 | 1.51 | 0.80 | 38.3 | 6.62 | 27.5 | 94.9 | 294 |
| Sr | 0.52 | 0.69 | 0.69 | 5.13 | 0.56 | 0.57 | 0.36 | 0.08 | 2.93 | 2.77 | 1.03 | 0.65 | 1.45 | 1.46 | 4.62 | 3.38 | 0.09 | 0.58 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.12 |
| Mo | 0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 0.22 | 1.65 | 2.05 |
| Ba | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.33 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.15 | 0.01 | 0.02 | 0.09 | 0.10 | 0.25 | 0.63 | 0.06 | 0.19 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.10 |
| РЗЭ | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.96 | 0.26 | 0.01 | 0.04 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 |
| U | <0.01 | 0.15 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.05 | <0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.19 | 0.01 | 0.39 | 0.03 | 1.03 | 3.67 | 11 |

Для подземных вод характерно равновесие с глинистыми минералами (каолинитом, монтмориллонитами различного состава, иллитом). Озерные воды находятся на более высокой ступени взаимодействия воды с горной породой, поскольку они уже равновесны с альбитом, цеолитами (анальцим, пренит, ломонтит), гидрослюдами (мусковит, Mg-магнезит).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замкнутый характер Торейской впадины, отсутствие поверхностного и подземного стоков, значительный дефицит увлажнения, интенсивное испарение определяет застойный режим вод и относительно высокую минерализацию, значение pH и содержание многих подвижных элементов, поступающих в раствор за счет растворения алюмосиликатных и силикатных минералов вмещающих пород.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РНФ (проект № 17-17-01158) и РФФИ (проект № 18-05-00104).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 443 с.

2. Географический анализ природных ресурсов Иркутской области. – Иркутск, 1985. – 155 с.

3. Гидрогеология СССР. Т. XXI. Читинская область / Ред. Н.И. Толстихин. – М.: Недра, 1969. – 444 с.

4. Замана Л.В. , Борзенко С.В. Гидрохимический режим соленых озер Юго–Восточного Забайкалья // География и природные ресурсы. – 2010. – № 4. – С. 100-107.

5. Шамсутдинов В.Х. История геологического развития района Торейских озер в антропогене (Юго-Восточное Забайкалье): Автореф. канд. дисс. – Чита, 1971.– 22 с.

6. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

7. Шварцев С.Л. Содовые воды как зеркало противоречий в современной гидрогеохимии // Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – С. 70-75.

## SODA WATERS OF THE TOREISKY LAKES OF TRANSBAIKAL REGION: CHEMICAL COMPOSITION OF UNDERGROUND AND LAKE WATER

**Borzenko S.V.[1], Drebot V.V.[2], Fedorov I.A.[1], Shvartsev S.L.[2, 3]**

*[1]Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia, svb_64@mail.ru*

*[2]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, drebotvv @ rambler.ru*

*[3]Tomsk Branch of the Institute of Oil and Gas Geology and Geophysics named after. A.A. Trofimuk SB RAS, Tomsk, tomsk@igng.tsc.ru*

ABSTRACT: Analysis of the obtained data showed that in the Torey Basin mainly waters with increased pH, mineralization, Na, $HCO_3^-$ and $CO_3^{2-}$ are formed. It is shown that the process of soda formation begins in the ground waters and continues in the lakes. Changes in the ratio of the main ions and the contents of many microelements are determined by the equilibrium-nonequilibrium nature of the interaction of water with host rocks in conditions of slow water exchange.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-438-441

# СОЛЕНЫЕ ОЗЕРА МОНГОЛИИ

**Егоров А.Н.**
*Институт озероведения РАН, г. Санкт-Петербург, Россия, E-mail: alex6-1@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Монголия является одним из немногих районов на нашей планете, где природные процессы в озерах протекают, в основном, еще естественным путем; антропогенное воздействие на природу весьма ограниченное. Данное обстоятельство при длительных исследованиях дает возможность проследить влияние основных природных процессов на изменения в водных бассейнах. В данной работе рассмотрены некоторые вопросы географии, классификации и геоэкологии соленых озер Монголии. Определены особенности их распределения по территории, их значимость для различных научных направлений лимнологии. Отмечены некоторые черты пространственно-временных закономерностей водного режима озер и их абиотические свойства. Рассмотрены некоторые проблемы природопользования.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как показывает история развития лимнологии, ее становление как науки, основные ее достижения и успехи связаны с исследованиями пресноводных водоемов. В то же время, среди водных объектов нашей планеты широко распространены и наименее изучены соленые озера с различной степенью минерализации. Соленые озера встречаются, практически, на всех континентах. Так, из 253 крупнейших озер Мира с площадью водного зеркала не менее 500 км$^2$ к соленым относится 64 [1]. На долю пресных озер и рек приходится 0,009% всего объема вод Земного шара, а на долю соленых озер – 0,008% [1]. Без учета стока рек очевидно, что масса сосредоточенных в соленых озерах вод превышает объем пресных озерных вод. Изучение геоэкологии и природопользования соленых озер позволяет выявить новые аспекты лимнологии как комплексной, фундаментальной науки, имеющей широкое прикладное значение.

## 2. РЕГИОН ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Азиатская зона распространения соленых озер включает в себя Монголию [1], которая чрезвычайно богата солеными озерами. На территории Монголии соленые озера расположены, в основном, в ее западной (Хангайско-Хэнтэйская горная ландшафтно-климатическая зона) и восточной части (Восточно-Монгольская степная ландшафтно-климатическая зона) и составляют до 80% от всего озерного фонда. В стране насчитывается свыше 3000 озер с площадью водного зеркала 0,1 км$^2$, что составляет около 1% всей территории страны. Объем водной массы всех озер превышает 500 км$^3$, из которых около 381 км$^3$ сосредоточено в ультрапресном озере Хубсугул, 30 км$^3$ – приходится на долю остальных пресных и слабоминерализованных озер, а 90 км$^3$ на долю соленых озер [2]. Всего за период исследований с конца XIX века и по настоящее время опубликовано более 400 научных работ по географии, палеогеографии, геологии, гидрохимии и гидробиологии Монголии. Среди монгольских ученых наиболее известны работы Цэгмида Ш. (палеогеография, 1955-64 гг.), Давасурэна Д. (минеральные озера Котловины Больших озер, 1956-61 гг.), Авирмэда А. (состав озерных солей, 1959 г.), Лувсандоржа Ш. (минеральные озера и соляные месторождения, 1959-1981 гг.), Дулмы А. (гидробиология озер, 1974 г.), Цэнд Н. (гидрохимия озер Восточно-Монгольской равнины, 1966 г.), Цэренсодном Ж. (вопросы лимнологии Монголии, 1971-2000 гг.) и многих других. Значимым для современных исследований природы Монголии, обобщающими все имеющиеся на сегодня научные данные является монография «Лимнология и палеолимнология Монголии» [3].

В настоящее время не создано и, по всей видимости, не может быть создано универсальной классификационной схемы, позволяющей рассматривать природные водоемы на основе каких-либо единых лимнологических характеристик. Это связано с существованием столь большого разнообразия постоянно меняющихся (под воздействием природных и антропогенных факторов) природных лимнических параметров, которое исключает окончательное решение этой проблемы. Поэтому проблема типизации и классификации природных объектов решается, как правило, в соответствии с практическими потребностями, возникающих при решении тех или иных задач. Общая минерализация соленых озер рассматривается в пределах от 3 до более 500 г/л и, по всей вероятности, справедливо утверждение о том, что нет универсальных критериев для определения на основе биологических и физико-химических признаков «пресных» и «соленых» вод [1]. Однако, учитывая тот

факт, что реакция биологических и физико-химических свойств на изменение пороговых значений минерализации воды существенно различается возможным принять пороговую величину минерализации в 3 г/л, ниже которой вода считается пресной, а выше – соленой. Все озера с минерализацией воды в пределах 3-500 г/л рассматриваются как «соленые». Как выяснилось, этому порогу минерализации соответствует выпадение кальция из природных вод и возможность вкусового определения солености [1].

Методы изучения соленых озер включают в себя полевые и камеральные. Необходимо устанавливать и стационарные посты наблюдений. В современных условиях стали использоваться и возможности спутниковых наблюдений.

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение соленых озер по территории подчинено физико-географической зональности, а в отдельных случаях подчинена азональным факторам: орографии местности, геологическому строению, тектонике и антропогенному фактору (добыча полезных ископаемых, строительство, сельскохозяйственные работы и пр.). Наиболее крупные соленые водоемы расположены в Котловине Больших озер (КБО) Гобийской ландшафтной области. В Восточно-степной области преобладают небольшие озера с площадью зеркала не более 10 км$^2$ гидрогенного и эолового происхождения. Зональной особенностью расположения соленых озер на территории Монголии является наличие «озерного плоскогорья» [4] в северо-западной части Хангайского нагорья, на котором расположены крупные бессточные соленые озера: Сангийн-Далай, Тэлмэн, Ойгон, Жугнай, Буст и другие. Климатические условия и тенденции их современных изменений в названных областях разные и поэтому перестройка водного режима этих озер происходит под воздействием местных физико-географических особенностей и азональных факторов на фоне общей тенденции климата к потеплению (табл. 1).

Таблица 1. Географическое положение и морфометрические характеристики наиболее крупных соленых озер Монголии

| Озеро | Широта Сев. | Долгота Вост. | Высота, н.у.м. | Площадь, км$^2$ | Объем, км$^3$ | Средн. глубина, м | Макс. глубина, м | Солёность г/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Увс | 50°15' | 92°49' | 759 | 3350 | 20,1 | 6.0 | 20.0 | 18,8 |
| Хяргас | 49°10' | 93°18' | 1029 | 1407 | 66.0 | 47.0 | 90.0 | 7,4 |
| Бон-Цаган | 45°35' | 99°10' | 1312 | 252 | 2,4 | 19.0 | 16.0 | 3,9 |
| Тэлмен | 48°50' | 97°20' | 1789 | 194 | 2.7 | 13.0 | 27.0 | 7,7 |
| Сангийн-Далай | 49°15' | 99°00' | 1888 | 165 | 2.0 | 12.0 | 30.0 | 3,5 |

В случае сложных физико-географических условий, когда возникает множество участков земной поверхности с микроклиматом, как например, в условиях вертикальной поясности горных стран, возможно формирование глубоких соленых озер с водным и термическим режимом близким к глубоким пресным озерам. Таковы озера Монголии (Урэг, Буст-нур, Хяргис, Сангийн-Далай и др.). Характерный водный баланс крупнейших соленых озер Монголии представлен в таблице 2.

Таблица 2. Водный баланс крупнейших солёных озёр Монголии

| Озеро | Приходная часть | | | | Расходная часть | | Период осреднения, г.г. | Степень проточности |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Осадки, X, км$^3$ | Поверхност. сток, Y, км$^3$ | Подземный сток, Y$^1$, км$^3$ | Суммарный приток, $Q_{пр}$, км$^3$ | Испарение, Z, км$^3$ | Сток из озера, км$^3$ | | |
| Увс | 0,470 | 1,64 | 0,91 | 2,550 | 3,060 | - | 1963-85 | Бессточ. |
| Хяргис | 0,178 | - | - | 1,154 | 1,332 | - | 1949-41 | -//- |
| Тэлмен | 0,036 | - | - | 0,120 | 0,156 | - | - | -//- |
| Сангийн-Далай | 0,030 | - | - | 0,085 | 0,115 | - | - | -//- |
| Бон-Цаган | 0,025 | - | - | 0,210 | 0,235 | - | - | -//- |
| Урэг | 0,035 | - | - | 0,160 | 0,195 | - | - | -//- |
| Дургэн | 0,120 | - | - | 1,590 | 1,030 | - | 1951-66 | Сточное |

Примечание: Y-поверхностный сток, Y$^1$-подземный сток.

Из таблицы 2 видно, что расходная часть водного баланса географической зоны соленых озер Монголии значительно и закономерно превышает приходную. Причем, структура водного баланса бессточных озер Увс и Дургэн отличается от рядом расположенного пресного озера Убсын-Баян, расходная часть водного баланса которого обусловлена не только испарением с поверхности, но и стоком реки Хойт-Гол. Уровенный режим оз. Увс характеризуется в многолетнем аспекте тенденцией к повышению, что противоречит общей тенденцией климата Гобийских районов к аридизации и объясняется, по видимому увеличением стока многочисленных притоков, берущих начало в горах Хангая и Саян на территории Тывы.

Развитие народного хозяйства Монголии в последние десятилетия наряду с ростом населения, изменением экономической и политической ситуации в стране в 90-е годы прошлого столетия сопровождается перманентным ростом потребностей в использовании водных, минерально-сырьевых и рекреационных ресурсов страны. При этом возникает ряд социально-экономических и природоохранных проблем, относящихся к миграции населения, рациональному использованию водных, сельскохозяйственных, рыбохозяйственных, промысловых, минерально-сырьевых и рекреационных ресурсов. В частности, отмечается нелегальный, неучтенный и нерегулируемый рыбный промысел в современной Монголии, излишнее использование озерных тростниковых зарослей и разбор воды на орошение, стихийность и недостаточная контролируемость все увеличивающегося потока иностранных туристов. Так, по данным сети Интернет за рубежами Монголии существует множество частных компаний, рекламирующих и пропагандирующих туристические поездки в Монголию с использованием автомобилей повышенной проходимости, квадрациклов и современных средств для сплава по рекам. Очевидно, что не решение этих проблем может привести к катастрофическому состоянию природы не только Монголии, но и сопредельных стран на фоне современного изменения климата и увеличение воздействия антропогенной составляющей.

Положительным фактом в природоохранной деятельности Парламента Монголии является то, что на сегодняшний день утверждено 30 законов об охране природы. Правительство страны осуществляет более 20 программ по охране природы и рациональному природопользованию, среди которых Национальная программа по охране биологического разнообразия, Национальная программа развития ООПТ, Государственная экологическая политика, Программа природоохранных мероприятий и др. С 1993 по 2010 годы Монголия успешно сотрудничала с международными организациями и сегодня в Монголии предпринимаются конкретные меры в направлении охраны природы, рационального использования природных ресурсов и развития рекреации и туризма в стране. В настоящее время в стране создано 71 ООПТ (15% всей территории), а к 2030 г. предполагается создать ООПТ на 30% территории Монголии [3].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время, несмотря на глобальное изменение климата и увеличение антропогенной нагрузки природные водные системы страны находятся в удовлетворительном состоянии как считает автор данной работы, Однако, на отдельных водных объектах начинают проявляться неблагоприятные результаты хозяйственной деятельности. Особенно заметно это отражается в Гобийской и Восточно-Степной областях.

Исследования соленых озер важны для таких научных дисциплин, как экология, физиология водных организмов, эволюционная биология, гидрофизика и гидрохимия, палеолимнологии, а также для разработки нетрадиционных методов ресурсосберегающих технологий и охраны окружающей среды. Соленые озера могут служить как источники воды. Вода, которую притоки привносят в соленые озера, является другим ценным минералом. Причем она является наиболее ценной допопадания в соленое озеро. Несомненно, что ближайшее будущее связано с использованием озерных вод пока умеренной солености и ,относительно, постоянного уровня. В этом отношении вода крупных, глубоководных, умеренно соленых озер Монголии (Тэлмен, Хяргис, Сангийн-далай, Урэг, Буст, Джугнай и других) представляет несомненные перспективы. Среди широкого спектра природных ресурсов соленых озер наименее изученными и используемыми сегодня являются энергетические ресурсы. Суть использования энергетических ресурсов соленых озер заключается в извлечении и преобразовании нетрадиционных видов тепловой энергии озера в электрическую посредством строительства небольших, экологически безопасных электростанций, способных обеспечивать электроэнергией опреде-

ленные технологические процессы (рыбоводства, животноводства, местной промышленности) и жизнеобеспечения социально-экономических инфраструктур в малообжитых, труднодоступных регионах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров А.Н., Космаков И.В. География и природопользование соленых озер. – Новосибирск: Наука, 2010. – 184 с.

2. Цэрэнсодном Ж. Каталог озер Монголии (Монгол орны нуурын). – Улан-Батор, 2000. – 141 с. На монг.яз.

3. Лимнология и палеолимнология Монголии. – Москва, 2014. – 392 с.

4. Мурзаев Э.М. Монгольская Народная Республика. Физико-географическое описание. – М, Географгиз, 1952. – 470 с.

## SALT LAKES OF MONGOLIA

**Egorov A.N.**
*Institute of Limnology RAS, St. Petersburg, Russia, E-mail: alex6-1@mail.ru*

ABSTRACT: Mongolia is one of the few regions on our planet where natural processes in lakes flow, in the main, still naturally; Anthropogenic impact on nature is very limited. This circumstance with long-term studies makes it possible to trace the influence of the main natural processes on changes in water basins. In this paper, we consider some issues of geography, classification and geoecology of salt lakes in Mongolia. The features of their distribution over the territory, their importance for various scientific directions of limnology are determined. Some features of the space-time regularities of the water regime of lakes and their abiotic properties are noted. Some problems of nature management are considered.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-442-445

# ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ЮЖНО-САХАЛИНСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОНИТОРИНГА 2016 г.)

**Ершов В.В.**
*Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, Россия, E-mail: valery_ershov@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты гидрогеохимического мониторинга на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, проведенного в мае-сентябре 2016 г. Отбор проб проводился из пяти грифонов вулкана с разной степенью активности. Показано, что содержание некоторых анионов и катионов заметно выше в более активных грифонах. Установлено, что в пассивном грифоне присутствует большая доля метеорных вод, что подтверждается также результатами изотопного анализа.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования химического состава вод грязевых вулканов широко проводятся в разных регионах мира [1, 3, 5, 6]. В их основе лежат единичные отборы проб из эруптивных аппаратов вулканов, по результатам которых делают суждения об источниках грязевулканического вещества и связи грязевулканической деятельности с региональными геологическими условиями. Между тем есть другие важные аспекты гидрогеохимических исследований, которым в настоящее время уделяется мало внимания. Считается, что состав и интенсивность выноса продуктов грязевого вулканизма изменяется при сейсмической активизации в регионе. Корректно выделить аномалии химического состава сопочных вод можно только в том случае, если известны характеристики фонового гидрогеохимического режима вулкана. А для этого на вулкане требуется проводить мониторинговые наблюдения. Грязевой вулканизм – это также опасное природное явление, которое зачастую может приводить к значительному экономическому ущербу и тем самым требует учета при осуществлении хозяйственной деятельности. Грязевым вулканам присуща цикличность – с более-менее определенной периодичностью происходят бурные извержения, которые затем сменяются относительно спокойными стадиями грифонной деятельности. Можно ожидать, что процессы изменения активности грязевого вулкана или подготовки/реализации его извержения найдут свое отражение в гидрогеохимических показателях. Очевидно, что такого рода исследования требуют проведения мониторинговых наблюдений. Кроме того, содержательная интерпретация гидрогеохимических данных невозможна без знания тонких корреляций между отдельными измеряемыми показателями и понимания закономерностей гидрогеохимического режима вулкана. Понятно, что исследования динамики химического состава сопочных вод также требуют проведения мониторинга.

Несмотря на почти двухсотлетнюю историю изучения грязевого вулканизма, гидрогеохимический мониторинг на грязевых

вулканах ранее не проводился. Такой мониторинг впервые в мировой практике был выполнен сотрудниками ИМГиГ ДВО РАН в полевом сезоне 2015 г. на Южно-Сахалинском грязевом вулкане [4]. Для подтверждения полученных результатов и увеличения объема статистических выборок необходимо продолжение этих исследований. Целью настоящей работы является анализ данных гидрохимического мониторинга, проведенного на Южно-Сахалинском грязевом вулкане в мае-сентябре 2016 г.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом наших исследований был Южно-Сахалинский грязевой вулкан – один из наиболее крупных и активных вулканов о-ва Сахалин. Здесь с мая по сентябрь 2016 г. с периодичностью один раз в две недели выполнялся отбор проб свежей водогрязевой смеси из 5 грифонов с разной степенью активности. Под активностью грифона понимается скорость выноса на земную поверхность водогрязевой смеси и газа. Дебит газа регулярно не измерялся, но по отдельным замерам его можно охарактеризовать примерно так: грифон № 1 – около нуля мл/с, грифон № 2 – 10-15 мл/с, грифон № 3 – 15-20 мл/с, грифон № 4 – около 5 мл/с, грифон № 5 – 10-15 мл/с. С учетом регулярных визуальных наблюдений опробованные грифоны были разбиты на три группы: с высокой (№ 2 и 3), средней (№ 4 и 5) и низкой (№ 1) активностью. Почти все грифоны располагались в пределах нескольких метров друг от друга.

Анализ химического состава сопочных вод выполнялся в Центре коллективного пользования ИМГиГ ДВО РАН. Водная компонента из-

влекалась из пробы свежей водогрязевой смеси с помощью центрифугирования. Водородный показатель измерялся с помощью pH-метра «WTW 3110». Удельная электрическая проводимость измерялась с помощью кондуктометра «Эксперт-002». Содержание основных катионов и анионов ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$) определялось методом ионной хроматографии. Концентрация $HCO_3^-$ определялась титриметрическим методом с визуальной индикацией конечной точки титрования. Непосредственно перед хроматографическим анализом проводилась фильтрация образцов через мембранный фильтр 0,45 мкм. С целью повышения достоверности анализа для каждой пробы проводились измерения в разном разбавлении (в 10 и 25 раз). За итоговое значение принимали среднее арифметическое по двум измерениям. Для отдельных проб в Ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ были выполнены изотопные определения ($\delta^{18}O$ и $\delta D$).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты мониторинга показывают, что химический состав сопочных вод относительно стабилен во времени (рис. 1). При этом не оказали какого-то существенного влияния и дожди, которые были 17 и 30 августа и 28 сентября. Это свидетельствует о стационарном/установившемся режиме водного питания вулкана.

Видно, что химический состав сопочных в разных грифонах имеет определенные отличия, несмотря на близость их пространственного расположения. Причем эти отличия коррелируют с активностью грифонов. Электропроводность, которая характеризует общую минерализацию, выше в более активных грифонах. Ее средние значения для грифонов № 2 и 3 составляют 22.6 и 23.2 мСм/см соответственно, тогда как для грифонов № 4 и 5 – 21.9 и 21.7 мСм/см соответственно. Кроме минерализации в грифонах с разной активностью отличается и содержание отдельных компонентов ионно-солевого состава. Средняя концентрация $HCO_3^-$ в грифонах № 2 и 3 на 1-2 г/л выше, чем в грифонах № 4 и 5. В активных грифонах выше также концентрации $Na^+$ и $Mg^{2+}$. В грифонах № 2 и 3 они в среднем составляют около 6.5 г/л и 250 мг/л соответственно. Тогда как в грифонах № 4 и 5 они в среднем составляют около 6 г/л и 200 мг/л соответственно. Такие различия выходят далеко за пределы погрешности химического анализа. В то же время содержание $Cl^-$ практически одинаково в грифонах № 2-5 и составляет в среднем около 4.1 г/л. $Cl^-$ является консервативным анионом и считается одним из показателей глубинности подземных вод. Следовательно, различия в химическом составе сопочных вод нельзя объяснить поступлением в грифоны подземных вод с более глубоких горизонтов. В сопочных водах грифонов № 2-5 различаются также средние концентрации $Li^+$, $K^+$, $SO_4^{2-}$, но здесь каких-либо явных закономерностей (дифференциации по активности) не просматривается. Например, наибольшая концентрация $SO_4^{2-}$ (около 20 мг/л) наблюдается в грифоне № 2, а наибольшая концентрация $K^+$ (около 100 мг/л) отмечается в грифоне № 4.

