

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*На правах рукописи*

Соктоев Булат Ринчинович

**ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД И  
ЕЕ ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ В ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ПРОГНОЗНО-  
МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ (НА ПРИМЕРЕ БАЙКАЛЬСКОГО  
РЕГИОНА)**

Специальность – 25.00.09 Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Рихванов Леонид Петрович

Томск-2015

**СОДЕРЖАНИЕ**

Список принятых сокращений	3
Введение	4
Глава 1. Карбонатные отложения (накипь) природных пресных вод: условия и факторы образования	12
Глава 2. Материалы и методы исследований	18
2.1. Фактический материал, отбор проб	18
2.2. Экспериментальные исследования	21
2.3. Лабораторно-аналитические исследования	22
2.4. Обработка данных	29
Глава 3. Краткий очерк природно-климатических, геологических и геоэкологических особенностей Байкальского региона	31
3.1. Геологическое строение	32
3.2. Ландшафтно-геохимические условия	35
3.3. Гидрогеологические и гидрогеохимические особенности	35
3.4. Геоэкологическая обстановка	41
Глава 4. Особенности поведения химических элементов в процессе кипячения воды	45
Глава 5. Геохимические особенности карбонатных отложений природных пресных вод Байкальского региона	62
5.1. Региональные особенности	62
5.2. Особенности элементного состава накипи в районах со слабой техногенной нагрузкой	74
5.3. Особенности элементного состава накипи в районах с сильной техногенной нагрузкой	87
5.4. Геохимическая типизация карбонатных отложений природных пресных вод	95
Глава 6. Минеральный состав карбонатных отложений природных пресных вод	97
6.1. Минеральный состав матрицы	97
6.2. Микроминеральный состав	103
6.3. Особенности нахождения урана в солевых отложениях питьевых вод по данным f-радиографии	107
Глава 7. Минералого-геохимические особенности карбонатных отложений природных пресных вод в зоне разгрузки термального источника (скважина Г-1, Тункинская впадина)	110
Заключение	127
Список литературы	129

**СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

БРЗ – Байкальская рифтовая зона

ДВМК – Джидинский вольфрамо-молибденовый комбинат

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ

КОППВ – карбонатные отложения (образования) природных пресных вод

ПЯВ – подземный ядерный взрыв

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Вода играет чрезвычайно важную роль в организме человека, являясь одним из основных путей поступления химических элементов в организм. Поэтому изучение ее химического состава – это одна из приоритетных задач, которая решается при эколого-геохимических исследованиях. Качество используемых для питьевого снабжения вод строго регламентируется нормативными документами (СанПиН 2.1.4.1074-01, СанПиН 2.1.4.1175-02, ГН 2.1.5.1315-03, ГН 2.1.5.2280-07, ГН 2.1.5.2307-07 и др.).

Химический состав воды определяется комплексом факторов как природного, так и антропогенного характера. В числе основных природных факторов формирования химического состава воды – это состав вмещающих пород водоносных комплексов, процессы взаимодействия в системе «вода-порода» (Шварцев, 1996 и др.). В элементном составе воде отражаются как специфика геохимической специализации геологических комплексов, так и техногенное воздействие от функционирующих комплексов природно-техногенных систем. Информативность геохимических показателей воды позволяет использовать их при разработке геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых (Сауков, 1976; Барсуков и др., 1981; Соловов, 1985; Справочник ..., 1990 и др.) и оценке экологического состояния объектов гидросферы в условиях антропогенной нагрузки (Сапрыкин, 1989; Саэт и др., 1990; Иванов, 1994-1997 и др.).

Общеизвестно, что природные воды, используемые для питьевого водоснабжения населения, являются пресными, слабокислыми, гидрокарбонатными кальциево-магниевыми (Кирюхин и др., 1989, 1993; Крайнов, Швец, 1987, 1992; Геологическая эволюция ..., 2005 и др.). С преобладанием в химическом составе воды карбонатной составляющей, представленной  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , связан один из наиболее важных санитарно-гигиенических нормативов воды – жесткость. Данный параметр, в свою очередь, обуславливает такой физико-химический процесс, как накипеобразование, который характерен для вод с высоким показателем жесткости. Образующиеся солевые образования как в природных, так и в технических условиях, в том числе в бытовой теплообменной аппаратуре, в которой производится кипячение воды, состоят преимущественно из кальцита, арагонита, доломита и ряда других минералов. На их долю приходится до 99,0-99,9 % вещественного состава подобных образований (Лепокурова, 2005; Шварцев и др., 2007; Pentecost, 2005; Cowan, Weintritt, 1976, Минеральные ..., 2002 и др.). Накипеобразование является негативным фактором в системах питьевого водоснабжения на разных этапах подготовки, очистки и транспортировки (Cowan, Weintritt, 1976; Лапотышкина, Сазонов, 1982; Вологодина, 2001; Минеральные ..., 2002; Присяжнюк, 2003 и др.).