Особняком здесь стоит пассивный грифон № 5, в котором заметно выше значения pH, существенно ниже минерализация и содержание практически всех анионов и катионов. Исключение составляет только концентрация $SO_4^{2-}$, которая в этом грифоне имеет максимально высокие значения – в диапазоне от 100 до 300 мг/л. По нашему мнению, в грифоне № 5 к сопочным водам подмешивается значительное количество метеорных вод. Подземное питание этого грифона очень слабое, которого не хватает для постоянного самоизлива. В длительные периоды сухой погоды грифон начинал пересыхать, а после дождей он вновь наполнялся. Существенный вклад метеорных вод подтверждается и результатами изотопных определений. Для проб из грифона № 5 значения $\delta^{18}O$ и $\delta D$ составляют около -3 и -45 ‰ SMOW соответственно. Тогда как в активных грифонах значения $\delta^{18}O$ и $\delta D$ составляют около +5 и – 25 ‰ SMOW соответственно. При этом важно понимать, что стекающая в грифон № 5 дождевая вода смывает с поверхности грязевого поля легкорастворимые соли. Поэтому фактически в грифон подмешивается не пресная дождевая вода, а солоноватый водный раствор с определенным типом минерализации. Скорее всего, этот раствор по своему химическому составу будет во многом похож на водные вытяжки из грязевулканического субстрата, исследования которых выполнены в работе [2]. Показано, что водные вытяжки являются щелочными (pH = 8.5-9.5) и характеризуются довольно высоким содержанием сульфатов – весо-объемные концентрация $SO_4^{2-}$ зачастую превышает концентрацию $Cl^-$. Все эти факты позволяют объяснить повышенные щелочность и сульфатность сопочных вод в пассивном грифоне № 5.

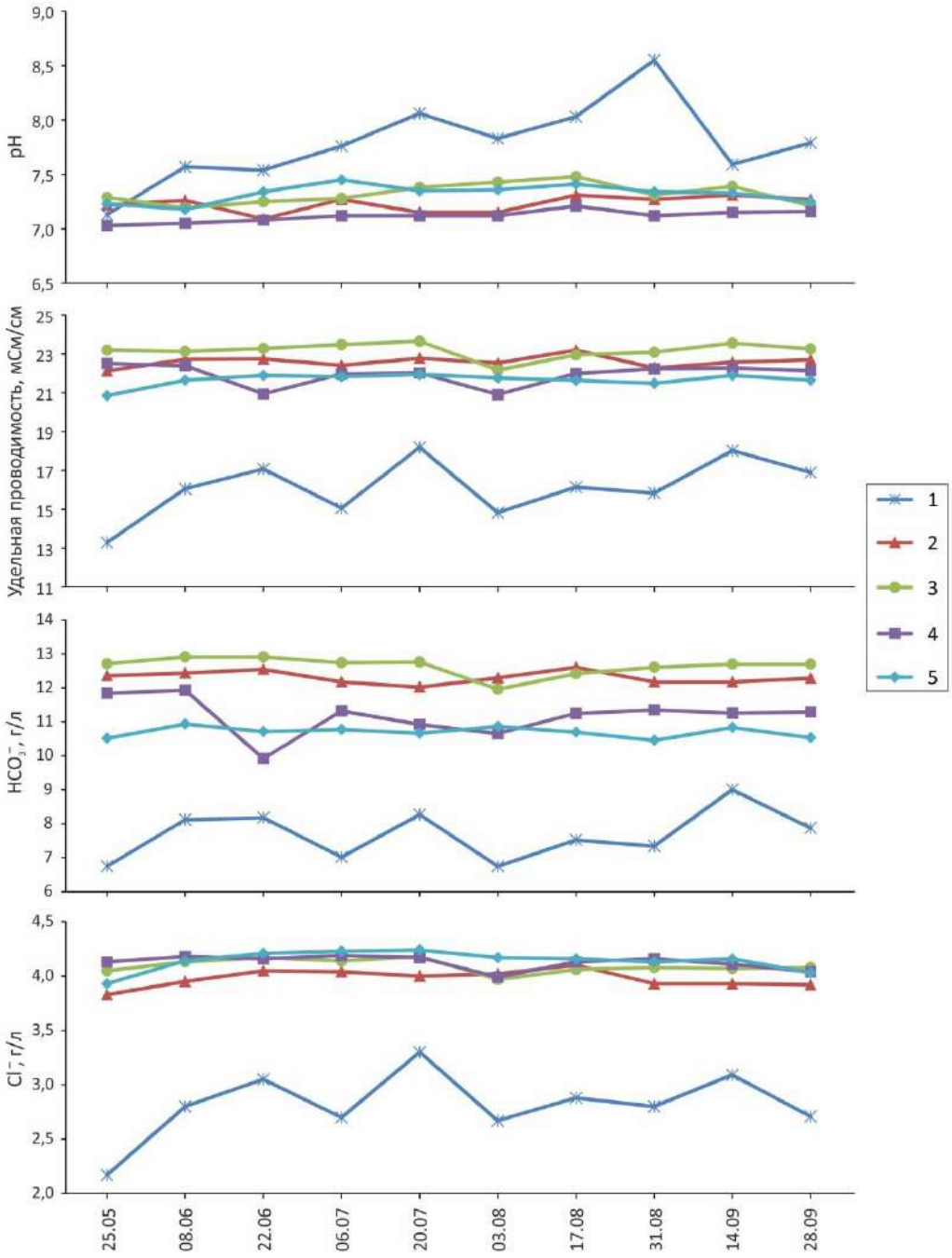



Рис. Вариации значений некоторых гилрогеохимических показателей в период проведения мониторинга с указанием номеров наблюдаемых грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

В активных грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана между отдельными компонентами сопочных вод существует тесная положительная корреляционная связь: между $Na^+$ и $HCO_3^-$, $Mg^{2+}$ и $HCO_3^-$, а также $Na^+$ и $Mg^{2+}$. В то же время корреляция между $Na^+$ и $Cl^-$, широко распространенная для природных вод, здесь отсутствует. Отметим, что положительная корреляция между $Na^+$ и $Cl^-$ имеет место в пассивном грифоне № 5. Этот факт, по нашему мнению, также подтверждает вывод о том, что в этом грифоне происходит подмешивание метеорных вод.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в 2016 г. исследования показывают, что воды в грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана являются слабощелочными, принадлежат к гидрокарбонатно-хлоридно-натриевому типу, имеют минерализацию 20-25 г/л. Эти общие гидрохимические особенности отмечались для Южно-Сахалинского грязевого вулкана не только по итогам мониторинга 2015 г., но и при более ранних наблюдениях. Химический состав сопочных вод в отдельно взятом грифоне также

не подвержен большим вариациям на интервалах временив несколько месяцев. Все это свидетельствует о стабильном режиме водного питания вулкана. Следовательно, можно ожидать, что аномалии химического состава, обусловленные сейсмотектоническими причинами, будут выделяться с высокой степенью надежности и достоверности.

Выявлены различия химического состава сопочных вод в разных грифонах. Для более активных грифонов характерно повышенное содержание $Na^+$, $Mg^{2+}$ и $HCO_3^-$. Содержание $Cl^-$ при этом практически одинаково, исключая случаи явного разбавления метеорными водами. Во всех активных грифонах отсутствует корреляция между $Na^+$ и $Cl^-$. Описанные закономерности хорошо согласуются с результатами мониторинга, проведенного на этом же вулкане в 2015 г. Это позволяет говорить о возможности создания системы гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности.

В отличие от мониторинга 2015 г. при наблюдениях 2016 г. один из грифонов был с практически нулевой активностью. Результаты изотопного и химического анализа показывают, что в пассивном грифоне присутствует большая доля метеорных вод. В случае разового опробования вулкана отбор пробы из такого грифона может сильно исказить представления о геохимических особенностях разгрузки грязевулканических флюидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 471, № 1. – С. 82-86.

2. Ершов В.В., Копанина А.В. Химический состав водных вытяжек из почв грязевулканических ландшафтов // География: развитие науки и образования. Часть I. Материалы Международной научно-практической конференции LXX Герценовские чтения. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. – С. 142-147.

3. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е. и др. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. – 2015. – № 1. – С. 3-29.

4. Никитенко О.А., Ершов В.В., Левин Б.В. Первый опыт выделения гидрогеохимических индикаторов грязевулканической активности // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477, № 5.– С. 586-589.

5. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – Vol. 63. – P. 1023-1038.

6. Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K. et al. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs // Chemical Geology. – 2013. – Vol. 347. – P. 102-113.


## THE CHEMICAL COMPOSITION VARIATIONS OF THE WATERS FROM THE YUZHNO-SAKHALINSK MUD VOLCANO (ACCORDING TO THE RESULTS OF MONITORING IN 2016)


**Ershov V.V.**

*Institute of Marine Geology and Geophysics FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, E-mail: valery_ershov@mail.ru*



ABSTRACT: The results of hydrogeochemical monitoring at the Yuzhno-Sakhalinsk mud volcano in May-September 2016 are considered in this work. We carried out the sampling from five volcanic gryphons with different activity degrees. In this work we show that the content of some anions and cations is significantly higher in more active gryphons. There is a large proportion of meteoric waters in the passive gryphons, which is also confirmed by the results of isotopic analysis.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-446-447

# ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОЗЕР ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Зайцева С.В., Абидуева Е.Ю.**
*Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ, Россия, E-mail: svet_zait@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Анализ содержания микроэлементов в придонной воде, в том числе тяжелых металлов, был проведен в высокоминерализованных озерах Забайкалья: Верхнее Белое (Республика Бурятия), Хилганта, Горбунка и Борзинское (Забайкальский край). Исследуемые экосистемы характеризовались повышенным уровнем содержания микроэлементов, в том числе урана, стронция, железа, меди, никеля, цинка.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокоминерализованные озера представляют природные экосистемы с естественным высоким уровнем содержания тяжелых металлов. В озерах Серлз и Моно лейк (Калифорния, США) содержание мышьяка достигает 149.8-22.5 мг/л, соответственно [3]. Концентрации мышьяка до 115-234 мг/л были обнаружены в вулканическом высокоминерализованном озере Диамант (Аргентина) при минерализации 270 г/л [5]. В содово-соленых озерах Центральной Азии были определены повышенные концентрации мышьяка (0.5-2.4 мг/л), селена (2-2.3 мг/л) и урана (до 14 мг/л) [1, 2, 4].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследований выступили соленые озера Верхнее Белое (Республика Бурятия, Россия), а также Хилганта, Горбунка и Борзинское (Забайкальский край, Россия) с минерализацией от 12.3 до 430 г/л. Рентгенофазовый анализ (РФА), позволяющий разделить и идентифицировать состав минералов в образцах осадков, проводили на дифрактометре Phaser 2D фирмы Bruker ($CuK\alpha_1$ – излучение). Количественный рентгенофазовый анализ был выполнен после идентификации минералов в донных отложениях с использованием банка ICDD PDF Realase 2012 методом наложения, основанным на сравнении рентгенограмм исследуемого образца и рентгенограмм отдельных составляющих в чистом виде с использованием интерфейса Diffrac.Eva v.3.0.Точность анализа составляет 2-3 %, а чувствительность 1-2%. Пробы воды отбирались в полиэтиленовые пробирки (50 мл), которые предварительно были выдержаны по 10 минут в 15% и 5% растворе $HNO_3$ с нагреванием в микроволновой системе до 100°С и затем промыты деионизированной водой. При этом подготовка кислоты $HNO_3$ представляла собой двустадийную перегонку на кварцевом боулинге SubPUR Milestone и фторопластовой системе дистилляции DST-100. Кроме того, образцы вод обязательно фильтровались через стерильные шприцевые насадки Cromafil Xtra PVDF-45/25 и подкислялись азотной кислотой марки Ultrapure (до pH 1-2). Микроэлементный анализ проводился в посредством магнитно-секторной масс-спектрометрии с индуктивной связанной плазмой (SF-ICP-MS Element XR). Регистрация сигналов масс происходила в низком, среднем и высоком разрешениях в зависимости от свободы спектров от интерференционных наложений. В качестве калибровочных растворов использовались разбавленные многоэлементные растворы ICP-MS-68A Solution A и B (High-Purty Standarts) и моноэлементные растворы B, P, Na, Mg, Ca, K и Al (Inorganic Ventures). Поправка на дрейф прибора, матричный эффект и фракционирование масс проводилась с помощью добавления In (Inorganic Ventures) с конечной концентрацией в пробе 1 ppb. При приготовлении растворов использована деионизированная вода (18.2 МΩ $см^{-1}$), подготовленная системой Purelab Maxima Elga. Пределы обнаружения для Be, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Cs, Hf, Tl, Bi, Th, U, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ga, Cd, Ba, REE, Ta, W, Ge, As, Se составили 0.1-0.01 ppb: для Li, P, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb – 1-0.1 ppb; для B, Na, Mg, Ca, Fe, Al, K – 0.1-0.001 ppm.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все озера характеризовались мелководностью с глубинами до 2 м и щелочным значением pH, по химическому составу воды и составу минералов в осадках озера различались. Результаты анализа твердых фаз показали, что в осадках оз. Борзинское и Горбунка преобладали силикаты, алюмосиликаты и кварц. В оз. Хилганта более 40% минеральной фазы составлял фосфат циркония, также обнаружено значительное содержание алюмосиликата натрия и кварца. В твердых фазах оз. В. Белое преобла-

дали алюмосиликаты и хроматы, обнаружены достаточно редко встречающиеся минералы на основе теллура (теллурид, цумоит) и мышьяка (теннантит). Результаты анализа микроэлементного состава показали значительное содержание микроэлементов, в том числе тяжелых металлов, в воде озер. Содержание урана составляло от 110 до 2254 мкг/л. Концентрация Fe изменялась между 77-626,4 мкг/л, Mn составляла 5,1-25,3 мкг/л, P – между 152-62200 мкг/л и V – в пределах 5,53-52,9 мкг/л. Мышьяк обнаружен во всех озерах, его содержание варьировало от 6,9-94,7 мкг/л (озера Хилганта, Горбунка и Верхнее Белое) до 879,3 мкг/л (оз. Борзинское). Медь присутствовала в образцах воды, самая низкая концентрация составляла 46,7 мкг/л (оз. Хилганта) и самая высокая 402,7 мкг/л (оз. Борзинское). Хром колебался от 5,6-6,7 (озера Хилганта и Горбунка) до 43,8 мкг/л (оз. Верхнее Белое). Максимальное содержание цинка определялось в озерах Верхнее Белое и Борзинское (307 и 204 мкг/л соответственно). Высокие концентрации Mo, Li и Sr обнаружены в придонной воде озера Хилганта. Вода озера Горбунка обогащена Ti, V, Sc, Sr, Ni и Cu. Значительные количества микроэлементов, особенно Sr (185 мкг/л), U (2254 мкг/л), B (21000 мкг/л), Zr (603 мкг/л), Sc (22,3 мкг/л), Ti (236,4 мкг/л) и W (199,7 мкг/л) были обнаружены в оз. Борзинское. Высокое содержание Mn (25,3 мкг/л), Zr (684 мкг/л), Nb (1,35 мкг/л), Mo (517 мкг/л), Sn (30,7 мкг/л), Sc (9,6 мкг/л) , Ti (220 мкг/л), а также Cr, Ni, Cu, Zn, Ga и Cd были измерены в оз. Верхнее Белое. Была определена высокая степень корреляции между концентрациями некоторых групп микроэлементов. Наибольшие корреляции были показаны между Mn / Sn / Cs / Bi / Cr / Ni / Cd (R = 0,999), As / B / Be / U / Li / Na / Nd / W / Gd (R = 0,998), Co / Y / V / P / Dy / Er (R = 0,999). Высокая корреляция также обнаружена между концентрационными парами Cu и Fe (R = 0,995) и Fe / Ag / Hf / Ti (R = 0,994).

## 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные гидрохимические особенности исследуемых озер обусловлены разнообразным составом и высокими концентрациями микроэлементов, в том числе тяжелыми металлами.

*Работа выполнена по теме госзадания ФАНО России № госрегистрации АААА-А17-117011810034-9.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamamura N, Itai T, Liu Y, Reysenbach A-L, Damdinsuren N, Inskeep WP. (2014). Identification of anaerobic arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with an alkaline saline lake in Khovsgol, Mongolia. Environ Microbiol Rep 6: 476-482.

2. Isupov V, Vladimirov A, Sodov A, Kolpakova M, Shvartsev S, Volkova N. 2015. Hydromineral resources of saline lakes of Mongolia and Russian Altai. Adv. Mater. Res., 1085: 166-170.

3. Kulp T R, Hoeft S E, Miller L G. Saltikov C, Murphy J N, Han S, Lanoil B, Oremland R S. 2006. Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in sediments of two hypersaline arsenic-rich soda lakes: Mono and Searles Lakes, California. Appl. Environ. Microbiol., 72: 6514-6526.

4. Linhoff B S, Bennett P C, Puntsag T, Gerel O. 2011. Geochemical evolution of uraniferous soda lakes in Eastern Mongolia. Environ. Earth. Sci., 62: 171-183.

5. Rascovan N, Maldonado J, Vazquez MP, Farias EM. Metagenomic study of red biofilms from Diamante Lake reveals ancient arsenic bioenergetics in haloarchaea. ISME J. 2016 Feb;10(2):299-309.

## TRACE ELEMENTS CONTENT FEATURES OF SOME SALINE LAKES OF TRANS-BAIKAL REGION

**Zaitseva S.V., Abidueva E. Yu.**

*Institut of Geeral and Experimental Biology SB of RAS, Ulan-Ude, E-mail: svet_zait@mail.ru*

ABSTRACT: Analysis of the trace elements content, including heavy metals, in the bottom water was carried out in the highly mineralized lakes of Transbaikalia: Verknee Beloe (Republic of Buryatia), Khilganta, Gorbunka and Borzinskoe (Transbaikal region). The investigated ecosystems were characterized by a high level of trace elements, including uranium, strontium, iron, copper, nickel, zinc.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-448-451

# СОЛЕНЫЕ ВОДЫ И РАССОЛЫ ЮГА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ В РАЙОНЕ ТЫРЕТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАМЕННОЙ СОЛИ

**Кустов Ю.И.**
*Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, Россия,*
*E-mail: kustov@crust.ir.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрена связь подземных вод с породами осадочного чехла Сибирской платформы на примере Тыретского месторождения каменной соли и структурно-тектонических особенностей региона. Гидрогеохимический облик подземных вод определяется наличием в литолого-стратиграфическом разрезе ТыретскогоПрисаянья мощных пластов каменной соли и проявлением тектонического разлома на Тыретской площади.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Геологический разрез осадочного чехла южной части Сибирской платформы в пределах Тыретского Присаянья представлен терригенными, карбонатными, галогенными и сульфатными породами кембрийского и ордовикского возраста, перекрытыми со стратиграфическим несогласием терригенными породами юрского возраста. Речные долины региона заполнены аллювиальными отложениями четвертичного возраста.

Пластовые интрузии траппов, возраст которых датируется карбон-триасовым временем, в разрезе Тыретского Присаянья и на территории разведанного Тыретского месторождения каменной соли отсутствуют. Траппы проявляются севернее г. Тулун.

Подошва осадочного чехла в пределах южной части Сибирской платформы вскрывается скважинами на глубинах от 2.5 до 3.0 км. К северо-востоку от Присаянья мощность осадочного чехла увеличивается до 3.5-4.0 км, а к северо-западу на территории Мурской впадины (Присаяно-Енисейская депрессия) его мощность может составлять более 7 км. Фундаментом платформы служат кристаллические породы протерозойского и архейского возраста [3, 4].

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Каменная соль в форме пластовых залежей различной мощности вскрывается скважинами в карбонатных породах среднего и нижнего кембрия. Глубина вскрытия первого от поверхности земли пласта каменной соли составляет первые сотни метров и увеличивается в сторону северных регионов [2]. В районе Присаянья первый пласт каменной соли вскрывается в породах усольской свиты нижнего кембрия, а в центральных частях Иркутского амфитеатра он вскрывается в породах более молодого стратиграфического уровня – литвинцевской свиты среднего кембрия и ангарской свиты нижнего кембрия. Самый нижний пласт каменной соли на юге Сибирской платформы вскрыт на Ковинской площади севернее г. Братск на левобережье р. Ангары в карбонатных породах верхнемотской подсвиты нижнего кембрия [1].

На юге Сибирской платформы самая высокая насыщенность каменной солью выявлена в разрезе карбонатных пород усольской свиты нижнего кембрия и ее средняя величина составляет 67 %. Менее насыщеными являются породы бельской и ангарской свит нижнего кембрия, а породы булайской свиты лишены каменной соли. Так, в пределах границ Тыретского месторождения каменной соли в разрезе пород верхнебельской подсвиты нижнего кембрия соленасыщенность составляет 65 %.

В пределах Присаянья, а именно на Тыретской площади, служившей объектом поиска месторождений нефти и газа, а затем разведки месторождения каменной соли, установлено сложное взаимоотношение между карбонатными породами, каменной солью, подземными водами и тектоникой. По материалам скважин глубокого бурения и колонковых скважин в процессе разведки месторождения каменной соли, опробования пробуренных скважин и проходки горных выработок солерудника при отработке месторождения каменной соли установлено, что объём и состав вскрываемых подземных вод находятся в прямой зависимости от наличия каменной соли и зоны влияния тектонического разлома в интервалах глубин их проявления.

На Тыретской площади пробурено около десяти скважин нефтегазопоискового назначения и более десяти скважин при разведке Тыретского месторождения каменной соли, а также пройдено два шахтных ствола и сеть подземных горных выработок в процессе строительства рудника и отработки данного месторождения. На схематической карте отражены основные объекты и результаты исследований, вы-

полненных во второй половине прошлого столетия геологоразведочных работ (рис. 1).

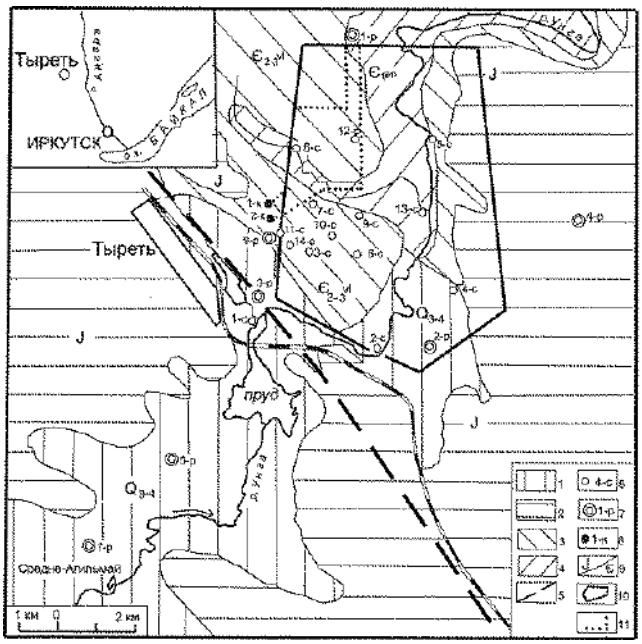



Рис. 1. Карта-схема геологоразведочной ситуации Тыретского месторождения каменной соли (Иркутская область)

*Условные обозначения*: 1 – галька, пески, суглинки речных террас ($Q_{3-4}$); 2 – песчаники, алевролиты юрского возраста (J); 3 – песчаники, алевролиты, мергели верхоленской свиты среднего-верхнего кембрия ($Є_{2-3}$vl); 4 – известняки, доломиты с включением гипса ангарской свиты нижнего кембрия ($Є_1$an); 5 – тектонический разлом; 6 – граница стратиграфического возраста пород; 7 – скважина колонковая, разведочная на каменную соль; 8 – скважина глубокая, разведочная на нефть и газ; 9 – скважина колонковая, опережающая проходку шахтного ствола № 2 на месторождении; 10 – контур площади Тыретского месторождения каменной соли, включенной в подсчет запасов; 11 – контур отрабатываемого участка месторождения.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геологический разрез в пределах территории Тыретской площади исследован по весьма представительному объему фактического материала. Изучены стратиграфический возраст вскрытых пород и их литологический состав. В разрезах, вскрытых скважинами, выявлены интервалы водонасыщенных пород и посредством пробных и опытных откачек изучены количество и состав подземных вод. Полученные воды по величине минерализации изменяются от пресных и солёных вод до предельно насыщенных рассолов. По ионно-солевому составу воды гидрокарбонатные, сульфатные или хлоридные. В катионной группе ионов ионно-солевого состава вод наблюдается чётко выраженная зависимость – повышенное содержание иона-кальция отмечается в водах, насыщающих интервалы пород, отдаленных от зоны контакта с пластом каменной соли, а в случае преобладания иона-натрия в ионно-солевом составе вод (в рассолах) объясняется близостью исследуемых обводнённых интервалов разреза к зоне контакта пород, содержащих пласты каменной соли.

На Тыретском месторождение каменной соли первый пласт каменной соли из серии соляных пластов вскрыт в кровле верхнебельской подсвиты нижнего кембрия (шахтный ствол 2, скв. 6-с), а в скважине 3-р, пробуренной в 3 км к югу от скважины 2-к серия пластов каменной соли начинается с пласта каменной соли мощностью менее 1 м и зафиксирован он уже гораздо ниже – в кровле нижнебельской подсвиты нижнего кембрия.

Подобное несоответствие в разрезе карбонатных пород, переслаивающихся с пластами каменной соли наблюдается и на всём юго-западном участке рассматриваемой территории (см. рис. 2). При сопоставлении разрезов скважины 5-р и скважины 3-р отчётливо видно, что пласты каменной соли вскрываются в породах разного стратиграфического возраста. Есть различие в количестве вскрытых пластов и глубине их залегания (рис. 2).

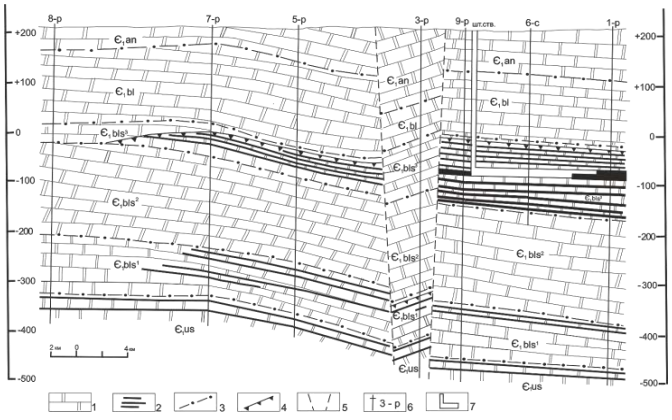



Рис. 2. Литолого-стратиграфический разрез нижнекембрийских отложений в районе Тыретского месторождения каменной соли

*Условные обозначения*: 1 – доломиты, известняки, ангидриты; 2 – каменная соль; 3 – стратиграфическая граница; 4 – условная поверхность каменной соли (по 1-му пласту); 5 – линия тектонического разлома; 6 – скважина, разведочная на нефть и газ – номер с индексом «р», разведочная на каменную соль – номер с индексом «с»; 7 – контур шахтного ствола № 2 и горизонтальных горных выработок Тыретского солерудника (штреки и выемочные камеры).

Таким образом, наличие тектонического разлома на Тыретской площади в границах исследуемого участка до кровли карбонатно-галогенных пород усольской свиты нижнего кембрия представляется неоспоримым.Это положение подкрепляется и проявлением подземных вод в разрезе скважины 3-р.

Верхняя часть разреза, вскрытая скважиной 3-р, представлена породами надсолевого комплекса – это доломиты, известняки, ангидриты до подошвы среднебельской подсвиты, насыщена подземными водами сульфатного кальциевого состава с минерализацией менее 1 г/дм$^3$. Ниже по разрезу, уже в породах нижнебельской подсвиты, где вскрыт пласт каменной соли мощностью менее 1 м и отмечены её следы в виде слабо засолонённых карбонатных пород, минерализация подземных вод повышается до 69 г/дм$^3$ и по ионно-солевому составу они становятся хлоридными натриевыми.

Естественно, что тут проявляется прямая связь с наличием в разрезе нижнебельской подсвиты следов каменной соли, которые сохранились в породах этой части разреза. Воздействие подземных вод на пластовые формы залегания каменной соли происходило выше по разрезу. Пласты каменной соли были растворены (выщелочены) и удалены из карбонатных пород по зоне разлома в процессе скрытой разгрузки, что ещё раз указывает на существование зоны тектонического разлома.

Пластовые формы залегания каменной соли в разрезе скважины 3-р обнаружены ниже по разрезу, в породах усольской свиты, которая определяется пластами каменной соли по разрезам всех скважин на Тыретской площади.

В этой части разреза над поверхностью пластовой залежи каменной соли подземные воды преобразуются в разряд крепких рассолов с величиной минерализации 300–320 г/дм$^3$, достигая предела растворимости хлористого натрия в воде [4].

Взаимодействие подземных вод и каменной соли предметно наблюдается в разрезе вспомогательного шахтного ствола № 2 Тыретского солерудника [2]. В процессе проходки шахтного ствола было выявлено поступление воды из пород подошвенной части разреза булайской свиты в интервале 473-485 м. Дебит притока незначительный. Формула состава рассола имеет вид:

$$M_{235}\frac{Cl98\ SO_4 2}{Na99\ Ca1}$$

Спустя некоторое время произошло нарушение в креплении шахтного ствола. Нарушение проявилось в месте соединения дюбингов на глубине 485 м – на глубине положения поверхности первого пласта каменной соли в разрезе пород верхнебельской подсвиты нижнего кембрия. Находясь в непосредственном контакте с каменной солью на поверхности ее первого пласта, поступающая из пород надсолевого комплекса вода растворяет каменную соль и насыщается ее элементами по величине минерализации до рассола.

Интенсивность поступления рассола через нарушение невелика и составляет 0.001 л/с. Формула состава этого рассола несколько изменилась за счёт роста величины минерализации (время контакта с солью), но ионно-солевой состав их сохраняется прежним и является хлоридным натриевым:

$$M_{255}\frac{Cl99\ SO_4 1}{Na93\ Ca4\ Mg2\ K1}$$

Создавшаяся обстановка гидрогеологической ситуации в зоне установленного тектонического разлома неоднозначная и является весьма интригующей. С одной стороны, зона тектонического разлома может служить резервуаром для накопления подземных вод, поступающих из области питания и транзита со стороны Присаянья и очагом скрытой разгрузки подземных вод, а с другой стороны – геолого-тектонической структурой, которая является непреодолимым барьером, препятствующим продвижению накопленных подземных вод из этого резервуара на северо-восток к запасам Тыретского месторождения каменной соли и далее в центральные районы Иркутского амфитеатра.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тектонический разлом, установленный в разрезе скважины 3-р, достигает своими корнями породы усольской свиты, кровля которой представлена каменной солью в форме пласта мощностью 4.5 м. Это первый от поверхности пласт каменной соли на этом локальном участке, а глубина его вскрытия 861 м.

До этой глубины осуществлялся процесс выщелачивания каменной соли и удаление её из толщи карбонатных пород от ангарской свиты до усольской в пределах зоны влияния тектонического разлома. Так образовался надсолевой комплекс пород в зоне тектонического разлома на Тыретской площади.

В горизонтальном плане породы бельской свиты нижнего кембрия на Тыретской площади на участке юго-западнее зоны разлома так же были подвергнуты воздействию подземных вод со стороны Присаянья, что привело к сокращению количества пластов каменной соли до семи и их мощности от 1 м (скв. 5-р) до 4 м (скв. 7-р) и полному выносу каменной соли из разреза (скв. 8-р). Для сравнения отметим, что северо-западнее зоны разлома в скважине 9-р в разрезе отложений бельской свиты установлено наличие 12 пластов каменной соли мощностью от 1.5 до 18.0 м.

В подсчет эксплуатационных запасов Тыретского месторождения каменной соли включен наиболее насыщенный каменной солью участок в разрезе пород верхнебельской подсвиты, где установлены благоприятные гидрогеологические условия, для отработки месторождения шахтным способом. При этом необходимо помнить о близости опасной зоны тектонического разлома со сложными гидрогеологическими условиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов Ю.И. Гидрогеохимический разрез рассолоносных формаций на Тыретской площади Ангаро-Ленского артезианского бассейна // Геохимия осадочных бассейнов. Труды Российской научной конференции. Томский филиал Института геологии нефти и газа СО РАН. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – С. 108-114.

2. Кустов Ю.И. Хлоридные натриевые рассолы юга Сибирской платформы (геохимия, ресурсы, использование) // Автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук. – Иркутск, 1979. – 19 с.

3. Самсонов В.В. Иркутский нефтегазоносный бассейн. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1975. – 195 с.

4. Пиннекер Е.В. Рссолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. – М.: Наука, 1966. – 332 с.

## SALINE WATERS AND BRINES IN THE SOUTH OF THE SIBERIAN PLATFORM IN THE AREA OF THE TYRET DEPOSIT OF ROCK SALT

**KustovYu.I.**
*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia,*
*E-mail:kustov@crust.ir.ru*

ABSTRACT: In this work the connection between groundwater and rocks of the sedimentary cover of the Siberian platform was considered as exemplified by the Tyret deposit of rock salt and structural and tectonic features of the region. The hydrogeochemical appearance of groundwater is defined by the presence in the lithologic-stratigraphic section of the TyretSubsayans area of thick rock salt beds and the manifestation of tectonic fault on the Tyret area.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-452-455

# ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ МИРА

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

АННОТАЦИЯ: Работа посвящена обобщению и анализу опубликованных данных о химическом составе вод около 150 наземных грязевых вулканов мира. Обобщение большого числа литературных данных показало, что воды большинства грязевых вулканов мира являются в основном слабощелочными. Минерализация сопочных вод составляет преимущественно от 5 до 25 г/л. Наиболее часто в грязевых вулканах встречаются воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого типа, реже – хлоридно-натриевого типа. Проанализировано распределение концентраций основных анионов и катионов в грязевулканических водах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Грязевой вулканизм представляет собой широко распространенное геологическое явление, которое обусловлено процессами дефлюидизации Земли в разломных зонах земной коры. Основными фундаментальными проблемами изучения процессов грязевого вулканизма является выяснение источников и механизмов генерации грязевулканического вещества. Разрешение указанных проблем представляется возможным на основе геохимических исследований продуктов грязевулканической деятельности.

В настоящее время в литературе накоплен достаточно большой объем данных, касающихся вопросов химического состава грязевулканических вод. Однако анализ глобальных закономерностей химического состава этих вод не проводился. Интерес к изучению процессов грязевого вулканизма обусловлен еще и тем, что это опасное природное явление, которое необходимо учитывать при хозяйственном освоении территорий. В связи с этим необходимо своевременно распознавать потенциально опасные участки проявлений грязевых вулканов и проводить мониторинг грязевулканической активности. В некоторых случаях грязевые вулканы плохо выражены в рельефе или вообще недоступны для визуального наблюдения (например, на дне морских акваторий). Для идентификации разгружаемых подземных вод необходимо иметь реперные значения соответствующих геохимических параметров.

Целью данной работы является систематизация и анализ данных химического состава сопочных вод в разных регионах Земли для выяснения характера распределения основных компонентов ионно-солевого состава в этих водах.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе проанализированы опубликованные сведения [1, 3-7 и др.] о химическом составе вод около 150 наземных грязевых вулканов, расположенных в разных странах мира – Азербайджане, Тайване, Индии (Андаманские о-ва), России (о. Сахалин, Таманский п-ов, Керченский п-ов), Грузии, Китае, США (Аляска), Туркменистане, Италии, Тринидаде и Тобаго. Для работы использовались результаты исследований различных авторов, которые были сведены в общую базу данных. В общей сложности собрано более 300 проб химического состава сопочных вод. Анализ систематизированных данных проводился с помощью методов математической статистики.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ собранных материалов позволил выявить специфические особенности химического состава грязевулканических вод, а также определить общие закономерности его формирования.

Из построенных гистограмм видно, что воды большинства грязевых вулканов мира характеризуются в основном нейтральными, слабощелочными и щелочными значениями pH (рис. 1ж). Небольшая доля сопочных вод (около 7 % проб) отличается слабокислой реакцией среды. Степень минерализации грязевулканических вод варьируется в более широких пределах. Среди вод грязевых вулканов есть как пресные, так и соленые воды, а также рассолы. Для большей части проанализированных образцов – около 78 % – характерна минерализация от 5 до 25 г/л (рис. 1з). Доля пресных вод (до 1 г/л) составляет менее 1.5 % от числа общемировых данных.

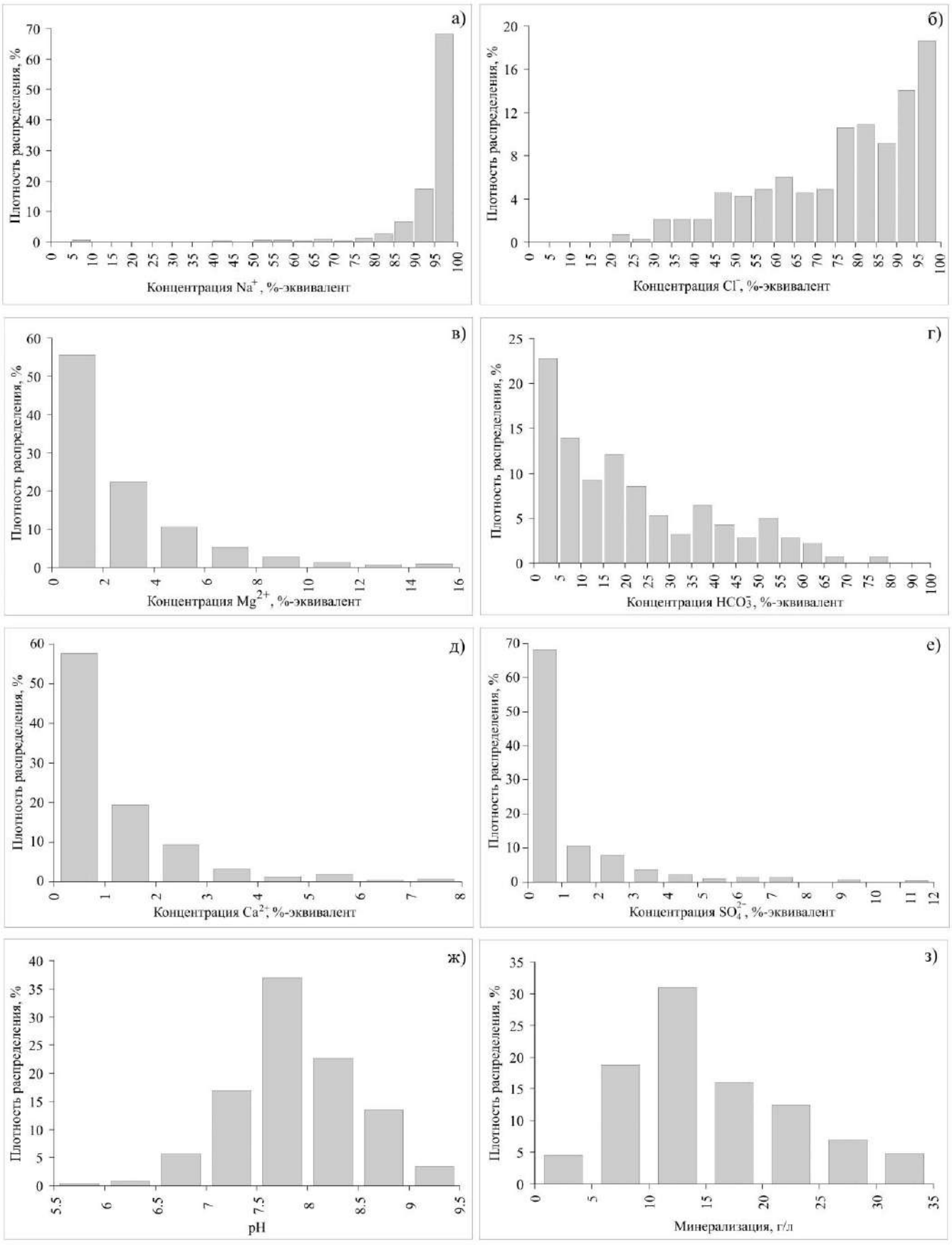



Рис. 1. Распределение частоты встречаемости для основных гидрохимических параметров грязевых вулканов Земли.

Воды с такой крайне низкой минерализацией встречаются в грязевых вулканах Тамани и Тайваня и, по-видимому, имеют конденсационное происхождение. Около 5.5 % образцов грязевулканических вод представляют собой градацию от очень слабых до крепких рассолов, с содержани-

ем растворенных солей от 35 до 250 г/л. Крепкие рассолы встречаются в грязевых вулканах Азербайджана и Туркменистана. Вероятно, формирование таких высокоминерализированных вод обусловлено региональными гидрогеологическими особенностями или процессами эвапоритизации.

Основным катионом грязевулканических вод является натрий (рис. 1а). Его концентрация для 95 % проб составляет более 80 %-экв. Второстепенными катионами в грязевулканических водах являются калий, кальций и магний. Содержание $K^+$ в сопочных водах не превышает 9 %-экв, при этом для большей части грязевулканических вод характерно содержание $K^+$ до 2.5 %-экв. Концентрация $Ca^{2+}$ в водах грязевых вулканов мира в основном менее 6 %-экв (рис. 1д) Содержание $Ca^{2+}$ в грязевулканических водах, вероятно, регулируется карбонатным равновесием. При высоких концентрациях $HCO_3^-$ сопочные воды будут пересыщены относительно $CaCO_3$, что приводит к удалению $Ca^{2+}$ из водного раствора. Около 96.5 % всех проб сопочных вод содержат магния не более 10 %-экв.

Анионный состав вод грязевых вулканов мира характеризуется преобладанием $Cl^-$ и $HCO_3^-$ (рис. 1б и 1г). При этом около 90 % грязевулканических вод характеризуются высоким содержанием $Cl^-$ (от 50 до 100 %-экв). Высокие концентрации $HCO_3^-$ (от 50 до 80 %-экв) отмечаются только примерно в 10 % проб. Содержание $SO_4^{2-}$ в грязевулканических водах незначительно и для большинства проб составляет не более 1 %-экв (рис. 1е).

Как мы видим, воды грязевых вулканов мира достаточно разнородны по химическому составу. Однако чаще всего в грязевых вулканах встречаются воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого типа.

Статистический анализ общемировых данных показал, что для большинства вод грязевых вулканов Земли характерна высокая положительная корреляция между концентрациями $Na^+$ и $Cl^-$ (коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.92). Указанная связь между содержанием $Na^+$ и $Cl^-$ считается одним из признаков того, что основным источником вод грязевых вулканов являются воды морского генезиса. При этом отношение Na/Cl для 45 % проб находится в интервале 0.4 до 0.7, что мы считаем близким к значению аналогичного показателя для морской воды (0.55). Чуть более 50 % проб сопочных вод характеризуются более высоким отношением Na/Cl, чем в морской воде. Для вод грязевых вулканов мира выявлена также положительная связь между отношением Na/Cl и концентрацией $HCO_3^-$ (коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.76). Таким образом, можно предположить, что поступление большого количества натрия в сопочные воды может быть обусловлено растворением $CO_2$, который переводит водный раствор в более кислотную область, способствуя интенсивному гидролизу алюмосиликатных минералов (например, альбита).

Если предположить, что источником водной фазы продуктов грязевулканической деятельности изначально являются морские воды, то воды грязевых вулканов должны соответствовать солености морских вод. Однако по показателям общей минерализации, большинство вод грязевых вулканов мира преснее морской воды (рис. 1з). Следовательно, исходные седиментационные воды подвергаются разбавлению пресными водами. Это хорошо согласуется с моделью развития грязевого вулканизма как следствия элизионных процессов, которые сопровождаются выделением в поровое пространство маломинерализованных кристаллизационных вод. Также опреснение первичных седиментационных вод может быть связано с поступлением инфильтрационных вод. Стоит отметить для небольшой части проб уровень минерализации в несколько раз превышает морскую соленость, что косвенно может указывать либо на процессы подземного испарения, либо растворения залежей галита.

Важнейшими показателями специфики грязевулканических вод является содержание ряда микрокомпонентов. Воды большинства грязевых вулканов мира обогащены бромидом и бором. Отношение Cl/Br используется для определения генезиса и степени метаморфизма подземных вод. В водах грязевых вулканов мира отношение Cl/Br в среднем составляет от 50 до 450. При этом около 30 % проанализированных проб имеют значения коэффициента Cl/Br близкое к этому показателю для морской воды. Для 50 % проб характерны значения Cl/Br существенно ниже, чем в морской воде. Такие низкие значения Cl/Br могут указывать, например, на процессы выщелачивания соляных отложений (NaCl). Степень обогащенности вод бором характеризует коэффициент Cl/B. Более чем 80 % проб характеризуются отношением Cl/B от 2 до 400. Менее чем для 20 % проб значение коэффициента Cl/B находятся в интервале от 400 до 1500. На основании этого можно сделать вывод, что большая часть грязевулканических вод обогаще-

на бором относительно морской воды. Рост концентраций бора в сопочных водах может отражать участие дегидратационных вод в водном питании грязевых вулканов. Также подобное распределение величин Cl/B может соответствовать высокотемпературным условиям формирования грязевулканических вод [2]. Стоит отметить, что между концентрацией гидрокарбонат-иона и содержанием бора в грязевулканических водах установлена положительная зависимость (коэффициент ранговой корреляции Спирмена равен 0.49). Можно предположить, что для грязевулканических вод, содержащих достаточно большое количество $HCO_3^-$, происходит более интенсивный переход бора в водный раствор.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа собранных материалов по химическому составу вод около 150 наземных грязевых вулканов Земли получены эмпирические плотности распределений основных гидрохимических показателей сопочных вод. Определены типичные диапазоны содержания основных химических компонентов грязевулканических вод. Установлено, что воды грязевых вулканов мира характеризуются в основном нейтральными, слабощелочными и щелочными значениями pH. Минерализация сопочных вод находится преимущественно в диапазоне от 5 до 25 г/л. Чаще всего в грязевых вулканах встречаются воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого типа. Полученную информацию о характерных значениях гидрохимических показателей можно использовать, по нашему мнению, при маркировке эруптивных выходов грязевых вулканов геохимическими методами.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-35-00177.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – № 2. – 2003. – С. 147-182.

2. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.

3. Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад. А., Покровский Б. Г., Поляк Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полезные ископаемые. – № 1. – 2015. – С. 3-29.

4. Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: Evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – Vol. 114. – 2013. – P. 29-51.

5. Dia A.N., Castrec-Rouelle M., Boulegue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: Where do the expelled fluids come from? // Geochimica et Cosmochimica Acta. – Vol. 63. – № 7–8. – 1999. – P. 1023-1038.

6. Motyka R.J., Pobeda R.J., Jefrey A. Geochemistry, isotopic composition, and origin of fluids emanating from mud volcanoes is the Copper River basin, Alaska // Geochimica et Cosmochimica Acta. – Vol. 53. – № 1. – 1989. – P. 29-41.

7. Nakada R., Takahashi Y., Tsunogai U., Guodong G., Shimizu H., Hattori K.H. A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China // Applied Geochemistry. – Vol. 26. – 2011. – P. 1065-1076.

8. Ray S.J., Kumar A., Sudheer A.K. et al. Origin of gases and water in mud volcanoes of Andaman accretionary prism: implications for fluid migration in forearcs // Chemical Geology. – Vol. 347. – 2013. – P. 102-113.

## GENERAL PATTERNS IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF MUD VOLCANOES WATERS IN THE WORLD

**Nikitenko O.A.**

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

ABSTRACT: The work is devoted to the generalization and analysis of published data on the chemical composition of the waters from about 150 world surface mud volcanoes. A generalization of a large number of literary data has shown that the waters of most mud volcanoes in the world are mostly slightly alkaline. Mineralization of mud-volcanic water is preferably from 5 to 25 g/l. Most often in mud volcanoes there are waters of chloride-hydrocarbonate-sodium type, more rarely – chloride-sodium type. The author analyzed the distribution of concentrations of the main anions and cations in mud volcanic waters.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-456-460

# ГИДРОГЕОХИМИЯ ТЕРРИГЕННОГО КОМПЛЕКСА ВЕНДА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

**Новиков Д.А., Черных А.В., Юрчик И.И., Дульцев Ф.Ф., Хилько В.А.**
*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия,*
*E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru*

АННОТАЦИЯ: Приводятся результаты исследований особенностей геохимии рассолов терригенного комплекса венда Сибирской платформы. В изучаемом регионе к венду относятся отложения четырех региональных горизонтов: вилючанского, непского, тирского и нижнеданиловского. По химическому составу (по С.А. Щукареву) рассолы представлены 12 типами. Доминируют рассолы пяти типов от Cl Na до Cl Ca с величиной общей минерализации от 17,3 до 583,1 г/дм$^3$ при гидрогеохимическом фоне 323,3 г/дм$^3$. Рассолы Cl Na состава с величиной общей минерализации доходящей до стадии садки галита следует относить к инфильтрогенным рассолам выщелачивания каменной соли, а сильнометаморфизованные рассолы (S > 300) преимущественно Cl Ca и Cl Ca-Mg состава – к седиментогенным, опустившимся из соленосных отложений кембрия, что во многом объясняет существование инверсионной гидрогеохимической зональности в подсолевых горизонтах.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сибирская платформа уникальна сложностью гидрогеологического строения, геотермических, гидродинамических и гидрогеохимических условий. Начиная с 70-х годов прошлого столетия вышли в свет обобщающие работы А.С. Анциферова, Е.А. Баскова, М.Б. Букаты, М.Г. Валяшко, В.И. Вожова, Г.Д. Гинсбурга, В.В. Павленко, Е.В. Пиннекера, Е.В. Стадника, Н.И. Толстихина и многих других [1-7]. Уникальность подземных рассолов Сибирской платформы заключается в их высокой степени минерализации до 650 г/дм$^3$ и метаморфизации, а также степенью концентрирования в них многих микрокомпонентов (Li, Rb, Sr, Br, B, I и других). В последние годы интерес к исследуемому региону возрос многократно в связи с реализацией ПАО «Газпром» трех мегапроектов: 1) работами по строительству магистрального газопровода «Сила Сибири» и обоснованию ресурсной базы углеводородов в пределах его 300-километрового транспортного коридора; 2) созданию нефтехимических кластеров и гелиевой промышленности в России и 3) прогнозу новых зон обнаружения гигантских залежей газа в Республике Саха (Якутия).

При этом следует отметить, что несмотря на реализацию столь амбициозных проектов степень гидрогеологической изученности осадочного чехла Сибирской платформы крайне неоднородна. Терригенные отложения венда не являются исключением. В обобщающих публикациях не отражены все имеющиеся к настоящему времени фактические данные по результатам бурения и гидрогеохимического опробования его региональных горизонтов (снизу – вверх): вилючанского, непского, тирского и нижнеданиловского.

Гидрогеохимические материалы, послужившие основой для настоящей работы, были получены за длительный период времени. Электронная база данных достаточно представительна и включает результаты полного химического анализа (включая микрокомпоненты) 778 кондиционных проб.

## 2. ГИДРОГЕОХИМИЯ РАССОЛОВ

Объект исследования выбран неслучайно, поскольку с отложениями рифея и венда связаны основные перспективы нефтегазоносности Сибирской платформы.

Рассолы вендского комплекса разнообразны по катионному составу, от хлоридных натриевых до хлоридных с преобладанием катионов кальция и магния (рис. 1). Несмотря на значительную вариацию гидрогеохимического поля горизонтов вендских отложений на локальном уровне, наблюдается отчетливая региональная зональность состава рассолов, особенно в зоне сочленения провинции со смежными складчатыми структурами, где предполагается распространение натриевых рассолов выщелачивания каменной соли. С удалением от границы платформы эта зона сменяется рассолами смешанного катионного состава с преобладанием натрия, которые далее сменяются рассолами смешанного состава с преобладанием кальция. В вилючанском и непском горизонтах кальциево-магниевые рассолы имеют локальное распространение на Купской площади в северной части Ангаро-Ленской ступени на юге Сибирской платформы. В рассолах тирского и нижнеданиловского горизонтов большее распространение имеют хлоридные рассолы с преоб-

ладанием в своем составе катионов магния и кальция, выявленных на Купской, Грузновской, Большетирской и Озерной площадях. В вендских резервуарах доминируют рассолы с величиной общей минерализации от 280 до 400 г/дм$^3$. Вилючанский и непский горизонты характеризуются рассолами с величиной общей минерализации от 17,3 г/дм$^3$ до 470 г/дм$^3$. На Преображенской, Озерной, Дулисьминской, Балаганкинской и Верхнечонской площадях значения величины общей минерализации достигают максимальных значений 430-470 г/дм$^3$. Рассолы с минерализацией до 200 г/дм$^3$ установлены на Оморинской и Южно-Солнечной площадях. В вышезалегающих тирском и нижнеданиловском горизонтах распространены подземные воды и рассолы с минерализацией от 24,0 до 583,1 г/дм$^3$. Наиболее минерализованные рассолы приурочены к Аянской, Братской, Верхнечонской, Нижнеудинской, Огневской, Озерной, Преображенской, Собинской, Талаканской и Шамановской площадям.

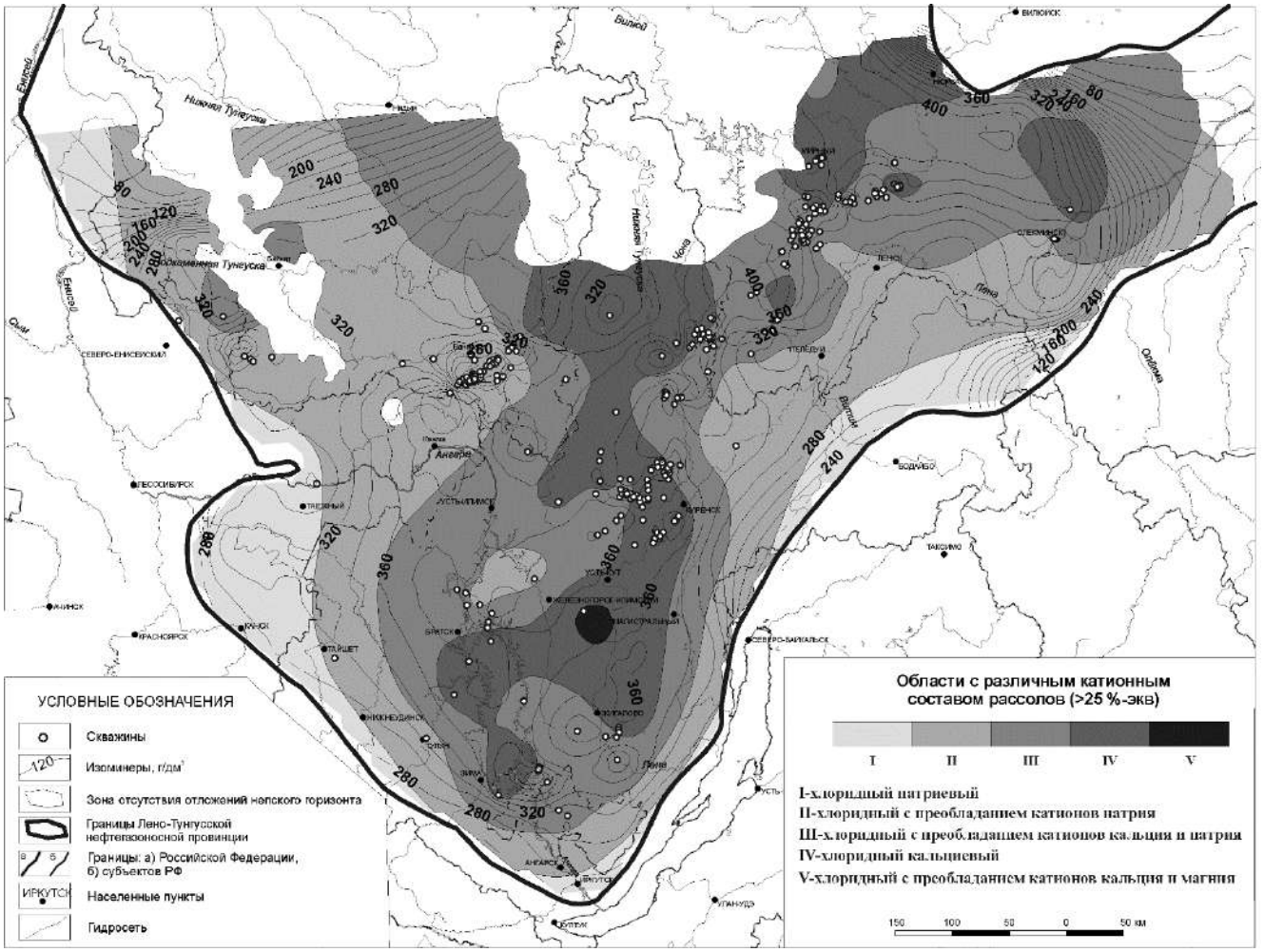



Рис. 1. Карта общей минерализации и химического состава рассолов вилючанского и непского региональных резервуаров венда Сибирской платформы

Статистический анализ гидрогеохимических данных позволил установить характеристики гидрогеохимического фона и аномалий. Фоновые воды вендских горизонтов характеризуются хлоридным кальциево-натриевым составом с величиной общей минерализации 323 г/дм$^3$. Содержание $HCO_3$- не превышает 0,25 г/дм$^3$, $SO_4^{2-}$ – 0,6 г/дм$^3$, $Na^+$ – 45,1 г/дм$^3$, $Ca^{2+}$ - 58,3 г/дм$^3$, $Mg^{2+}$ – 10,1 г/дм$^3$, $K^+$ – 6,1 г/дм$^3$, $Sr^{2+}$ – не более 1,84 г/дм$^3$, $Br^-$ не выше 3,65 г/дм$^3$, $NH_4^+$ не более 0,23 г/дм$^3$ и т.д.

В пределах вендских резервуаров выявлены и оконтурены тринадцать типов гидрогеохимических аномалий по содержанию I, Br, B, $SiO_2$, Rb, Sr, Zn, Cu, Mn, Li, $NH_4$, Al, Cs. Так, среди «традиционных» микрокомпонентов, наибольшие концентрации йода > 0,03 г/дм$^3$ установлены на Елохтинской, Пайгинской, Собинской, Среднеботуобинской, Таас-Юряхской и Бюк-Танарской и других площадях; брома > 3,6 г/дм$^3$ на Аянской, Братской, Верхнеджелиндинсокй, Верхнечонской, Дулисьминской, Криволукской, Марковской и других площадях; бора > 0,04 г/дм$^3$

встречены в рассолах на Аянской, Братской, Вакунайской, Верхоленской, Имбинской, Пайгинской, Седановской, Среднеботуобинской, Юрубченской и других площадях.

## 3. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И СТЕПЕНЬ МЕТАМОРФИЗАЦИИ

Согласно классическим работам В.А. Сулина, А.А. Карцева, С.Л. Шварцева, Е.В. Пиннекера, А.С. Анциферова, Е.А. Баскова, М.Б. Букаты, М.Г. Валяшко, В.И. Вожова и других исследователей генетический тип воды можно установить, используя «генетические» коэффициенты отражающие отношения различных макро- и микрокомпонентов в ее составе: rNa/rCl, Cl/Br, Ca/Cl, $r(HCO_3+CO_3)/r(Ca+Mg)$, B/Br, $Br/Cl\cdot10^{-3}$, $Sr/Cl\cdot10^{-3}$ и другие.

Проведя ретроспективу геологической истории изучаемой территории и детальный анализ гидрогеохимических данных (рис. 2) можно предположить наличие трех основных генетических типов рассолов: 1) преимущественно инфильтрогенных натриевых рассолов, 2) седиментогенно-древнеинфильтрогенных кальциево-натриевых и, реже, магниево-натриевых рассолов, 3) преимущественно седиментогенных хлоридных натриево-кальциевых и кальциевых рассолов.

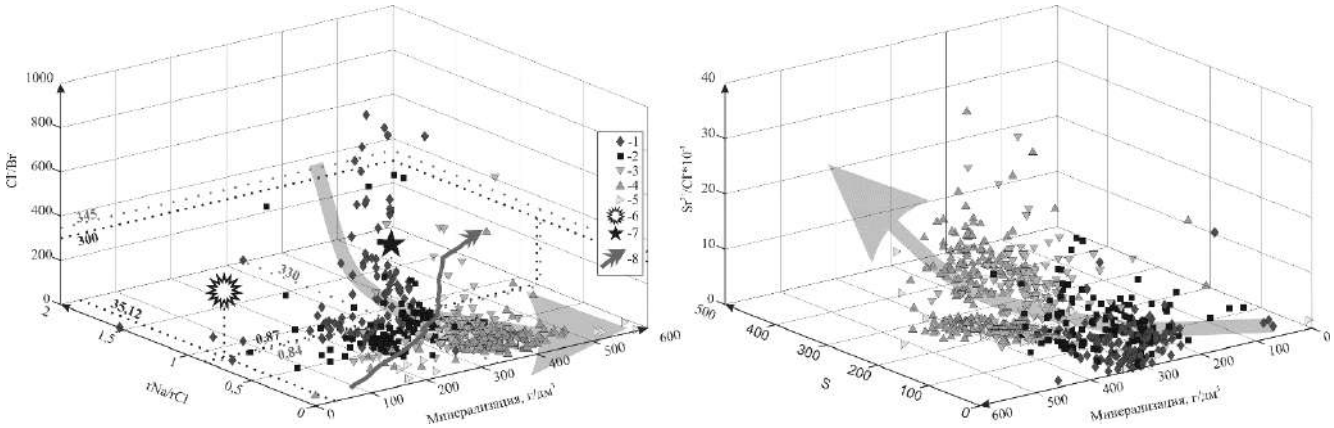



Рис. 2. Изменение степени метаморфизации подземных рассолов вендских отложений Сибирской платформы в зависимости от величины их общей минерализации

Катионный состав хлоридных рассолов: 1 – натриевый, 2 – с преобладанием катионов натрия, 3 – с преобладанием катионов кальция и натрия, 4 – кальциевый, 5 – с преобладанием катионов кальция и магния; значение коэффициентов для: 6 – морской воды, 7 – рассолов стадии садки галита (по М.Г. Валяшко); 8 – кривая McCaffrey [8].

Первый тип рассолов распространен в узкой полосе вдоль юго-западной окраины бассейна и изучен, например, на Тайгинской площади. Приближаясь по своему составу и генетическим коэффициентам к рассолам современного выщелачивания эвапоритовых отложений, на глубинах более 1000 м они, в то же время, несут черты метаморфизации химического состава, выражающиеся, прежде всего, в снижении сульфатности и росте относительной концентрации щелочноземельных металлов, брома и других галогенных и галофильных микрокомпонентов. Это позволяет считать изученные натриевые рассолы венда переходными от рассолов выщелачивания к метаморфизованным, геохимические признаки которых они совмещают. Общая минерализация натриевых рассолов не превышает 440 г/дм$^3$, изменяясь от 24 на Верхнечонской и достигая 439,1 г/дм$^3$ на Деликутонской площади.

Минерализация седиментогенно-древнеинфильтрогенных кальциево-натриевых и, реже, магниево-натриевых рассолов, распространенных в отложениях непского горизонта в южной части бассейна (Куюмбинская, Юрубченская, Тайгинская, Собинская и др. площади) составляет до 455,8 г/дм$^3$. Химический состав таких рассолов связан с их формированием в горизонтах песчаников в условиях затрудненной взаимосвязи с перекрывающими сульфатно-терригенными и сульфатно-карбонатными породами. По значениям коэффициентов метаморфизации и обогащению микрокомпонентами кальциево-натриевые рассолы занимают промежуточное положение между натриевыми и натриево-кальциевыми, и кальциевыми. На удалении от окраины платформы

они, хотя и имеют более низкую минерализацию и другой макрокомпонентный состав, практически не отличаются по многим параметрам от последних, что позволяет выделять их в качестве особого генетического типа, тогда как рассолы окраинных областей (Тайгинская площадь), вероятнее всего, обязаны своим происхождением процессам смешения рассолов натриевого и кальциевых типов.

Наиболее метаморфизованные преимущественно седиментогенные хлоридные натриево-кальциевые и кальциевые рассолы, входящие в два последних типа, изучены вблизи южной границы бассейна в районах сочленения Присаяно-Енисейской синеклизы и Ангаро-Ленской ступени. При минерализации от 344 до 457 г/дм$^3$ они представлены, по существу, членами единого непрерывного ряда, концентрация кальция в котором постепенно нарастает, а натрия снижается. Соотношение натриево-кальциевых и кальциевых рассолов по площади и в разрезе связано с увеличением относительного содержания кальция с ростом минерализации и солености вмещающих пород. Кальциевые рассолы с минерализацией 350-410 г/дм$^3$ преобладают в нижней части осадочного чехла на юго-восточной окраине Тунгусского бассейна, в пределах северо-западного склона Непско-Ботуобинской антеклизы. Рассолы только хлоридного натриево-кальциевого состава распространены в западной части рассматриваемого региона.

## 4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное можно сделать следующие выводы. Состав рассолов вендских горизонтов преимущественно хлоридный натриево-кальциевый и кальциевый. Минерализация их изменяется от 17,3 до 583,1 г/дм$^3$. Внутри вендских отложений наблюдается закономерное уменьшение минерализации и концентраций большинства макрокомпонентов сверху вниз – по мере удаления от пластов соли усольской свиты. Несмотря на локальную изменчивость гидрогеохимического поля горизонтов венда, наблюдается отчетливая региональная зональность состава рассолов, особенно в зоне сочленения со смежными складчатыми структурами, где предполагается распространение натриевых рассолов выщелачивания. С удалением от границы платформы данная зона сменяется полосой распространения рассолов смешанного катионного состава с преобладанием натрия, которые далее сменяются рассолами смешанного состава с преобладанием кальция (и иногда магния), доминирующими во внутренних районах Непско-Ботуобинской антеклизы и других крупнейших структур южной части Сибирской платформы. На формирование гидрогеохимической зональности оказывают влияние многие факторы. Одним из основных, является нижнекембрийская соленосная толща, с которой связано поступление в тирский региональный горизонт физически связанных межкристальных рассолов, отжатых из пластов солей и во многом объясняющим существование инверсионной гидрогеохимической зональности в подсолевых горизонтах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-05-70074 Ресурсы Арктики.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферов А.С. Гидрогеология древнейших толщ Сибирской платформы. – М.: Недра, 1989. – 176 с.

2. Басков Е.А. Главные черты распространения и формирования основных типов подземных рассолов Сибирской платформы. –Подземные рассолы СССР. Труды ВСЕГЕИ – 1976. – Т. 246. – С. 61-75.

3. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К., Метких Б.И. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. – М.: Наука, 1965. – 159 с.

4. Вожов В.И. Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2006. – 209 с.

5. Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского бассейна (закономерности размещения, состав, динамика, формирование и использование). – М.: Наука, 1966. – 332 с.

6. Шварцев С.Л. Химический состав и изотопы стронция рассолов Тунгусского бассейна в связи с проблемой их формирования // Геология и геофизика – 2000. – № 11. – С. 1170.

7. Шварцев С.Л., Букаты М.Б. О роли горных пород в формировании крепких рассолов хлоридно-кальциевого типа. – Доклады АН – 1995. – Т. 342. – № 4. – С. 530-533.

8. McCaffrey M.A., Lazar B, Holland H.D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br- and K+ with the halite // Journal of Sedimentary Petrology – 1986. – Vol.57. – № 5. – P. 928-937.

# HYDROGEOCHEMISTRY OF THE VENDIAN TERRIGENOUS COMPLEX OF THE SIBERIAN PLATFORM

**Novikov D.A., Chernykh A.V., Yurchik I.I., Dultsev F.F., Khilko V.A.**
*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: NovikovDA@ipgg.sbras.ru*

ABSTRACT: The results of studies of brines geochemical features of the Vendian terrigenous complex of the Siberian platform are presented. In this region the Vendian sediments include four regional horizons: Vilyuchansk, Nep, Tier, and Lower Danilov. According to the chemical composition (Shchukarev classification) brines are represented by 12 types. Five types from Na-Cl to Ca-Cl are predominate with total mineralization ranged between 17,3 and 583,1 g/dm$^3$ with the hydrogeochemical background value of 323,3 g/dm$^3$. The Na-Cl brines with total mineralization up to halite stage should be attributed to infiltrogenic leaching rock salt brines, while strongly metamorphosed brines (S> 300) with predominantly Ca-Cl and Ca-Mg-Cl composition could be attributed to sedimentogenic, descended from the Cambrian salty deposits. This fact is explained the inversion hydrogeochemical zonality in the subsalt horizons.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-461-465

# ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И РАССОЛОВ ЮРУБЧЕНО-ТОХОМСКОЙ ЗОНЫ НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ

**Трифонов Н.С.**[1, 2]

[1] *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Томский филиал, г. Томск, Россия,E-mail: Trifonovnik@mail.ru*

[2] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск*

АННОТАЦИЯ. Выполнен геохимический анализ состава рассолов Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазонакопления (ЮТЗ). Проведенный анализ показал, что на исследуемой территории залегают персные, солоноватые, соленые воды и рассолы различных химических типов и степени минерализации. Минерализация увеличивается с глубиной, но в нефтегазоносных отложениях венда и рифея данная закономерность не прослеживается. Наиболее минерализованные рассолы залегают в соленосной гидрогеологической формации. На основе данных о геохимии подземных вод и рассолов определены возможности их дальнейшего практического использования.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с гидрогеологическим районированием территория Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазонакопления расположена в Камо-Вельминском артезианском бассейне второго порядка юго-западной части Тунгусского артезианского бассейна Восточно-Сибирской артезианской области [1].

Изучением химического состава подземных вод и рассолов Тунгусского артезианского бассейна в разные годы занимались многие ученые, среди которых Н.И. Толстихин, Е.В. Пиннекер, М.Г. Валяшко, И.К. Зайцев, Е.А. Басков, В.И. Вожов, А.А. Дзюба, С.Л. Шварцев, М.Б. Букаты, А.Э. Конторович, С.В. Алексеев, А.И. Сурнин, В.А. Зуев, Ю.И. Кустов, А.К. Битнер, А.Д. Назаров и другие [1–3, 5-7]. Несмотря на многолетний опыт изучения гидрогеохимии рассолов данной территории, проведение дополнительных исследований является весьма актуальным в связи с активизацией поисково-разведочных и эксплуатационных работ на исследуемой территории.

Осуществление хозяйственной деятельности в данном регионе уже требует или приведет к необходимости решения вопросов водоснабжения как питьевой, так и технической водой; водоотведения больших объемов подтоварных и сточных вод; и довольно перспективного, но пока еще слабо развиваемого направления комплексного использования рассолов как источника гидроминерального сырья.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом научного исследования являются подземные воды и рассолы, насыщающие геологический разрез в районе ЮТЗ.

Основным источником данных для работы послужила база данных геолого-гидрогеологической информации ТФ ИНГГ СО РАН по Сибирской платформе, в которой содержатся материалы исследований, проводившихся в данном регионе начиная с 50-х годов прошлого столетия.

Исследование химического состава основано на обработке более 100 анализов проб подземных вод и рассолов. К сожалению, особенно острая для этого региона проблема качества полученных материалов не всегда позволяет объективно оценить действительный состав рассолов, поэтому предварительно часть проб была отбракована.

При отбраковке, помимо явных признаков некондиционности результатов выполненного анализа или простого отсутствия данных по важным элементам, использовались такие зависимости как: обратное соотношение содержания в рассолах ионов кальция и сульфат-иона или, наоборот, прямая зависимость содержания ионов кальция и стронция. Результаты анализов проб, соответствующих точкам, “выбивающимся” из общих закономерностей, проверялись более тщательно, а потом принималось решение об их использовании для дальнейших расчетов.

При разделении вод и рассолов по общей минерализации и величине pH применялась классификация С.Л. Шварцева, при разделении вод на химические типы – классификация С.А. Щукарева, согласно которой наименование типа воды складывается отдельно из ведущих анионов и катионов, содержание которых превышают 25 %-экв. При этом на первое место в названии ставятся те анионы и катионы, количество которых преобладает в воде.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогеологические условия, контролирующие распространение и качество подземных вод, остаются слабоизученными, особенно в верхней части разреза, где наряду с талыми породами присутствуют островные массивы многолетней мерзлоты.

Все исследованные воды и рассолы залегают в терригенных, карбонатно-соленосных или карбонатных отложениях, включающих многочисленные интрузии траппов. Соленосные толщи содержат мощные горизонты галитовых и ангидритовых отложений. В структурном плане район исследований находится в пределах одной из крупнейших структур Сибирской платформы – Байкитской антеклизы.

Изучение закономерностей пространственного распределения подземных вод по площади и в вертикальном разрезе является основой при решении разнообразных вопросов их практического освоения и использования. В своей работе мы ориентируемся на разработанную М.Б. Букаты схему гидрогеологической стратификации западных районов Сибирской платформы [2]. В разрезе осадочного чехла, в соответствии с предлагаемой схемой, выделяется 12 водоносных комплексов. Водоносные комплексы и слагающие их горизонты, объединены в три гидрогеологические формации (сверху-вниз): надсолевую (палеоген-неоген-четвертичные отложения, триас, ордовик, средний и верхний кембрий), соленосную (средний-нижний кембрий) и подсолевую (основание кембрия, венд, рифей).

Минерализация и химический состав подземных вод и рассолов надсолевой гидрогеологической формации в основном зависит от геокриологической обстановки, интенсивности водообмена и восходящей миграции из нижележащих водоносных горизонтов.

Водоносные комплексы, входящие в состав надсолевой гидрогеологической формации, содержат в верхней части разреза пресные инфильтрационные воды, которые в нижней части формации сменяются солеными водами и рассолами, что связано с соленосностью подстилающих отложений нижнего кембрия, а также былой галитизацией и современной загипсованностью средне-верхнекембрийских отложений.

Пресные воды гидрокарбонатного, смешанного по катионам состава развиты, как правило, на глубинах до 160-200 м. По величине pH воды нейтральные (таблица).

Минерализация солоноватых вод и рассолов изменяется от 1,2 до 131 г/дм$^3$. Ведущим анионом является хлор, среди катионов доминирует натрий. Содержание кальция, магния и калия находится в соотношении Ca>Mg>K (редко Mg>Ca>K), причем максимальные абсолютные значения этих катионов не превышают 25 %-экв.

Величина параметра pH изменяется незначительно: от 6,9 до 7,9.

Водоносные комплексы данной формации не содержат промышленных концентраций полезных микрокомпонентов.

Лежащая ниже соленосная гидрогеологическая формация характеризуется застойным гидродинамическим режимом, высокой минерализацией (от 150 до 440 г/дм$^3$) и высокометаморфизованным хлоридным натриево-кальциевым, кальциево-натриевым и кальциевым (иногда магниево-кальциевым) составом сверхкрепких рассолов. Минерализация возрастает от кровли соленосной формации к ее подошве. Максимальные значения минерализации рассолов данной формации указывают на высокую степень их гиродинамической изоляции.

Анионный состав рассолов соленосной формации крайне однообразен – он исключительно хлоридный. Процентное содержание хлора 98-100 %-экв. Сульфаты и гидрокарбонаты практически отсутствуют. Состав основных катионов более разнообразен. Более минерализованные рассолы являются кальциевыми или кальциево-натриевыми, реже встречаются натриево-кальциевые и натриевые рассолы. Величина pH меняется от 4,9 до 7,1, а среда соответственно от кислой до нейтральной (таблица).

В вертикальном разрезе, как правило, резко повышенной минерализацией на общем фоне выделяются рассолоносные горизонты верхней части усольской и нижней части бельской свит, что определяется их положением между двумя главными уровнями накопления калийных солей - низами верхней трети усольской свиты и соленосной толщей бельской свиты [4], отвечающими максимальной солености бассейнов осадконакопления.

Рост минерализации рассолов сопровождается увеличением содержания не только кальция (50-75 %-экв.) и магния (7-14 %-экв.), но и других компонентов. Концентрация брома составляет 2,0-6,4 г/дм$^3$, калия 11,5-35,9 г/дм$^3$, стронция 0,5-2,4 г/дм$^3$. Как и в слабых рассолах, встречаются йод, кремнезем, алюминий, железо, марганец, а также другие компоненты.

Таблица. Химический состав подземных вод и рассолов Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазонакопления

| Индекс скв. | Глубина отбора, м | М, г/дм$^3$ | pH | Концентрация, г/дм$^3$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^-$ | $Br^-$ | $Sr^{2+}$ | $Li^+$ * | Тип воды |
| Надсолевая гидрогеологическая формация | | | | | | | | | | | | | | |
| П. Тунгуска | из источн. | 0,06 | 9,2 | 0,008 | 0,001 | 0,01 | 0 | 0,006 | 0 | 0,04 | 0 | - | 0 | $HCO_3$-Ca-Na |
| Км-229в | 20 | 0,2 | 7,2 | 0,003 | 0,001 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,15 | - | 0,002 | $2\times10^{-5}$ | $HCO_3$-Mg-Ca |
| БМ-7610 | из источн. | 0,4 | 7,5 | 0,026 | 0,005 | 0,06 | 0,03 | 0,09 | 0,05 | 0,18 | - | 0,002 | $4\times10^{-5}$ | $HCO_3$-Cl-Ca-Mg |
| Тр-505в | 103-159 | 0,3 | 6,9 | 0,001 | 0,001 | 0,04 | 0,02 | 0,002 | 0,01 | 0,22 | - | 0,002 | $2\times10^{-5}$ | $HCO_3$-Ca-Mg |
| Км-401в | 176-187 | 0,3 | 7,1 | 0,001 | 0,001 | 0,04 | 0,02 | 0,004 | 0,002 | 0,24 | - | 0,001 | $1\times10^{-5}$ | $HCO_3$-Ca-Mg |
| 459-У | из источн. | 1,2 | 7,1 | 0,03 | - | 0,21 | 0,07 | 0,02 | 0,63 | 0,26 | - | - | - | $SO_4$-Ca-Mg |
| Оск-2а | 135-171 | 5,3 | 6,9 | 1,87 | - | 0,09 | 0,03 | 2,84 | 0,20 | 0,23 | - | - | - | Cl-Na |
| Км-СТ-9 | из источн. | 23 | 7,5 | 7,44 | 0,12 | 1,03 | 0,19 | 11,9 | 2,50 | 0,14 | 0,01 | 0,02 | $4\times10^{-4}$ | Cl-Na |
| Км-БМ-150 | из источн. | 25 | 6,9 | 8,67 | 0,12 | 0,39 | 0,21 | 13,2 | 1,82 | 0,20 | 0,01 | 0,02 | $4\times10^{-4}$ | Cl-Na |
| Км-БМ-150А | из источн. | 53 | 7,5 | 18,9 | 0,18 | 1,28 | 0,09 | 29,2 | 3,31 | 0,05 | 0,02 | 0,28 | $5\times10^{-4}$ | Cl-Na |
| Км-БМ-8007 | из источн. | 114 | 7,3 | 41,6 | - | 1,69 | 0,26 | 67,7 | 2,04 | 0,08 | 0,25 | - | - | Cl-Na |
| БМ-113 | из источн. | 131 | 7,9 | 49,0 | 0,56 | 1,29 | 0,22 | 76,9 | 3,03 | 0,12 | 0,04 | 0,04 | $2\times10^{-3}$ | Cl-Na |
| Км-СТ-9 | 40 | 46 | 7,5 | 15,1 | 0,27 | 1,63 | 0,47 | 25,2 | 3,13 | 0,08 | 0,02 | 0,04 | $1\times10^{-3}$ | Cl-Na |
| Оск-1в | 22-50 | 68 | 7,6 | 23,5 | 0,31 | 0,02 | 0,62 | 39,2 | 2,46 | 0,08 | 0,04 | 0,01 | $1\times10^{-3}$ | Cl-Na |
| Бк-1 | 115-118 | 30 | 7,6 | 10,4 | - | 1,18 | 0,12 | 17,3 | 0,29 | 0,13 | 0,08 | - | - | Cl-Na |
| Км-12 | 228 | 96 | 7,5 | 35,0 | 0,20 | 0,17 | 1,15 | 54,2 | 4,76 | 0,05 | 0,05 | 0,02 | $1\times10^{-3}$ | Cl-Na |
| Соленосная гидрогеологическая формация | | | | | | | | | | | | | | |
| Брм-2 | 278-2820 | 338 | 5,8 | 81,4 | 12,1 | 29,0 | 6,71 | 205,0 | 0,23 | 1,10 | 2,86 | - | - | Cl-Na-Ca |
| НТг-1 | 781-831 | 344 | 6,3 | 30,5 | 15,1 | 65,4 | 9,22 | 217,7 | 0,21 | 0,69 | 3,57 | 1,85 | 0,28 | Cl-Ca |
| Км-1 | 979-1135 | 267 | 5,9 | 60,8 | 1,90 | 31,0 | 5,91 | 166,7 | 0,03 | 0,71 | 2,33 | 1,00 | - | Cl-Na-Ca |
| Брм-1 | 1219-1279 | 341 | 5,8 | 41,1 | 25,7 | 51,2 | 11,6 | 207,8 | 0,16 | 0,76 | 2,76 | - | - | Cl-Ca-Na |
| Брм-1 | 1361-1374 | 439 | 5,3 | 23,9 | 35,9 | 90,9 | 14,6 | 270,2 | 0,03 | 1,14 | 2,18 | - | - | Cl-Ca |
| Км-3 | 1366-1443 | 342 | 6,1 | 47,7 | 15,0 | 54,1 | 8,86 | 209,2 | 0,21 | 0,59 | 3,34 | 1,55 | 0,29 | Cl-Ca-Na |
| Тг-1 | 1845-1875 | 310 | 7,1 | 85,0 | 24,0 | 15,2 | 1,55 | 183,8 | 0,55 | - | 0,86 | 0,48 | - | Cl-Na |
| Км-5 | 1890-1900 | 230 | - | 32,0 | 11,5 | 47,0 | 3,80 | 147,3 | - | - | 2,95 | 1,40 | 0,05 | Cl-Ca-Na |
| Км-5 | 1890-1900 | 329 | - | 43,0 | 17,0 | 68,0 | 8,50 | 209,7 | - | - | 2,95 | 2,20 | 0,07 | Cl-Ca |
| Мд-156 | 1965-1977 | 405 | 6,5 | 29,9 | 14,5 | 90,0 | 11,2 | 251,2 | 0,16 | 1,46 | 6,44 | 2,44 | 0,26 | Cl-Ca |
| Км-4 | 1990-2205 | 380 | 6,1 | 49,7 | 19,0 | 68,5 | 8,63 | 237,5 | 0,18 | 0,84 | 4,83 | 2,68 | 0,12 | Cl-Ca-Na |
| Юр-28 | 2090-2100 | 298 | 5,7 | 49,8 | - | 48,4 | 8,99 | 188,2 | 0,55 | 0,70 | 2,51 | 0,82 | 0,05 | Cl-Ca-Na |
| Ом-1 | 2235-2248 | 147 | 4,9 | 30,9 | - | 22,1 | 1,91 | 91,6 | 0,57 | 0,18 | 1,96 | - | - | Cl-Na-Ca |
| Подсолевая гидрогеологическая формация | | | | | | | | | | | | | | |
| Юр-76 | 252-2530 | 249 | 4,2 | 57,5 | 2,12 | 24,8 | 7,05 | 158,0 | 0,02 | - | 1,79 | 1,08 | 0,05 | Cl-Na-Ca |
| Ол-152 | 2030-2248 | 366 | 5,5 | 49,5 | 15,0 | 57,9 | 8,65 | 230,8 | 0,27 | 0,65 | 3,34 | 0,30 | 0,03 | Cl-Ca-Na |
| Мд-156 | 2136-2147 | 240 | 2,3 | 17,9 | - | 50,4 | 13,1 | 155,0 | 0,58 | 0,00 | 3,33 | 1,04 | 0,01 | Cl-Ca-Mg |
| Км-15 | 2202 | 411 | 5,4 | 10,5 | 20,0 | 118 | 12,0 | 265,9 | 0,05 | 0,23 | 5,78 | 4,30 | 0,18 | Cl-Ca |
| Ен-154 | 2212-2271 | 369 | 6,1 | 43,8 | 11,2 | 61,6 | 14,5 | 231,9 | 0,20 | 0,24 | 5,55 | 1,00 | 0,14 | Cl-Ca-Na |
| Ос-1 | 2235-2248 | 150 | 6,7 | 31,3 | - | 22,1 | 1,90 | 91,6 | 0,57 | 0,11 | 1,96 | 0,53 | 0,03 | Cl-Na-Ca |
| Км-9 | 2228-2304 | 214 | - | 41,4 | 3,70 | 29,1 | 4,74 | 132,2 | 0,001 | 0,06 | 2,36 | 1,19 | 0,03 | Cl-Na-Ca |
| Юр-53 | 2298-2317 | 255 | 5,2 | 58,4 | 5,06 | 24,0 | 6,38 | 160,1 | 0,09 | 0,24 | 1,10 | - | - | Cl-Na-Ca |
| Юр-30 | 2318-2325 | 242 | 5,5 | 37,3 | 3,63 | 21,6 | 14,8 | 141,0 | 0,91 | 0,51 | 2,88 | - | - | Cl-Na-Mg-Ca |
| Юр-20 | 2314-2404 | 222 | 5,2 | 51,5 | - | 23,1 | 6,99 | 140,2 | 0,44 | 0,02 | 2,30 | 0,67 | 0,05 | Cl-Na-Ca |
| Юр-19 | 2347-2375 | 184 | 6,8 | 43,2 | - | 20,4 | 4,46 | 115,4 | 0,57 | 0,15 | 2,08 | 0,33 | 0,03 | Cl-Na-Ca |
| Км-9 | 2353-2363 | 226 | 5,0 | 42,8 | 4,10 | 32,0 | 5,50 | 140,7 | 0,001 | 0,31 | 2,69 | 1,32 | 0,04 | Cl-Na-Ca |
| Юр-25 | 2372-2380 | 184 | 6,0 | 38,3 | 3,25 | 13,6 | 9,97 | 112,9 | 0,41 | 0,31 | 5,65 | - | - | Cl-Na-Mg |
| Юр-34 | 2374-2380 | 168 | 4,8 | 27,8 | 2,75 | 14,2 | 12,7 | 106,4 | 1,35 | 0,10 | 2,11 | - | - | Cl-Na-Mg |
| Ен-154 | 2378-2439 | 315 | - | 52,1 | - | 54,0 | 7,50 | 195,8 | 1,05 | 0,21 | 4,56 | 1,56 | 0,10 | Cl-Ca-Na |
| Юр-55 | 2394-2404 | 205 | 3,1 | 45,9 | 3,25 | 19,4 | 6,44 | 126,0 | 0,68 | 0,00 | 2,65 | 0,45 | 0,04 | Cl-Na-Ca |
| Юр-15 | 2418-2421 | 217 | 5,1 | 47,5 | 5,00 | 21,2 | 6,20 | 133,4 | 0,51 | 0,06 | 0,70 | - | - | Cl-Na-Ca |
| Юр-72 | 2446-2470 | 240 | 6,3 | 57,2 | 4,57 | 22,8 | 5,37 | 147,4 | 0,41 | 0,55 | 1,27 | - | - | Cl-Na-Ca |
| Юр-69 | 2454-2462 | 231 | 4,2 | 48,3 | 4,00 | 18,0 | 12,2 | 146,0 | 0,92 | 0,18 | 1,68 | 0,43 | 0,03 | Cl-Na |
| Юр-106 | 2455-2464 | 117 | 5,4 | 22,0 | 0,04 | 13,0 | 5,84 | 68,9 | 6,80 | 0,20 | 0,37 | - | - | Cl-Na-Ca |
| Км-10 | 2505-2569 | 272 | 5,2 | 52,6 | 4,40 | 35,9 | 7,30 | 168,1 | 0,45 | 0,31 | 2,98 | 1,07 | 0,06 | Cl-Na-Ca |
| Бк-1 | 2725-2813 | 470 | 5,4 | 22,6 | 26,4 | 109 | 13,4 | 286,6 | 0,13 | 1,20 | 6,35 | 5,23 | 0,26 | Cl-Ca |

Нижнюю подсолевую гидрогеологическую формацию составляют карбонатный, терригенно-сульфатно-карбонатный, терригенный и рифейский регионально рассолоносные комплексы. Практически повсеместно они содержат в различной степени метаморфизованные крепкие, реже сверхкрепкие, хлоридные кальциево-натриевые и натриево-кальциевые рассолы.

Независимо от состава главных компонентов рассолы подсолевой формации имеют меньшую минерализацию (постепенно снижается до 120–250 г/дм$^3$), чем рассолы нижнекембрийских комплексов. Это обусловлено различием палеогидрогеологических условий и, главное, отсутствием галогенных образований в отложениях рифея и венда, изначальные рассолы которых были менее минерализованы, чем нижнекембрийские.

В большинстве проб пластовых вод, полученных из рифейских отложений, натрий преобладает над ионом кальция и магния, крайне редко его содержание сравнимо с количеством кальция. Из анионов (как и в соленосной формации) господствует хлор (табл.).

Содержание сульфатов и гидрокарбонатов по району незначительное. Кислотно-щелочной показатель меняется от 2,3 до 6,8, то есть в подсолевой гидрогеологической формации присутствуют воды от сильнокислых до нейтральных (преобладают – слабокислые).

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные геохимические особенности подземных вод и рассолов ЮТЗ определяю возможности их дальнейшего практического использования.

Водоносные комплексы верхней части надсолевой формации вмещают основную часть запасов пресных вод питьевого качества, что позволяет рассматривать их как основной источник пресных вод хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения.

Особенности геохимии соленосной формации свидетельствуют о надёжной изоляции входящих в её состав водоносных горизонтов и комплексов не только от инфильтрационных вод, но и друг от друга. Высокая минерализация вод не позволяет использовать их для целей питьевого водоснабжения. Всё это делает водоносные горизонты данной гидрогеологической формации наиболее привлекательными при выборе их под закачку подтоварных вод и промстоков.

С подземными водами подсолевой гидрогеологической формации связаны основные объекты нефте- и газодобычи, поэтому водоносные горизонты и комплексы могут представлять большой интерес в качестве источников воды для организации системы поддержания пластового давления, в меньшей мере они могут использоваться и как объекты утилизации подтоварных вод и промстоков. Для минимизации негативного гидродинамического воздействия на разрабатываемые залежи с этой целью следует рассматривать только те горизонты и комплексы, которые залегают ниже уровня водонефтяного контакта.

Следует также отметить, что рассолы изучаемой территории характеризуются высокими концентрациями полезных компонентов, и обладают значительными ресурсами таких микроэлементов как литий, бром, стронций, бор, йод, рубидий и многих других. Что делает их привлекательными с точки зрения добычи гидроминерального сырья.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-17-01158) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00452.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басков Е.А. Главные черты распространения и формирования основных типов подземных рассолов Сибирской платформы // Труды ВСЕГЕИ. – 1976. – Т. 246. – С. 61-75.

2. Букаты М.Б. Гидрогеологическое строение западной части Сибирской платформы (в связи с поиском, разведкой и разработкой месторождений нефти и газа) // Геология и геофизика, № 11. – Т. 50, 2009. – С. 1201-1218.

3. Вожов В.И. Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2006. – 209 с.

4. Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. – Новосибирск: Наука, 1978. – 273 с.

5. Зайцев И.К. Гидрогеохимия СССР. – Л.: Недра, 1986. – 239 с.

6. Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. – М.: Наука, 1966. – 332 с.

7. Шварцев С.Л. Химический состав и изотопы стронция рассолов Тунгусского бассейна в связи с проблемой их формирования // Геохимия. – 2000. – № 11. – С. 1170-1184.

# MAIN GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF GROUND WATER AND BRINES OF THE YURUBCHENO–TOKHOMO HYDROCARBON ACCUMULATION ZONE

**Trifonov N.S.**[1, 2]
[1] *Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia, E-mail: Trifonovnik@mail.ru*
[2] *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk*

ABSTRACT. The geochemical analysis of brine composition of the Yurubcheno–Tokhomo hydrocarbon accumulation zone is performed. The analysis showed that fresh, brackish, saline waters and brines of various chemical types and degrees of mineralization are deposited in the study area. Mineralization increases with depth, but this pattern is not observed in oil-and-gas deposits of Vendian and Riphean. The most mineralized brines occur in the saline hydrogeological formation. On the basis of Geochemistry data of groundwaters and brines possibilities of their further practical use are defined.

# 8. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОТЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДА-ПОРОДА

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-466-468

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МИКРОБНЫХ МАТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЗОН ГИДРОТЕРМЫ АЛЛА (БАЙКАЛЬСКАЯ РИФТОВАЯ ЗОНА)

**Бархутова Д.Д., Будагаева В.Г., Малыгин А.В., Зайцева С.В., Лаврентьева Е.В.**
*ФГБУН Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, E-mail: darima_bar@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности помимо основных конституционных элементов (C, N, O, P, S, H) используют щелочные и щелочноземельные металлы, элементы переменной валентностью, получая энергию в окислительно-восстановительных процессах. Термальная щелочная вода слабоминерализованного источника Алла (температура 34-59˚С, pH 9,2- 9,7) относится к гидрокарбонатно-сульфатно-натриевому типу. Проведен микроэлементный анализ минеральной воды и микробных матов из разных биологических зон гидротермы Алла. Для высокотемпературных зон (55-58˚С) характерно накопление в микробных матах редкоземельных и щелочноземельных элементов, низкотемпературных зон (32,8-34,4 ˚С) - радиоактивных элементов и переходных металлов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение микробных сообществ гидротерм, основанное на системном подходе и рассматривающее микробное сообщество как целостную систему взаимосвязанных между собой и средой обитания микроорганизмов, позволяет установить значимость осуществляемых микробным сообществом процессов для функционирования природной экосистемы [1]. Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности помимо основных конституционных элементов (C, N, O, P, S, H) используют щелочные и щелочноземельные металлы, элементы переменной валентностью, получая энергию в окислительно-восстановительных процессах. Ранее были получены данные о распределении элементов между органической и минеральной частями микробного сообщества гидротерм Баргузинской долины [2]. Наши исследования проводились с целью оценки аккумуляции и распределения микроэлементов термофильным микробным сообществом.

### 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлась гидротерма Алла (Байкальская рифтовая зона) Свыше 46 выходов горячей сульфатно-гидрокарбонатной сероводородной воды гидротермы Алла приурочены к месту пересечения Баргузинского разлома с северо-западным разрывом, по которому заложена долина одноименной р. Алла. В теплых ручьях по изливу термальных вод происходит развитие и дифференциация микробных сообществ с формирование биологических зон в зависимости от физико-химических факторов.

Значение температуры воды в местах развития микробных матов (на 2 станциях) варьировала от 34,4(Al-5) до 58,1˚С(Al-3), pH воды – от 9,2 до 9,6, содержание сульфидов – от 2,25 до 13,25 мг/л. Тонкие (не более 0,5 см) микробные маты зелено-коричневого цвета выявлены при температуре 55˚С (станция 1) (при этом температура воды у излива могла достигать 64,4˚С). При температуре 59°С развивался микробный мат оранжевого цвета толщиной до 2 см. Следует отметить, что эти 2 станции находились на расстоянии не более 1 м друг от друга.

Пробы воды и микробных матов были отобраны в летний период 2014 г. Для определения микроэлементного состава использован многоэлементный анализ ИСП-МС анализ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На 2 станциях гидротермы Алла, где развивались микробные маты, был определен микроэлементный состав: в воде – 53 элемента, а в микробных матах – 40 элементов.

Сравнительный анализ состава доминирующих таксонов в микробных матах на выявил существенные различия в зависимости от температуры: при температуре 55˚С и 58˚С в составе микробного сообщества преобладали термофильные бактерии филогенетически разнообразных группы Atribacteria, Nitrospirae, Chloroflexi. При понижении температуры до 34,4˚С – доминировали Proteobacteria.

Микроэлементный анализ минеральной воды и микробных матов показал присутствие щелочных и щелочноземельных металлов, переходных металлов, металлоидов и неметаллов, редкоземельных и радиоактивных элементов.

Наибольшую концентрацию в воде имели такие элементы как Fe (479,47-1294 мкг/л ), Al (70,55- 444,91), Sr (276,74-345,51), Cr (50,18-184,03), Ni (215,01-369,33), Zn (343,72-411,73). Также отмечено высокое содержание таких элементов как Pb (до 98,96 мкг/л), B(до 85,77), Li (до 75,61),Ti (до 56,65), Mn (19,76) P (до 46,31) Cu (до 30,28), Ba (до21,96), Rb (до 15,36).

Следующую группу (с концентрацией от 1 до 9 мкг/л) составили Ba, W, Mo, Sn, Ge, а также редкоземельные элементы La и Ce. Другие редкоземельные (в основном лантаноиды и Sc) присутствовали в воде в небольшом количестве и имели концентрацию от 0,006 до 0,5 мкг/л. Радиоактивные элементы Th и U имели в воде концентрацию 0,12-0,2 и 0,09-1,42 мкг/л (таблица).

Таблица. Элементный состав воды и микробных матов

| Проба | Al-3 вода | Al-3 мат | Al-5 вода | Al-5 мат |
|---|---|---|---|---|
| Элемент | мкг/л | мкг/г | мкг/л | мкг/г |
| Rb | 12,85 | 7,6 | 7,431 | 7,6 |
| Be | 0,0297 | 0,57 | 0,0196 | 0,29 |
| Sr | 276,74 | 1240 | 296,16 | 729 |
| Ba | 8,382 | 150 | 21,96 | 189 |
| Sc | 0,0192 | - | 0,0112 | |
| Ti | 15,50 | 497 | 20,66 | 559 |
| V | 0,4732 | 12,4 | 0,5266 | 12,6 |
| Cr | 50,18 | 8,9 | 99,21 | 8,5 |
| Mn | 8,687 | 91 | 10,51 | 108 |
| Co | 0,4815 | 1,73 | 0,7343 | 1,73 |
| Ni | 215,01 | 2,81 | 282,16 | 3,01 |
| Cu | 30,28 | 7,8 | 21,25 | 4,58 |
| Zn | 383,71 | 14,1 | 411,73 | 14,1 |
| Y | 0,0451 | 2,26 | 0,0414 | 2,73 |
| Zr | 0,6653 | 20 | 0,3760 | 21 |
| Nb | 0,0047 | 1,30 | 0,0048 | 1,73 |
| Lu | 0,0014 | 0,033 | 0,0010 | 0,044 |
| Hf | 0,0202 | 0,56 | 0,0112 | 0,55 |
| Ta | 0,0014 | 0,083 | 0,0009 | 0,091 |
| Ga | 3,099 | 3,39 | 1,639 | 3,62 |
| Pb | 98,96 | 1,96 | 85,59 | 2,03 |
| La | 0,6634 | 9,0 | 0,7908 | 3,97 |
| Ce | 0,7280 | 12,8 | 0,8767 | 7,2 |
| Pr | 0,0279 | 1,35 | 0,0304 | 0,90 |
| Nd | 0,0842 | 4,635 | 0,0926 | 3,52 |
| Eu | 0,0031 | 0,165 | 0,0024 | 0,19 |
| Dy | 0,0070 | 0,42 | 0,0110 | 0,48 |
| Ho | 0,0020 | 0,073 | 0,0021 | 0,097 |
| Er | 0,0037 | 0,27 | 0,0056 | 0,33 |
| Yb | 0,0050 | 0,24 | 0,0050 | 0,26 |
| Th | 0,1939 | 0,76 | 0,1158 | 0,50 |
| U | 0,4627 | 1,27 | 1,421 | 3,52 |

Известна важная роль микроорганизмов в в миграции и селективном использовании таких элементов (B, F, Si, Ag, Cd, Sr, Ba и др.) благодаря разнообразным формам метаболизма. В микробных матах, также как и в воде, определены высокие концентрации таких элементов как Sr (729-1240 мкг/г воздушно-сухой массы), Ba (150-189), Ti (497-559), Mn (91-108), V (12,4-12,6).

В микробных матах отмечены высокие концентрации редкоземельных элементов: концентрация Ce достигала 12,8 мкг /г в пересчете на воздушно-сухую массу, при его содержании в воде 2,22 мкг/л, концентрация La была равна 9 мкг /г в микробном мате при его концентрации в воде 1,608 мкг/л, Nd – 4,36 мкг /г при концентрации в воде 0,084 мкг/л, Y – 1,3-1,73 мкг/г при содержании в воде 0,04-0,18 мкг/л. В микробных матах из низкотемпературной зоны содержание урана достигало 3,52 мкг/г (таблица).

Анализ полученных данных показал, что содержание редкоземельных и щелочноземельных элементов в микробных матах высокотемпературных зон гидротермы Алла (55-58˚C) было выше, чем в микробных матах из низкотемпературных зон (32,8-34,4˚ C). И наоборот, более высокие концентрации радиоактивных элементов, также ниобия и тантала, иттрия (переходных металлов) были характерны для микробных матов из низкотемпературных зон.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в термофильных микробных матах из высокотемпературных зон более эффективно концентрируются редкоземельные и щелочноземельные элементы, а в матах из низкотемпературных зон гидротермы – радиоактивные и переходные элементы (металлы).

*Исследования выполнены в рамках темы госзадания № госрегистрации АААА-А17-117011810034-9* .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заварзин, Г.А. Бактерии и состав атмосферы / Г.А. Заварзин. - М.: Наука, 1984. – 199 с.

2. Lazareva E.V., Bryanskaya A.V., Zhmodik S.M., Kolmogorov Y.P., Pestunova O.P., Barkhutova D.D., Zolotarev K.V., Shaporenko A.D.. Elements redistribution between organic and mineral parts of microbial mats: SRXFA research (Baikal Rift Zone) // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, A, 603, (2009) 137-140.

# ELEMENT COMPOSITION OF MICROBIAL MATS FROM DIFFERENT BIOLOGICAL ZONES OF THE ALLA HOT SPRING (BAIKAL RIFT ZONE)

**Barkhutova D.D., Budagaeva V.G., Malygin A.V., Zaitseva S.V., Lavrentyeva E.V.**
*Institute of General and Experimental Biology SB RAS, Ulan-Ude, Russia, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, 6*

ABSTRACT: In addition to the basic constitutional elements (C, N, O, P, S, H) microorganisms use alkaline and alkaline earth metals, elements of variable valence in the process of life, obtaining energy in the redox processes. The thermal alkaline water of the weakly mineralized Alla spring (temperature 34-59 ° C, pH 9.2-9.7are the hydrocarbonate-sulphate-sodium type. In different biological zones of the Alla spring a microelement analysis of mineral water and microbial mats has been carried out. The high-temperature zones (55-58 ° C) are characterized by the accumulation in the microbial mats of rare-earth and alkaline-earth elements, low-temperature zones (32.8-34.4 ° C) - radioactive elements and transition metals.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-469-471

# АДСОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИВЫМИ И МЕРТВЫМИ КУЛЬТУРАМИ ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ГРАМОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

**Калитина Е.Г., Еловский Е.В., Харитонова Н.А.**
*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: microbiol@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: Исследована адсорбция РЗЭ разными культурами микроорганизмов в растворах с различной кислотностью среды. Показано, что для разных групп бактерий при pH=7 и pH=4 характерно преобладание в паттернах легких РЗЭ, в более кислых растворах при pH=2 отмечено доминирование тяжелых РЗЭ, особенно лютеция, иттербия и тулия. Сорбция РЗЭ микроорганизмами также зависила от времени нахождения бактерий в растворе с РЗЭ (5 минут, 2 часа, сутки) и концентрации биомассы. Динамика сорбции РЗЭ при разных pH отличалась. В нейтральных растворах при pH=7 наибольшее насыщение биомассы бактерий РЗЭ достигалось в первые 5 минут эксперимента, при этом это было характерно для всех исследуемых штаммов бактерий в различных концентрациях.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что способность концентрировать химические элементы свойственна всем живым организмам. На концентрационную функцию живого вещества как на важнейшую часть его геохимической деятельности указывал В.И. Вернадский. Достаточно подробно исследована способность микроорганизмов накапливать тяжелые металлы в клетках за счет процессов транспорта, а также механизмы устойчивости микроорганизмов к тяжелым металлам. Способность клеток микроорганизмов к адсорбции редкоземельных элементов (РЗЭ) очень слабо изучена [2,5-6]. Однако известно, что бактерии способны существенно влиять на поведение РЗЭ, участвуя в процессах их водной миграции [1,3-4]. В связи с этим целью данной работы являлось изучить биосорбцию РЗЭ живыми и мертвыми культурами бактерий в растворах с pH 2, 4, 7 в условиях лабораторного эксперимента.

Изучение закономерностей взаимодействия микроорганизмов с металлами важно как для понимания процессов миграции металлов в окружающей среде, так и в связи с разработкой биотехнологических методов очистки сточных вод и извлечения ценных элементов из промышленных растворов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования биосорбции РЗЭ из различных природных и техногенных вод Приморского края было выделено шесть штаммов гетеротрофных бактерий, проявляющих устойчивость к РЗЭ. Чистые культуры бактерий получали методом Дригальского. Морфологию бактерий определяли на оптическом микроскопе Axio Lab.A1, Carl Zeiss. Дифференцировку бактерий по типу их клеточной стенки проводили с помощью метода Грамма. Идентификацию микроорганизмов проводили с помощью морфологических, культуральных и биохимических ("bioMerieux", Франция) методов. Бактерии выращивали на питательной среде YK [7]. Подготовку бактерий к эксперименту, накопление биомассы микроорганизмов и определение сухого веса бактерий проводили по ранее описанной методике [2]. Сорбционные эксперименты проводили в полипропиленовых колбах объемом 50 мл. В колбы наливали 0,010 М раствор NaCl, куда вводили раствор РЗЭ, концентрация которых составляла 10 ppb или 1мкг/л. Стандартный раствор РЗЭ был добавлен в различные концентрации бактериальных суспензий (0,005 г/л, 0,02 г/л, 0,1 г/л) разных культур микроорганизмов. Исследовали сорбцию РЗЭ живыми и мертвыми культурами бактерий при различных условиях кислотности растворов (pH=7, pH=4, pH=2) и различном времени взаимодействия бактерий с РЗЭ. После внесения биомассы образцы осторожно встряхивали на качалке при режиме 100 об/мин и спустя 5 минут, 2 часа и сутки, водную фазу отделяли от бактерий путем фильтрации с использованием мембранных нитроцеллюлозных фильтров (25 мм, 0,22 мкм, Sartarius). Фильтрат подкисляли высокочистой концентрированной $HNO_3$ до 5 %-тов по объему (разбавление при этом рассчитывалось весовым методом) и хранили до анализа при $4^0$ С. Первая процедура обеспечила отделение растворенных форм изучаемых элементов от сорбированных на клеточных стенках бактерий, а вторая консервацию раствора и стабилизацию элементов в нем до непосредственного проведения инструментальных испытаний. Для определения концентраций элементов в подкисленных фильтратах использовался квадрупольный масс-спектрометр с ин-

дуктивно связанной плазмой Agilent 7700x с фторопластовой системой введения образца в режиме анализа низкоминерализованных растворов. Корректировка дрейфа прибора и матричного эффекта осуществлялась по внутреннему стандарту In. Добавление In из его раствора с концентрацией 50 мкг/л в анализируемый раствор было автоматизировано и реализовано непосредственно в системе ввода образца посредством смешивания двух потоков из двух трубок в один при направлении последнего напрямую в распылитель. Смешение потоков происходило таким образом, что разбавление по In составляло порядка 20 раз. Расчет концентраций элементов выполнялся методом внешнего калибровочного графика.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования показали, что процесс биосорбции РЗЭ бактериями протекал в широком диапазоне pH, при этом сорбционная способность биомассы микроорганизмов увеличивалась с ростом pH. При нейтральной реакции среды (pH=7) сорбция РЗЭ была наибольшей у всех исследуемых штаммов бактерий, при этом значения коэффициента Log Kd варьировали для концентрации биомассы 0,005 г/л от 7,26 (Lu) до 8,30 (La) (Curtobacterium sp.), от 7,19 (Lu) до 8,16 (Pr) (Microbacterium sp), от 7,15 (Lu) до 8,74 (La) (Pseudomonas sp.), от 7,26 (Lu) до 8,92 (Pr) (Bacillus sp.). При снижении кислотности раствора интенсивность сорбции РЗЭ у всех исследуемых бактерий постепенно снижалась, достигая средних значений коофициента log Kd 6,22 (Curtobacterium sp.) – 6,61 (Pseudomonas sp.) (pH=4) и 4,96 (Microbacterium sp.) (pH=2). Более низкие значения сорбции РЗЭ в кислых условиях, вероятно, можно объяснить снижением сорбционной емкости биомассы ввиду частичного гидролиза клеточных стенок бактерий. Для всех изученных штаммов гетеротрофных бактерий были отмечены характерные особенности сорбции РЗЭ при различной кислотности растворов. На примере штамма Bacillus sp. показано распределение легких и тяжелых РЗЭ в различных условиях pH. Так, при pH=7 картина распределения РЗЭ в бактериальных клетках характеризовалась более сильным обогащением легких РЗЭ таких как лантан, церий, празеодим, неодим, при pH=4 в паттернах преобладали также легкие РЗЭ: празеодим, церий, неодим, в более кислых растворах при pH=2 во всех бактериальных штаммах наблюдалось более сильное преобладание тяжелых РЗЭ, особенно лютеция, иттербия и тулия. Такое распределение РЗЭ по группам было характерно для всех изученных грамположительных и грамотрицательных гетеротрофных бактерий в разных концентрациях биомассы.

Сорбция РЗЭ микроорганизмами также зависила от времени нахождения бактерий в растворе с РЗЭ (5 минут, 2 часа, сутки) и концентрации биомассы. Отмечено, что с увеличением концентрации биомассы бактерий значения коэффициента распределения log Kd снижались. Это было характерно для всех изученных бактерий в растворах с разным pH. Динамика сорбции РЗЭ при разных pH отличалась. В нейтральных растворах при pH=7 наибольшее насыщение биомассы бактерий РЗЭ достигалось в первые 5 минут эксперимента, при этом это было характерно для всех исследуемых штаммов бактерий в различных концентрациях 0,005 г/л, 0,02 г/л, 0,1 г/л. Затем у большинства штаммов бактерий наблюдали постепенное снижение средних значений log Kd с увеличением времени взаимодействия бактерий с РЗЭ (5 м, 2 ч, сутки) в разных концентрациях, что можно вероятно можно объяснить тем, что РЗЭ, которые были первоначально сорбированы бактериальными клетками были выпущены бактериями обратно в раствор. Скорее всего, это могло быть связано с выделением растворимых органических молекул из бактериальных клеток, которые могли образовывать комплексы с РЗЭ. Таким образом, наиболее вероятным механизмом биосорбции РЗЭ при pH=7 является быстрое поглощение РЗЭ из раствора клетками бактерий за счет хемосорбции. Затем, ввиду токсичности РЗЭ для бактерий, микроорганизмы выделяют ферменты, что способствует частичному извлечению РЗЭ из клеточных стенок бактерий и снижению концентрации РЗЭ в бактериях. В более кислой среде при pH=4 и pH=2 поглощение РЗЭ бактериальными клеточными стенками снижалось, вследствии снижения сорбционной емкости биомассы, что отражалось в колебаниях сорбции – десорбции РЗЭ бактериями с течением времени эксперимента (5 мин, 2 часа, сутки), при этом для некоторых штаммов бактерий максимальные значения сорбции РЗЭ отмечали в 2 часа и на сутки эксперимента. Также очень большое значение имеет жизнеспособность клеток микроорганизмов. Поэтому были изучены различия в сорбционной способности живых и мертвых клеток различных бактерий. Результаты исследований

показали, что процесс биосорбции РЗЭ с участием жизнеспособных клеток бактерий при разных pH для большинства бактерий протекал интенсивнее, чем в присутствие мертвой биомассы. Это можно объяснить тем, что мертвые клетки бактерий способны поглощать РЗЭ только посредством пассивной сорбции, тогда как в случае живых микроорганизмов задействуются механизмы активной сорбции.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что эффективность биосорбции РЗЭ микроорганизмами в значительной степени определяется значением pH-раствора, физиологическим состоянием и концентрацией бактерий, а также временем, в течение которого микроорганизмы контактируют с РЗЭ. Повышение pH до 7 сопровождается увеличением сорбционной способности живой и мертвой биомассы в отношении РЗЭ, с увеличением концентрации бактерий значения коэффициента сорбции РЗЭ постепенно снижаются. Процесс биосорбции РЗЭ живыми бактериями протекал более интенсивнее, чем мертвыми. Увеличение времени взаимодействия бактерий с РЗЭ приводит сначала к постепенному снижению сорбции, в связи с отдачей катионов РЗЭ обратно в раствор в результате ослабления электростатических взаимодействий катионов с группами биополимеров бактериальной клетки, затем следует небольшое повышение сорбции вследствие связывания РЗЭ с веществами клетки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах // Почвоведение. – 2012. – №1. – С. 1-13.

2. Калитина Е.Г., Еловский Е.В., Харитонова Н.А. Адсорбция редкоземельных элементов грамположительными и грамотрицательными штаммами бактерий при различных условиях pH // XII молодежная школа-конференция с международным участием «Актуальные аспекты современной микробиологии». 2017. – С. 49-51.

3. Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. – 2007. – №11. – С. 85-96.

4. Emmanuel C., Ananti T., Anandkumar B., Maruthamuthu S. Accumulation of rare earth elements by siderofore-forming Arthrobacter luteolus isolated from rare earth environment of Chavara, India // J. biosci. – 2012. – 37 (1). – P. 25-31.

5. Ozaki T., Suzuki Y., Nankawa T., Yoshida T., Ohnuki T., Kimura T., Francis A.J. Intaractions of rare earth elementa with bacteria and organic ligands // Journal of Alloys and compounds. – 2006. – P.1334-1338.

6. Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K., Kato K., Fortin D. Adsorbtion of rare eath elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // Chemical geology. – 2005. – V. 219. – P. 53-67.

7. Youchimizu M., Kimura T. Study of intestinal microflora of Salmonids // Fish. Pathol. – 1976. – 10 (2). – P. 243-244.


## ADSORPTION OF RARE-EARTH ELEMENTS BY LIVING AND DEAD CULTURES OF GRAM-POSITIVE AND GRAM-NEGATIVE MICROORGANISMS UNDER DIFFERENT ACIDITY CONDITIONS OF SOLUTIONS


**Kalitina E.G., Elovskii E.V., Kharitonova N.A.**

*Far Eastern Geological Institute, Far East Division, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia,*
*E-mail: microbiol@mail.ru*



ABSTRACT: The adsorption of REE by different cultures of microorganisms in solutions with various acidities of the medium has been studied. It was shown that for the different groups of bacteria at pH = 7 and pH = 4, predominance of rare-earth elements predominates in light patterns, in more acidic solutions at pH = 2 dominated heavy REE, especially lutetium, ytterbium and thulium. Sorption of REE by microorganisms also depended on the time of bacteria in solution with REE (5 minutes, 2 hours, day) and biomass concentration. The dynamics of sorption of REE at different pHs differed. In neutral solutions at pH = 7, the greatest saturation of the biomass of REE bacteria was achieved in the first 5 minutes of the experiment, while this was characteristic for all the bacterial strains studied in various concentrations.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-472-475

# ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СОДОВЫХ ОЗЕРАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Федоров И.А., Борзенко С.В.**
*Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, Чита, Россия, E-mail:fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены результаты химических исследований и термодинамического моделирования состава природных вод содовых озер Восточного Забайкалья, определены основные формы нахождения некоторых металлов. Установлено, что основным барьером на пути концентрирования в озерах для основных катионов выступают минералы, с которыми вода находится в равновесии и даже пересыщена ими. Количество связанных в комплексы металлов и их положения в рядах определяются содержанием органического вещества, свойствами этих металлов, а также основными геохимическими параметрами среды.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Вопросы комплексообразования и строения координационных соединений металлов с гумусовым веществом (ГВ) в водных экосистемах занимают важное место и являются достаточно изучаемой областью гидрогеохимии [2]. Обладая макролигандными свойствами, ГВ вносит существенный вклад в инактивацию большинства металлов снижая их токсичность и биодоступность [3]. Селективность ионов металлов позволяет ранжировать их по склонности к сорбции ГВ в зависимости от физико-химических параметров среды их нахождения [6]. В этом плане проведена огромная работа по установлению значений констант устойчивости ГВ с металлами, форм их нахождения в водах в зависимости от природной климатической зоны, определены ряды устойчивости Ме-ГВ в болотно-озерных системах [7]. Между тем, для рассматриваемого региона подобных исследований ранее не проводилось.

Современные термодинамические модели [5], например, NICA model, на использовании которых основаны компьютерные комплексы для моделирования, позволяют с большой достоверностью моделировать биогеохимические процессы, протекающие в системе вода – горная порода – органическое вещество – газ и определять роль ГВ в рассеивании или концентрировании металлов в природных водах.

Основная цель настоящей работы заключается в выявлении с помощью термодинамических расчетов основных форм миграции некоторых металлов и ранжировании по степени связывания их фульвовыми (ФК) и гуминовыми (ГК) кислотами в водах некоторых содовых озер Восточного Забайкалья.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования – минеральные озера Восточного Забайкалья: Цаган-Нур, Байм-Булак, Цаган-Нор, Зун-Торей, Гонга-Нур, Хара-Торум, Харанор, Холбон, Доронинское. Химико-аналитический анализ выполнялся общепринятыми методами [4]. Концентрации металлов устанавливались методами атомной спектрометрии. Потенциометрическими методами определялись pH, Eh, $F^-$. Титриметрией – $CO_2$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$. Фотометрическими методами устанавливались количества Si, P, $S^2$, ГК, ФК и химическое потребление кислорода (ХПК), по которому оценивали содержание в водах органического углерода.

Формирование комплексов с органическими веществами, в частности с ФК и ГК, рассматривалось для основных катионов Ca, Mg, Na, K и некоторых микроэлементов Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Al. Расчет форм миграции проводился с использованием компьютерной программы MINTEQ (версия 3.1) и встроенной базы данных констант устойчивости комплексов металлов (Generic NICA-Donnan model). Также учитывалось протекание конкурентных реакций, таких как реакции образования гидроксидных, гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных комплексов металлов.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

По пространственному положению все озера относятся к Онон-Борзинской лимнической системе. Все они бессточные, повышенная соленость их вызвана испарительным концентрированием вод. Согласно делению вод по минерализации, пять из девяти озер относятся к солоноватым – оз. Байм-Булак (2,49 г/л), оз. Хара-Торум (2,67 г/л), оз. Харанор (5,61 г/л), оз. Цаган-Нор (5,73 г/л), и оз. Гонга-Нур (6,49 г/л); остальные к соленым – оз. Цаган-Нур (12,9 г/л), оз. Зун-Торей (13,4 г/л), оз. Доронинское (22,5 г/л) и оз. Холбон (28,4 г/л). Величина pH в данных озерах колеблется от 9,18 до 9,75. Все они относятся к

содовому типу (по Курнакову-Валяшко) [1]. В сумме анионов доминируют карбонатный комплекс ($CO_3^{2-}$+$HCO_3^-$) и хлорид-ион $Cl^-$. Сульфаты в значимых количествах (более 20 мг-экв. %) присутствуют в двух озерах: Харанор и Гонга-Нур. Среди катионов основным является натрий. Доля кальция и магния становится заметнее в менее минерализованных и щелочных озерах (оз. Байм-Булак и Гонга-Нур). В широких границах изменяются концентрации металлов Максимальный диапазон характерен для Fe и Zn, содержания которых варьируют в пределах нескольких математических порядков (2,5-382,0 мг/л и 0,78-15,41 мг/л соответственно). В меньших масштабах изменяются концентрации Co и Pb (0,2-2 мг/л и 0,1-9,4 мг/л соответственно). Содержание растворенного $C_{орг}$ варьирует от 15,5 до 108,2 мг/л, определенных в оз. Харанор и оз. Доронинское соответственно. ГВ представлены преимущественно ФК, с содержанием от 7,13 (оз. Байм-Булак) до 98,3 мг/л (оз. Хара-Торум). В меньших количествах присутствуют ГК с концентрацией от 1,6 мг/л (оз. Байм-Булак) до 6,74 г/л. (оз. Холбон). По большинству озер с ростом солености вод увеличиваются абсолютные содержания основных ионов $Na^+$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$, $Cl^-$ и $C_{орг}$, напротив, $SO_4^{2-}$снижаются; в отношении K, Mg и Ca зависимости отсутствуют (рис. 1).

Расчеты показали, что относительно низкая степень связывания металлов с ГВ отмечается у основных катионов, присутствующих в растворе в виде ионов и комплексов с неорганическими лигандами. Увеличение содержаний ГВ в растворе способствует накоплению Mg-ГВ и Ca-ГВ в количестве до 18 и 31 мол. % соответственно. Для этих металлов характерна тенденция увеличения долей гуминового комплекса с ростом солености вод. Основными же органическими формами их миграции являются комплексы с фульвокислотами, наибольший процент которых приходится на менее минерализованные озера. Основными формами миграции ионов натрия и калия являются $Me^+$, содержания которых составляют более 90 мол. %, и только в соленом оз. Доронинское Na находится (до 20 мол. %) в виде Na-$CO_3$-$HCO_3$.

Стронций и барий обладают низким сродством к ГВ. Наиболее распространены они в форме катионов $Me^{2+}$. В наиболее соленых и щелочных условиях доли $Me^{2+}$ и Me-$CO_3$-$HCO_3$ находятся в сопоставимых количествах. Максимальные содержания бария и стронция в виде органически связанных с ГК- и ФК-лигандами достигают 8,36 и 10,03 мол. % соответственно. Тем не менее, барий, подобно магнию и кальцию, при низкой минерализации (2,5 г/л) связан в комплексы с ФК, при высокой (28,4 г/л) – в комплексы с ГК, а для стронция повсеместно преобладает доля его фульватного ассоциата.

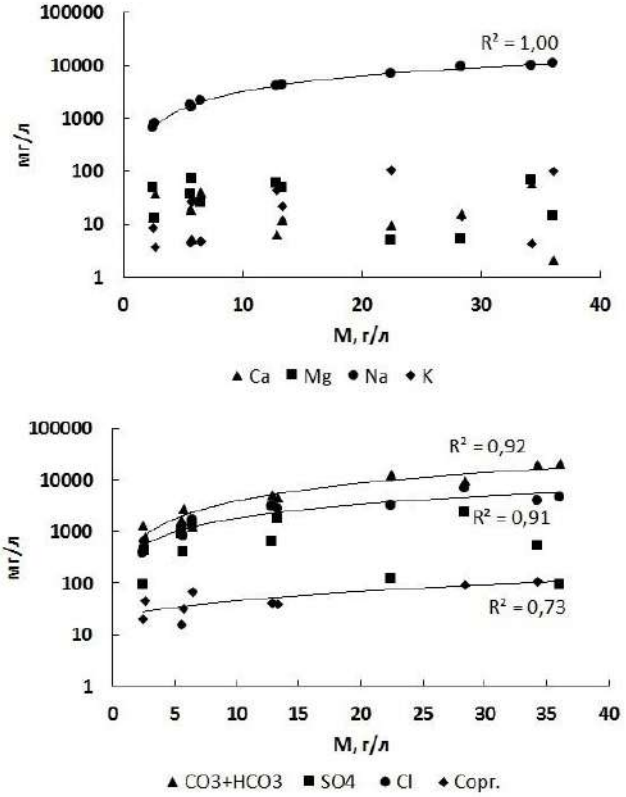



Рис. 1. Распределение содержаний основных ионов и органического углерода относительно минерализации вод

В меньшей степени по сравнению с остальными микроэлементами образование органических комплексов характерно для алюминия, который присутствует в озерных водах более чем на 99% в виде гидроксильного иона $Al(OH)_4^-$. На долю его растворенного фульфатного ассоциата приходятся десятые доли процента, еще ниже содержания гуминового. Марганец мигрирует в основном в виде карбонатного комплекса Mn-$CO_3$-$HCO_3$ и $Mn^{2+}$. Максимальная степень его присутствия в органически связанной форме Mn-ГК и Mn-ФК достигает всего 6 мол. %, при этом с ростом солености вод доля существенно снижается. В отношении основных форм миграции никеля проявляется аналогичная картина, но по сравнению с марганцем он в больших количествах находится в органической форме (среднее 30,2 мол. %). Существенная разница между содержаниями Ni-ФК и Ni-ГК проявляется в области относительно низких и высоких значений солености и pH.

Максимальная степень связывания с ГВ характерна для Cu, присутствующей в растворе преимущественного в форме Cu-ФК (64,8–94,3, среднее 83,7) мол. %. На долю Cu-ГК приходится всего от 5,7 до 35,3, при среднем 16,3 мол. %. При этом относительное содержание меди в виде неорганических соединений, в частности $Cu\text{-}CO_3\text{-}HCO_3$, остается несоизмеримо малым (менее 1 мол. %). Имеет место зеркально-симметричный характер распределения относительных содержаний Cu-ФК и Cu-ГК в зависимости от основных геохимических параметров среды (рис. 2), с минимальной разницей их соотношений при pH 9,42 и минерализации 2,67 г/л. Как по максимальным, так и по средним оценкам, $Fe^{3+}$ по сравнению с $Cu^{2+}$ в меньших объемах мигрирует в виде Fe-ФК (от 43,9 до 88,8 мол. %, при среднем 75,7 мол. %), но больше в виде Fe-ГК (от 10,2 до 56,1 мол. %, в среднем 23,8 мол. %). В распределении его органических соединений зависимости аналогичны Cu(II), за исключением того, что в установленном диапазоне pH и минерализации преобладает доля гуминового комплекса (рис. 2).

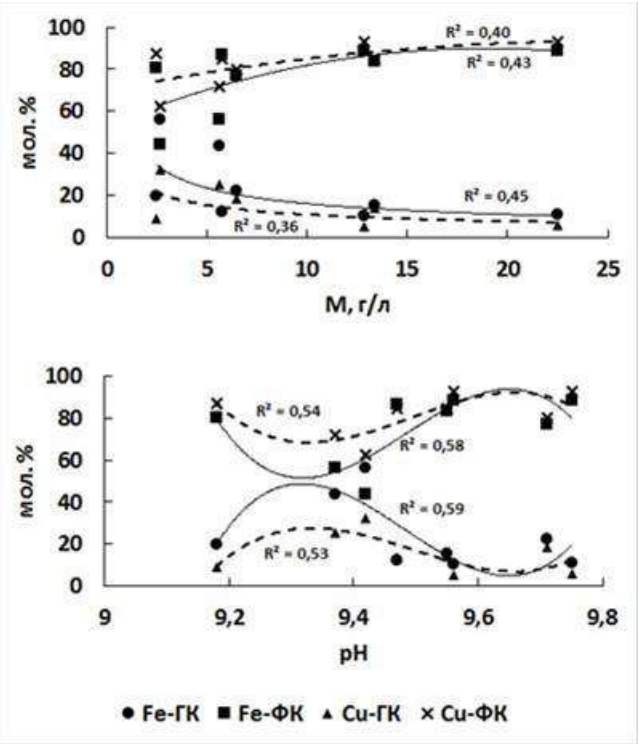



Рис. 2. Распределение основных органических форм Cu (штриховые линии) и Fe (сплошные линии) относительно минерализации и pH озерных вод

Кобальт, цинк и свинец по значимости связывания лигандами ГВ следуют за медью и железом, средние содержания Me-ФК достигают 64,3, 60,6 и 62,7 мол. % соответственно. По средним оценкам содержание Me-ГК для первых двух элементов составляет около 24,9 и 24,0 мол. % соответственно, для свинца увеличивается до 35,7 мол. %.

Очевидно, что металлы в силу своих индивидуальных свойств обладают различным сродством к связыванию ГВ, отсюда в содовых озерах их можно ранжировать по степени связывания в следующий ряд: $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > K^{+} > Na^{+} > Al^{3+}$. По объему сорбированных гуминовыми кислотами металлов селективность проявляется в следующем порядке: $Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Al^{3+} > K^{+}$, $Na^{+}$. Для шести первых элементов процент сорбции по средним оценкам составляет от 60 до 35 мол. %. Согласно термодинамическим расчётам такие ионы как Ca, Mg, Sr, Ba, Al в меньшей степени подвержены процессам сорбции, чем тяжелые металлы. Их доля, сорбированная ГВ, составляет от 0,3 до 14 мол. %. В то же время, относительно низкие их концентрации в водах могут объясняться вторичным минералообразованием.

Исходя из расчетов, в озерах возможно формирование широкого спектра хемогенных карбонатов (кальцит и ватерит, доломит, моногидрокальцит, несквегонит и гидромагнезит, стронцианит, витерит, сидерит, родохрозит) Среди карбонатов Na-группы отмечается возможность насыщения наиболее минерализованных вод гейлюсситом, но при этом значение степени насыщения остается низким (не превышает 0,69). В виду относительно невысокой солености озер не достигается равновесие с основными Na-минералами – натроном, термонатритом, мирабилитом и др., поэтому натрий, в отличие от кальция, магния, стронция и бария, накапливается в растворе.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из расчетов следует, что основными формами миграции Cu, Fe, Pb, Ni и Co в минерализованных содовых озерах являются их органические комплексы с ГВ. Для Ca, Mg, K, Mn, Ba, Sr, Al доля присутствия их в виде Me-ГВ несоизмеримо мала в сравнении с неорганическими ассоциатами. Основным барьером на пути концентрирования в водах для основных катионов выступают минералы, с которыми воды находятся в равновесии и даже пересыщены ими.

Как показали расчеты, количество металлов, мигрирующего в составе органического веще-

ства, и положение их в рядах определяются как содержанием органического вещества, так и геохимическими параметрами среды – pH и соленостью вод, а также свойствами самих металлов.

Между тем необходимо отметить, что любые незначительные изменения значений основных параметров (Eh, температура и др.) могут привести к процессу десорбции и росту содержаний растворенных форм тяжелых металлов в водах. В то время как вторичное минералообразование – процесс термодинамически более устойчивый.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-00104 «Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы».*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валяшко М.Г. Классификационные признаки соляных озер // Труды Всесоюзного Научно-исследовательского института галургии. – Л.–М., 1952. – Вып. 23. – С. 13-19.

2. Дину М.И., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 71-79.

3. Перминова И.В., Данченко Н.Н., Ященко Н.Ю., Лебедева Г.Ф., Ковалевский Д.В., Куликова Н.А., Филиппова О.И., Венедиктов П.С., Полынов В.А. Детоксикация тяжелых металлов, полиароматических углеводородов и пестицидов гумусовыми веществами в водах и почвах // Вода: экология и технология: материалы Международного конгресса. М.: МГУ, 1994. – Т. 4. – С. 1136-1143.

4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.

5. Bryan N.D., Abrahamsen L., Evans N., Warwick P., Buckau G., Weng L., Van Riemsdijk W.H. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – Iss. 2. – P. 378-389.

6. Frimmel F.H., Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases // Environment International. – 1996. – V. 22. – № 5. – P. 507-517.

7. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Skjelkvåle B.L., Shalabodov A.D., Khoroshavin V.Y. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in european Russia: effects of air pollution and climate change // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 28. – P. 69-79.

## BASIC FORMS OF METALS MIGRATION IN THE PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES IN SODA LAKES OF EASTERN TRANSBAIKALIA

**I.A. Fedorov, S.V. Borzenko**

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia. E-mail: fedorowia@gmail.com, svb_64@mail.ru*

ABSTRACT: Chemical research results and thermodynamic modeling of natural water samples composition taken from soda lakes of Eastern Transbaikalia are considered in the thesis; basic forms of some metals available were determined. It has been determined that minerals, which lake water is in equilibrium with and even supersaturated by them, appeared to be the main barrier against basic cations concentration in lakes considered. The number of metals bound to complexes and their positions in the rows are determined by the level of organic matter, their properties, together with basic geochemical parameters of the environment.

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-476-479

# ФОРМИРОВАНИЕ БИОПЛЕНОК НА ГОРНЫХ ПОРОДАХ В КАРСТОВЫХ ПЕЩЕРАХ

**Шадрина О.С.[1], Кондратьева Л.М.[1], Литвиненко З.Н.[1], Голубева Е.М.[2]**

[1]*Институт водных и экологических проблем Дальневосточное отделение Российской академии наук, Хабаровск, Россия, E-mail: oksasha.polevskaya@mail.ru*

[2]*Институт тектоники и геофизики Дальневосточное отделение Российской академии наук, Хабаровск, Россия*

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрены химический состав капельной и трещинной воды в карстовой пещере Прощальная (Хабаровский край) и его влияние на элементный состав микроструктур спелеотемы «лунное молоко». Экспериментально показана роль микробных консорциумов в трансформации кальцитов при различном сочетании факторов среды (температура, концентрация $CaCO_3$, дополнительные источники органических веществ). В формировании биопленок на минеральных частицах принимали участие хемолитотрофные и гетеротрофные бактерии, принадлежащие к родам *Rhodoferax, Geothrix* и *Bacillus*, которые способны к адгезии на поверхности кристаллов кальцита, продукции экзополимеров, накапливают биомассу и аккумулируют различные элементы в составе «лунного молока».

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Глобальное изменение климата и антропогенная нагрузка влияют на устойчивость всех природных систем, в том числе на динамику современных геологических процессов и специфику взаимодействия подземных вод с горными породами [4]. Многочисленные исследования показали, что в системе вода–порода происходят процессы растворения материнских пород, а также могут формироваться вторичные минеральные комплексы [2].

Активное преобразование материнских пород обусловлено микроорганизмами, их способностью окислять и восстанавливать элементы с переменной валентностью, которые входят в состав кристаллической решетки минералов, а также влиянием их метаболитов (органические кислоты, слизи, сероводород и др.). В результате бактериального метаболизма минерал может быть полностью разрушен или трансформирован в другой вторичный минерал.

Особый интерес среди разнообразных вторичных минералов вызывает спелеотема «лунное молоко» (*moonmilk*), представляющая пластичный минерал, гидратированной, губчатой или пастообразной, творожистой или сухой массы белого (реже палево-кремового) цвета, которая формируется на вертикальных и горизонтальных поверхностях карстовых пещер. В состав «лунного молока» входят тонкие кристаллические агрегаты карбонатных минералов (кальцит, гидромагнезит, арагонит, гипс) и некарбонатных минералов (силикаты, фосфаты, сульфаты) с высоким содержанием воды (60–90%) [6]. Консистенция спелеотемы «лунное молоко» зависит от интенсивности инфильтрации, элементного состава природных вод и активности микроорганизмов. Наряду с физико-химическими факторами на формирование вторичных минералов, существенное влияние могут оказывать микроорганизмы, которые растворяют материнские породы и служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации многих элементов Вопросы, связанные с происхождением и составом «лунного молока» остаются дискуссионными из-за сложного минералогического состава, атипичной морфологии и размеров кристаллов, входящих в его состав [5].

Исследования этапов формирования спелеотемы «лунное молоко» расширяют наши знания о роли биопленок в преобразовании горных пород и механизмах биоминерализации. Биогенные минералы, представляют большой интерес для биотехнологии, а также в качестве биомаркеров (биосигналов) изменения состояния геологической среды и прогнозирования последствий изменения климата [7].

**Цель** исследования: показать влияние температуры и органических веществ на интенсивность растворения карбоната кальция *in vitro* при участии микробных комплексов (МК) натечного образования «лунное молоко» в карстовой пещере Прощальная (Хабаровский край).

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы спелеотемы «лунное молоко» разной консистенции были отобраны в осенний и весенний периоды 2015-2016 гг. в пещере Прощальная, которая находится на юге Хабаровского края в центральной части горной системы Сихотэ-Алиньи относится к ландшафтному памятнику природы краевого значения [1].

Для оценки способности МК натечного образования «лунное молоко» растворять кристаллы карбоната кальция ($CaCO_3$) при разных

температурах (4°С, 23°С) проведен эксперимент с использованием метода «Стекла обрастания». В колбы с 75 мл жидкой питательной среды Виноградского вносили разное количество $CaCO_3$, в часть колб добавляли в качестве источника углерода дрожжевой экстракт (ДЭ), затем в колбы помещали стерильные предметные стекла. В качестве инокулята использовали по 1 мл суспензии, приготовленной из образца «лунного молока». Через 30 суток был проведен комплексный анализ осадка, культуральной жидкости (КЖ), биопленок на стеклах, высев КЖ на агаризованные питательные среды для определения структуры МК.

Формирование биопленок на кристаллах $CaCO_3$ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (EVO-40HV, Carl Zeiss, Германия) с напылением платины в режиме вторичных электронов. Для определения элементного состава «лунное молоко» использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм$^2$.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование биоминерала «лунное молоко» зависит от качественного состава подземных и поверхностных вод и контролируется биогеохимическими процессами, происходящими в зоне взаимодействия воды с горной породой.

Согласно проведенным исследованиям, в формировании спелеотемы «лунное молоко» в пещере Прощальная принимают участие капельная (КВ) и трещинная вода (ТВ). Капельная вода в весенний период после обильного снеготаяния вносила существенный вклад в поступление кальция, железа и марганца (таблица). Среди элементов основная доля приходится на кальций. Состав капельной воды достаточно тесно связан с сезонным выпадением осадков, миграцией элементов из почв на территории водосбора и особенностей взаимодействия просачивающихся вод с породами. Внутренний водоток в пещере существенно отличался по содержанию основных элементов.

При электронном сканировании массы «лунного молока» из пещеры Прощальная были обнаружены специфические кальций содержащие микроструктуры. Среди них впервые были обнаружены булавовидные микроструктуры. По сравнению с нанотрубками, они существенно обеднены по составу элементов. В трубчатых структурах кроме основных элементов, характеризующих их карбонатный генезис (C, O, Ca) стабильно присутствовали Al, Si и Fe, редко встречался Mn. Связующей матрицей в составе «лунного молока» выступали сетчатые структуры, имеющие сходство с мицелием актиномицетов и бактериальными биопленками.

Таблица. Химический состав природных вод различного генезиса в пещере Прощальная

| Элемент, мкг/дм$^3$ | КВ | ТВ | Водоток |
|---|---|---|---|
| Ноябрь, 2015 | | | |
| Al | 48.6 | 201 | 14.4 |
| Ca | 32268 | 22453 | 11832 |
| Mn | 4.86 | 17.54 | 1.28 |
| Fe | 154.5 | 194.5 | 55.09 |
| Zn | 98.35 | 39.47 | <0.001 |
| Май, 2016 | | | |
| Al | 344 | 19.82 | 154.73 |
| Ca | 77488 | 39201 | 9029.58 |
| Mn | 19.71 | 0.36 | 8.85 |
| Fe | 558.47 | 184.53 | 132.27 |
| Zn | 2.85 | <0.001 | <0.001 |

Примечание: КВ- капельная вода, ТВ- трещинная вода.

Биогеохимические процессы, протекающие в системе вода-порода в карстовых пещерах связаны с формированием биопленок в поровом пространстве водоносного горизонта, влияют на скорость и стадии образования биомассы «лунное молоко». Изменение физико-химических условий в поровом пространстве, поступление органических веществ с инфильтрующимися водами может регулировать переотложение ионов кальция на горных породах. Как следствие может происходить кальцинирование порового пространства, прекращение инфильтрации природных вод (трещинной и капельной), прекращение нарастания биопленки и образование биоминерала «лунного молока» [3].

В ходе эксперимента со «стеклами обрастания» в вариантах с высокими концентрациями кальцита были зарегистрированы разные этапы его растворения. Сначала происходит адгезия бактериальных клеток на поверхности кристаллов $CaCO_3$, затем склеивание отдельных частиц в конгломераты и постепенная эрозия кристаллов с последующим растворением под влиянием метаболитов биопленок (рисунок). Установлено, что интенсивное растворение 1 г $CaCO_3$ может происходить при 4$^0$С и без внесения дополнительных источников углерода. При от-

сутствии карбоната кальция, не зависимо от температуры и наличия ДЭ пленки на дне колб не формировались.

Ранее нами было показано, что при избытке карбоната кальция (5 и 10 г/л) и в присутствии присей азотсодержащих органических веществ, процесс растворения кристаллов $CaCO_3$ ускорялся *in vitro*. На электронном изображении можно было увидеть контуры растворенных кристаллов в виде заполненного биопленками пространства.

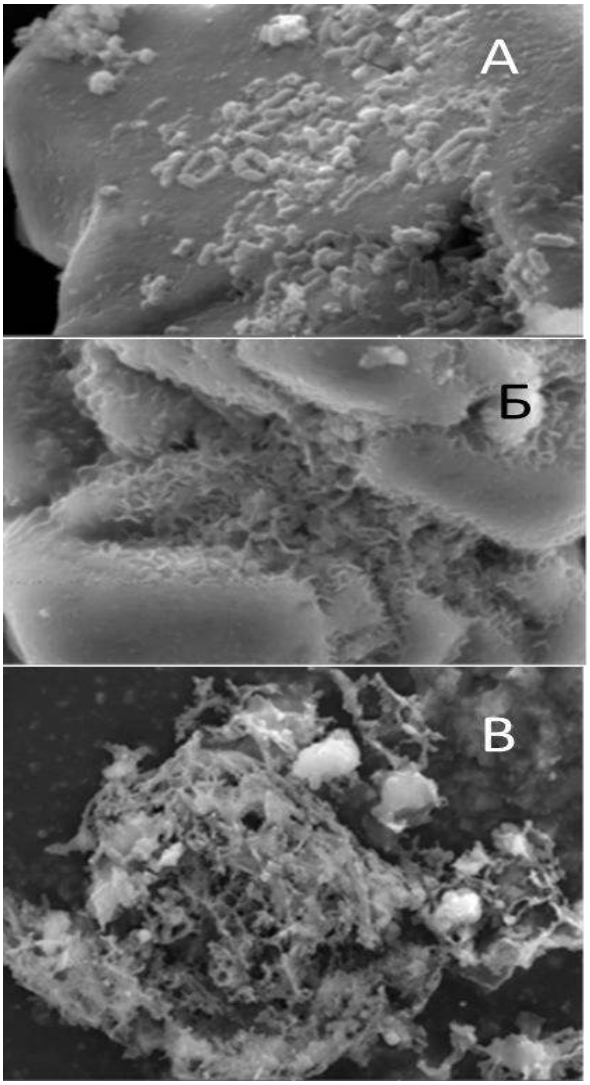



Рисунок. Этапы растворения $CaCO_3$:
А - бактериальная адгезия (х 10 тыс. раз);
Б - формирование биопленок (х 10 тыс. раз);
В – контуры растворенного кристалла (х 5 тыс. раз)

Определяющую роль играли присутствующие в воде микроорганизмы, способные синтезировать слизистый полимерный матрикс. В результате обильного бактериального слизеобразования формировались биопленки, синтезирующие органические кислоты, которые способствовали растворению карбонатов кальция [3]. Вместе с этим, биогенез полимерного матрикса выступает мощным биогеохимическим фактором сорбции различных элементов в массе «лунного молока». Экспериментально подтверждено переотложение солей кальция в составе биопленки. Так только при избытке кальцита, без внесения ДЭ на предметном стекле на разделе фаз через 30 суток появилось ярко выраженное переотложение кальция в виде белой полосы. Электронное сканирование тонкодисперсных частиц из этого варианта эксперимента позволило выявить специфические сферические структуры, которые напоминали микроколонии, инкрустированные кристаллами.

В результате ПЦР анализа в исходных пробах «лунного молока» из пещеры Прощальная были идентифицированы хемолитотрофные железобактерии родов *Rhodoferax* и *Geothrix*, которые встречаются в железосодержащих подземных водах. Железобактерии способны продуцировать слизистые полимеры, обладают высокой адгезивной активностью и способны прикрепляться к поверхности минеральных частиц. Эта группа микроорганизмов может выполнять роль первопоселенцев на поверхности горных пород инициируя первую стадию образования «лунного молока». В состав этой спелеотемы входит сложный бактериальный консорциумом, в котором бактерии рода *Rhodoferax* могут выступать в роли первичных колонизаторов, создавая условия для развития гетеротрофных бактерий.

На основании культурально-морфологических характеристик и окраски по Граму из выделенных штаммов были отобраны изоляты, относящиеся к роду *Bacillus*. Большинство видов этого рода типичные почвенные хемоорганотрофы. Предполагается, что эти бактерии способны выветривать горные породы за счет биовыщелачивания основных элементов из кристаллической решетки, при этом полимерные слизи, могут играть роль катализаторов процессов биогенного минералообразования.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе спелеотемы «лунное молоко» пещеры Прощальная обнаружены специфические кальцийсодержащие микроструктуры (трубчатые, булавовидные и мицелиальные), которые являются результатом сложных биогеохимических процессов, происходящих под влиянием гидрологических и климатических факторов. Формирование этих микроструктур зависит от объемов поступления грунтовых вод, длительности их взаимодействия с горными породами,

структуры и активности микробных комплексов, представленных различными физиологическими группами.

Бактериальная адгезия и продуцирование высокомолекулярных экзополимеров являются важными предпосылками для образования на поверхности горных пород сложных микробных консорциумов – биопленок. В биомассе, образованной хемолитотрофными и гетеротрофными микроорганизмами происходит аккумуляция различных элементов, включая Ca, Fe, Mn, Al и др. В зависимости от химического состава природных вод, материнских пород, структуры микробных комплексов в карстовых пещерах образуются натечные образования разного состава. Эти факторы определяет скорость образования и структуру биоминерала «лунное молоко».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологические памятники природы России. Дальневосточный федеральный округ / Горбатовский В.В., Семилеткин С.А. и др. – М.: ИП Филимонов М.В. 2013. – 192 с.

2. Кадебская О.И. Процессы современного минералообразования в карбонатных пещерах Урала, связанные с различными микроклиматическими обстановками // Географический вестник – № 1 (36). — 2016. – С. 5-17.

3. Кондратьева Л.М., Полевская О.С., Литвиненко З.Н., Голубева Е.М., Коновалова Н.С. Роль микробного сообщества в формировании натечного образования «лунное молоко» в карстовой пещере Снежная (Абхазия) // Микробиология – Т. 85. – 2016. – № 5. – С. 598-608.

4. Шварцев С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода-порода // Вестник РАН, № 3. – 2012. – С. 242-251.

5. Bindschedler S., Cailleau G., Braissant O., Millière L., Job D., Verrecchia E. P. Unravelling the enigmatic origin of calcitic nanofibres in soils and caves: purely physicochemical or biogenic processes? // Biogeosciences – V.11. – 2014. – P. 2809-2825.

6. Sanchez-Moral S., Portillo M.C., Janices I., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Cañaveras J. C., Gonzalez J.M. The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira Cave // Geomorphology – V. 139. – 2012. – P. 285-292.

7. Tisato N., Torriani S. F., Monteux S., Sauro F., De Waele J., Tavagna M.L., De Angeli I. M., Chailloux D., Renda M., Eglinton T.I., Bontognali T.R. Microbial mediation of complex subterranean mineral structures // Scientific Reports –2015. – 5:15525 DOI: 10.1038/srep15525

## FORMATION OF BIOFILMS ON ROCKS IN KARST CAVES

**Shadrina O.S.[1], Kondratyeva L. M.[1], Litvinenko Z.N.[1], Golubeva E. M.[2]**

[1]*Institute of water and ecological problems, Far East Branch of Russian Academy of Science, Khabarovsk, Russia, E-mail:oksasha.polevskaya@mail.ru*

[2]*Institute of tectonics and geophysics, Far East Branch of Russian Academy of Science, Khabarovsk, Russia,*

ABSTRACT: Chemical composition of the drop and fractured water in the Proshchalnaya karst Cave (the Khabarovsk Territory) and its influence on the elemental composition of the microstructures of the speleothem “moonmilk” are considered. The role of microbial consortia in the transformation of calcites under various combinations of environmental factors (temperature, CaCO3 concentration, and additional sources of organic substances) is shown experimentally. Chemolithotrophic and heterotrophic bacteria, belonging to the genera *Rhodoferax*, *Geothrix*, and *Bacillus*, participate in the biofilm formation on mineral particles, as well as in adhesion on the surface of calcite crystals, production of exopolymers, create of biomass, and accumulation of various elements in the composition of “moonmilk”.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ..... 5

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Алексеев С.В., Алексеева Л.П.** Проблемные аспекты геохимии подземных льдов и рассолов ..... 6

**Алехин Ю.В., Ивлева Е.А., Ильина С.М., Макарова М.А.** Экспериментальные обоснования коллоидной гидрогеохимии континентального стока ..... 10

**Борзенко С.В.** Геохимия соленых озер Восточного Забайкалья ..... 18

**Борисов М.В., Бычков Д.А., Пчелинцева Н.Ф.** Редкоземельные элементы в гидротермальных жилах как индикатор взаимодействия вода-порода при формировании рудоносных растворов ..... 27

**Гричук Д.В.** Золото в подводных кипящих гидротермах: термодинамическая модель ..... 35

**Замана Л.В., Чечель Л.П., Абрамова В.А.** Гидрогеохимия зоны техногенеза рудных месторождений Восточного Забайкалья ..... 39

**Кирюхин А.В., Воронин П.О., Журавлев Н.Б., Кирюхин П.А., Поляков А.Ю., Рычкова Т.В., Усачева О.О., Федотов С.А., Черных Е.В.** Продуктивные геофлюидные ($HO_2$, $CO_2$, $CH_4$, нефть, магма) резервуары…… 47

**Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Киквадзе О.Е.** Углекислые воды Кавказа – генезис и условия формирования: мифы, факты, решения ..... 54

**Лепокурова О.Е.** Механизмы формирования содовых подземных вод на юго-востоке Западной Сибири ..... 60

**Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К.** Органическое вещество в углекислых минеральных водах Витимского плоскогорья и Восточного Саяна ..... 68

**Рыженко Б.Н., Лиманцева О.А.** Компьютерное моделирование как метод для геохимической оценки экологического состояния рудных месторождений (на примере Удокана) ..... 72

**Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Брагин И.В., Демонова А.Ю., Корзун А.В., Фунникова В.В.** Мобилизация, распространенность и фракционирование рассеянных и редкоземельных элементов в термальных водах (месторождение Ходжи-Оби-Гарм, Таджикистан) ..... 79

**Чудненко К.В., Мурзин В.В., Пальянова Г.А.** Физико-химическое моделирование формирования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород (Карабашский массив, Ю. Урал) ..... 84

**Шварцев С.Л.** Вода: разрушитель или созидатель окружающего мира? ..... 87

### 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ВОДА-ПОРОДА: МЕХАНИЗМЫ, ПРОЦЕССЫ, ФАКТОРЫ, ЭТАПЫ

**Бордонский Г.С., Гурулев А.А.** О новом механизме криохимических превращений вблизи температуры -45°С. ..... 93

**Вах Е.А., Петухов В.И., Вах А.С., Кишкарева И.О., Зубцова А.С.** Содержание редкоземельных элементов в речных водах Еврейской автономной области ..... 96

**Замана Л.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Соктоев Б.Р., Михайлова Л.А.** Природные воды как фактор возможного воздействия на здоровье человека (на примере уровской (Кашина-Бека) болезни, Забайкальский край) ..... 100

**Зиппа Е.В, Шварцев С.Л., Сунь Чж.** Термальные воды как этап геологической эволюции системы вода-порода, провинция Цзянси (Китай) ..... 105

**Иванова И.С., Шварцев С.Л., Покровский О.С.** Распределение стронция в подземных водах верхней гидродинамической зоны Среднеобского артезианского бассейна (Томская область) ..... 110

**Кулаков В.В., Бердников Н.В.** О формировании вторичных минералов в системе вода – порода при подготовке питьевых вод в водоносном горизонте ..... 115

**Лепокурова О.Е.** Миграция химических элементов в системе подземные воды – травертины (юг Томской области) ..... 118

**Мазухина С.И., Пожиленко В.И., Дорогобужская С.В., Сандимиров С.С**. Результаты исследования химического состава подземных вод в Хибинском массиве и его окрестностях (Кольский регион Балтийского щита) ..... 122

**Мамедов В.И., Макарова М.А., Чаусов А.А.** Главные условия и геохимические тренды при образовании месторождений высококачественных бокситов (Гвинейская Республика) ..... 127

**Минькевич И.И., Килин Ю.А.** Метаморфизация химического состава подземных вод в карстовых районах Прикамья ..... 131

**Мусин Р.Х.** Особенности взаимодействия в системе вода-порода в верхней части разреза востока Русской платформы ..... 136

**Новиков Д.А.** Ключевая роль системы вода-порода в процессах формирования состава подземных вод верхнеюрских отложений Ямало-Карской депрессии (север Западной Сибири) ..... 140

**Озерский О.А.** Гидроксидный тип вод ..... 145

**Павлов С.Х., Чудненко К.В.** Развитие карбонатной системы и ее роль в формировании состава подземных вод .....149
**Перязева Е.Г., Плюснин А.М.** Гидрогеохимия поверхностных и подземных вод бассейна р. Холодная .....153
**Романов А.М.** Особенности вод и горных пород в гидродинамических структурах .....157
**Савенко А.В., Савенко В.С.** Растворение алюмосиликатов в воде: эффект второй фазы .....161
**Савенко А.В., Савенко В.С., Дубинин А.В.** Мобилизация макро- и микроэлементов из горных пород при их взаимодействии с водой .....165
**Савенко В.С.** Распределение химических элементов в системе вода–порода как фактор формирования состава растительного покрова .....170
**Савенко В.С., Савенко А.В.** О физико-химическом механизме накопления урана в фосфоритах .....174
**Сальников В.Н., Миронов В.А., Черных Е.С.** Философия геологии. Форма движения материи .....178
**Седаева Г.М., Клеменкова З.С.** Влияние воды и нанопримесей переходных элементов на биогенную минерализацию и осадкообразование .....186
**Солдатова Е.А., Дребот В.В., Майер С.К., Сунь Чж.** Оценка неканцерогенного риска для здоровья населения при повышенных содержаниях Fe и As в питьевых водах (на примере грунтовых вод района оз. Поянху, Китай) .....190
**Хажеева З.И., Санжанова С.С.** Геохимические особенности перераспределения химических элементов в системе вода – донные отложения озер Гусиноозерской впадины .....194
**Цымбалов А.А.** Формирование закольматированных зон в околоскважинной водонасыщенной среде .....198
**Шабалин Л.И.** Сила разуплотнения поверхностного слоя воды и ее роль в геологических и других процессах .....201
**Шестеркин В.П.** Гидрохимия карстовых вод Тукурингра-Джагдинского массива .....205
**Шестеркин В.П., Костомарова И.В.** Гидрохимия подземных вод бассейна р. Ботчи .....207
**Шулькин В.М., Струков А.Ю.** Влияние межгодовой изменчивости речного стока на геохимию эстуарных и прибрежно-морских донных отложений .....210

## 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ И РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

**Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.** Физико-химическое моделирование минерального состава донных осадков .....214
**Романов А.М.** Сопоставление термодинамических и электрических параметров ионных соединений .....219
**Русаль О.С.** Физико-химическое моделирование процессов образования гипергенных сульфатов в карьере Шерловогорского месторождения .....223
**Скворцов В.А.** Физико-химические условия формирования богатых золотых руд в вулканических аппаратах .....227
**Устинов С.А., Петров В.А., Полуэктов В.В.** Динамика изменения фильтрационных характеристик горных пород в процессе рудогенеза: микроструктурные реконструкции на примере уранового месторождения .....231
**Храмченков М.Г., Храмченков Э.М., Гараева А.Н.** Модель кольматационно-суффозионного механизма миграции веществ в подземных водах .....235
**Шевко Е.П., Гора М.П., Панова К.С., Панин Г.Л., Грахова С.П.** Формирование состава термальных вод вулкана Головина в зависимости от строения подводящих каналов .....239

## 3. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА

**Абросимова Н.А., Саева О.П., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Еделев А.В., Корнеева Т.В.** Извлечение As, Sb, Zn и Cu природными и модифицированными гейландитами из кислых и щелочных дренажных растворов .....243
**Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.** Топологический анализ фазовых равновесий в системе Hg – $H_2O$, термодинамические свойства основных валентных форм ртути и их распространенность в природе .....248
**Барабанов В.Л.** Экспериментальная оценка электрокинетических параметров горных пород в режимах однофазной и двухфазной фильтрации .....253
**Бычинский В.А., Ощепкова А.В., Чудненко К.В.** Методы расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств иллитов, монтмориллонитов и хлоритов методами физико-химического моделирования .....257
**Гришанцева Е.С., Алехин Ю.В., Бычков Я.В., Червякова П.С.** Экспериментальное исследование относительной миграционной подвижности микроэлементов при взаимодействии поверхностных вод и донных осадков .....261
**Гришанцева Е.С., Шестакова Т.В., Червякова П.С., Николаева И.Ю.** Сравнительный анализ форм нахождения микроэлементов в донных отложениях и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей .....265
**Еремин О.В., Эпова Е.С.** Система инкрементов для расчета стандартных энергий Гиббса минералов класса ураномолибдатов .....269

**Лаптев Ю.В.** Экспериментальное изучение параметров гетерогенизации водно-солевых флюидов с углекислотой при гидротермальном рудообразовании ... 273

**Лиманцева О.А., Алексеева Н.В., Платонова А.В.** Анализ гидрогеохимических условий нижнесреднекембрийского водоносного комплекса на Талаканском нефтегазоконденсатном месторождении по результатам термодинамического моделирования ... 276

**Яблонская Д.А., Лубкова Т.Н., Шестакова Т.В., Николаева И.Ю.** Экспериментальное моделирование взаимодействия «вода-твердая фаза» при выветривании вмещающих медно-порфировое оруденение пород ... 280

## 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

**Ершов В.В.** Изотопный и химический состав вод грязевого вулкана Восточный (о. Сахалин) ... 284

**Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Меликадзе Г.** Условия формирования минеральных вод Грузии по изотопным данным ($\delta^{18}$o, δd, $\delta^{13}C_{CO_2}$, $\delta^{13}C_{CH_4}$, $\delta^{15}$n) ... 288

**Киреева Т.А., Салихов Ф.С., Бычков А.Ю., Харитонова Н.А.** Новые данные по микроэлементному и изотопному составу термальных источников Таджикистана ... 292

**Малов А.И.** Эволюция изотопного состава термальных вод в связи с геохимическими процессами в водоносных горизонтах и климатическими изменениями ... 296

**Никитенко О.А.** Корреляции изотопных и гидрохимических показателей грязевых вулканов: факты и гипотезы ... 300

**Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Бадминов П.С., Пыряев А.Н.** Стабильные изотопы углерода в минеральных водах Монголо-Сибирского региона ... 304

**Потапов Е.Г., Дубинина Е.О.** Изотопный состав серы пород и подземных вод района КМВ ... 308

**Рассказов С.В., Борняков С.А., Чувашова И.С., Ильясова А.М., Чебыкин Е.П.** Вариации $^{234}U/^{238}U$ в подземных водах как показатель продольной смены структуры и подготовки землетрясений Тункинской долины Байкальской рифтовой системы ... 312

**Тарасенко И.А.. Зиньков А.В.** Изотопно-геохимические особенности состава подземных вод в районах ликвидированных угольных шахт Приморья ... 315

**Федоров Ю.А.** Изотопный состав как индикатор обстановки генерации водных и углеводородных флюидов грязевых вулканов Таманского полуострова ... 319

**Шамов В.В., Токарев И.В., Михайлик Т.А., Козачек А.В.** Динамика изотопов $^{2}H$ и $^{18}O$ в водах типичного малого речного бассейна (южный Сихотэ-Алинь, Приморский край, РФ ... 324

## 5. ГИДРОГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ТЕХНОГЕНЕЗА

**Абрамова В.А.** Рудные элементы в карьерных водах Завитинского редкометалльного месторождения (Восточное Забайкалье) ... 328

**Бачурин Б.А., Фетисова Н.Ф.** Гидрогеохимия техногенеза Кизеловского угольного бассейна ... 332

**Бортникова С.Б., Юркевич Н.В., Девятова А.Ю., Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В**. Состав газовых потоков над хранилищами отходов сульфидсодержащих руд ... 336

**Верхотуров А.Г.** Воздействие кучного выщелачивания на подземные и поверхностные воды при разработке золоторудных месторождений Забайкалья ... 341

**Дабаева В.В., Плюснин А.М.** Содержание редкоземельных металлов и золота в поровых водах хвостохранилища Джидинского ГОКа ... 346

**Кальная О.И., Аюнова О.Д.** Влияние Кызыл-Таштыгского ГОКа на эколого-гидрохимическое состояние рек бассейна Большого Енисея ... 350

**Макаров В.Н.** Гидрогеохимические особенности отработки алмазоносных россыпей ... 354

**Митюшева Т.П.** Природно-техногенная гидрогеохимическая аномалия в районе Сереговского соляного купола (Республика Коми, Россия) ... 357

**Мусин Р.Х., Курлянов Н.А.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза Нижнекамской промышленной зоны (Республика Татарстан) ... 362

**Норова Л.П.** Участие подземных вод в развитии геологических и инженерно-геологических процессов на урбанизированных территориях ... 365

**Рыбникова Л.С., Рыбникова П.А.** Гидрогеохимия редкоземельных элементов техногенной зоны гипергенеза отработанного медноколчеданного рудника ... 370

**Сидорова Г.П., Овчаренко Н.В.** Влияние отработки Уртуйского буроугольного месторождения на экологическое состояние подземных вод ... 375

**Усманова Л. И., Замана Л.В., Усманов М.Т.** Геохимия подземных и поверхностных вод в зоне влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 ... 379

**Хусаинова А.Ш.** Трансформация самородного золота в техногенных отвалах Урского рудного поля .....383

**Чечель Л.П.** Распространенность редких металлов в водах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья .....387

**Эпова Е.С., Еремин О.В.** Сравнительный анализ процессов выщелачивания кварц-топаз-вольфрамитовых рудоносных пород и олово-полиметаллических сульфидных руд Шерловогорского месторождения .....391

## 6. ГЕОХИМИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ И УГЛЕКИСЛЫХ ВОД

**Аракчаа К.Д., Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Хващевская А.А., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Сметанина И.В., Трифонов Н.С., Акбашева З.Р., Аюнова О.Д.** Формы нахождения химических элементов в кислых водах родника Ажыг-Суг (Западная Тува) .....394

**Ворожейкина Е.А., Гусева Н.В.** Геохимия фтора в родниках природного комплекса Тарыс, Тува .....398

**Демонова А.Ю., Харитонова Н.А., Челноков Г.А., Салихов Ф.С.** Геохимия азотных низкоминерализованных термальных вод месторождения Ходжа-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система) .....402

**Замана Л.В., Аскаров Ш.А.** Минеральные равновесия азотных терм Баунтовской группы и минералообразование в их цианобактериальных матах (Байкальская рифтовая зона) .....406

**Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Хващевская А.А., Сметанина И.В., Трифонов Н.С., Акбашева З.Р., Аракчаа К.Д., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Аюнова О.Д.** Геохимические особенности кислых вод родника Ажыг-Суг (Западная Тува) .....411

**Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Потапов Е.Г.** Генезис $CO_2$, $CH_4$, $N_2$ в газах углекислых вод Приэльбрусья и КМВ (Северный Кавказ) .....416

**Потурай В.А.** Углеводороды в подземных и поверхностных водах района Кульдурского геотермального месторождения .....421

**Чиркова Е.А., Харитонова Н.А., Лаврушин В.Ю., Челноков Г.А.** Геохимия редкоземельных элементов в минеральных водах Приэльбрусья .....425

**Шестакова А.В., Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А., Polya D.A.** Оценка степени насыщенности углекислых вод Восточного Саяна вторичными минералами .....430

## 7. ГЕОХИМИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СОЛЕНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

**Борзенко С.В., Дребот В.В., Федоров И.А.. Шварцев С.Л.** Содовые воды района Торейских озер Забайкальского края: химический состав подземных и озерных вод .....434

**Егоров А.Н.** Соленые озера Монголии .....438

**Ершов В.В.** Вариации химического состава вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам мониторинга 2016 г.) .....442

**Зайцева С.В., Абидуева Е.Ю.** Особенности микроэлементного состава некоторых высокоминерализованных озер Забайкалья .....446

**Кустов Ю.И.** Соленые воды и рассолы юга Сибирской платформы в районе Тыретского месторождения каменной соли .....448

**Никитенко О.А.** Общие закономерности химического состава вод грязевых вулканов мира .....452

**Новиков Д.А., Черных А.В., Юрчик И.А., Дульцев Ф.Ф., Хилько В.А.** Гидрогеохимия терригенного комплекса венда Сибирской платформы .....456

**Трифонов Н.С.** Основные черты геохимии подземных вод и рассолов Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазонакопления .....461

## 8. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОТЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДА-ПОРОДА

**Бархутова Д.Д., Будагаева В.Г., Малыгин А.В., Зайцева С.В., Лаврентьева Е.В.** Элементный состав микробных матов из различных биологических зон гидротермы Алла (Байкальская рифтовая зона) .....466

**Калитина Е.Г., Еловский Е.В., Харитонова Н.А.** Адсорбция редкоземельных элементов живыми и мертвыми культурами грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов при различных условиях кислотности растворов .....469

**Федоров И.А., Борзенко С.В.** Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья .....472

**Шадрина О.С., Кондратьева Л.М., Литвиненко З.Н., Голубева Е.М.** Формирование биопленок на горных породах в карстовых пещерах .....476

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

Материалы третьей Всероссийской научной конференции
с международным участием
(20–25 августа 2018 г., г. Чита)

Утверждено к печати ученым советом
Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

Научное издание

Печатается в авторской редакции

Верстка – *Н.С. Балуев*

Обложка *Л.П. Чечель*, фото *Л.В. Таскиной, Л.В. Заманы*

Формат 60x84 1/8. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 56,3. Уч.-изд. л. 54,8. Тираж 110.

РИО Изд-ва БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.