Природным аналогом накипи могут являться травертины – преимущественно карбонатные образования, формирующиеся при разгрузке природных вод в тех или иных геологических обстановках (Лепокурова, 2005; Шварцев и др., 2007; Pentecost, 2005 и др.). Подобного рода образования как природного, так и техногенного происхождения можно рассматривать как пример специфического геохимического сорбционного барьера (Крайнов, Швец, 1987), при котором происходит осаждение не только двухвалентных элементов, но и многих других вследствие малой величины показателя произведения растворимости. Учитывая, что одной из основных форм нахождения многих химических элементов в низкоминерализованных водах, используемых для питьевого водоснабжения, являются карбонатные комплексы, образующиеся при кипячении солевые отложения (накипь) с большой долей вероятности наследуют гидрогеохимические особенности воды. Это обусловлено процессами изоморфного замещения (Mg, Fe, Zn, Sr и др.), сорбции на поверхности образующихся карбонатных минералов. Тем самым, эти процессы определяют геохимическую специфику формирующихся карбонатных образований (Карбонаты ..., 1987). Для гидротермального карбонатообразования это достаточно хорошо известно (Наумов, 1959; Рихванов и др., 1986<sub>1</sub>, 1986<sub>2</sub> и др.), что положено в основу различных вариантов методов поисков месторождений полезных ископаемых по гидротермальным карбонатным минералам (Голева, Смирнова, 1982; Язиков, Рихванов, 1982; Рихванов, Пшеничкин, 1985). Поэтому, по нашему мнению, формирующиеся солевые отложения в бытовой теплообменной аппаратуре, вероятнее всего, обладают такой же информативностью, что и определило цель наших исследований.

Исследования показывают (Эколого-геохимические ..., 2006; Язиков и др., 2004, 2009; Таркхаева et al., 2010; Монголина и др., 2011; Соктоев и др., 2014<sub>2</sub>), что солевые отложения (накипь), формирующиеся в бытовых условиях при кипячении воды, характеризуют качество вод на протяжении длительного времени, поскольку имеют значительное время формирования (до нескольких месяцев и лет). Кроме этого, результаты изучения накипи в Горном Алтае (Робертус и др., 2014) показывают, что ее элементный состав коррелирует с составом водовмещающих пород, что соответствует современной теории геологической эволюции системы «вода-порода» (Геологическая эволюция ..., 2005, 2007; Шварцев, 2008). Данное обстоятельство, на наш взгляд, может быть использовано для выявления природных геохимических аномалий, обусловленных геохимически специализированными комплексами горных пород, рудопроявлениями и месторождениями.

Актуальность работы также определяется малой изученностью объекта с точки зрения элементного состава как для целей экогеохимии, так и для прогнозно-металлогенических целей.

**Цель работы:** изучить индикаторную роль элементного состава карбонатной составляющей природных пресных вод, представленной солевыми отложениями (накипью), для эколого-геохимических и прогнозно-металлогенических исследований на примере Байкальского региона.

**Задачи исследований:**

1. Исследовать зависимость элементного состава формирующихся карбонатных отложений от общих гидрогеохимических показателей и микроэлементного состава воды; выявить особенности поведения химических элементов в процессе кипячения воды;
2. Оценить содержание и распределение химических элементов, в том числе редких, редкоземельных и радиоактивных, и выявить их индикаторное значение в карбонатных отложениях природных пресных вод (накипи) в районах с разной природно-техногенной обстановкой;
3. Выделить геохимические типы карбонатных образований (накипи) по уровням концентрации, ассоциациям и соотношениям химических элементов;
4. Изучить особенности минерального состава матрицы и выявить микроминеральные фазы химических элементов в карбонатных образованиях (накипи);
5. Обосновать возможность использования карбонатных отложений природных пресных вод в прогнозно-металлогенических целях и для оценки степени техногенной трансформации территории.

**Объектом исследования** являются карбонатные отложения (накипь) природных пресных вод. **Предметом исследования** – их элементный и минеральный состав. **Территория исследования** – Байкальский регион, значительная часть которого является особо охраняемой территорией мирового значения.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу работы положены образцы накипи, травертинов и воды, отобранные сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (ГЭГХ ТПУ) в сотрудничестве с сотрудниками Бурятского государственного университета (БГУ) (профессор, д.г.н. Т.Т. Тайсаев), Геологического института СО РАН (инженер С.В. Бартанова), Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (н.с., к.г.-м.н. А.В. Паршин) при непосредственном участии автора. Общее количество проб карбонатных отложений из бытовой теплообменной аппаратуры составляет 181, также проанализировано 26 проб воды и 20 проб травертинов.

Базовым аналитическим методом для определения элементного состава накипи и травертинов являлся инструментальный нейтронно-активационный анализ на 27 химических элементов (ядерно-геохимическая лаборатория Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» кафедры ГЭГХ ТПУ, аналитики –

с.н.с. А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская). Для установления особенностей поведения химических элементов в системе «вода-накипь» применялся комплекс методов: ионная хроматография, потенциометрия, титриметрия, кондуктометрия, фотоколориметрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (научно-образовательный центр (НОЦ) «Вода», кафедра гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Томского политехнического университета (ГИГЭ ТПУ), руководитель – к.г.-м.н, доцент А.А. Хвощевская). Анализ ряда образцов выполнялся также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма» (г. Томск, директор – Н.В. Федюнина). В полевых условиях при отборе воды производилось измерение рН, Eh и температуры (рН-009(I), ORP-200). Минеральный состав образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии на приборах ДРОН-3М, Bruker D2 Phaser (лаборатория методов исследования вещественного состава природных объектов МИНОЦ «Урановая геология» ГЭГХ ТПУ, заведующий лабораторией – Г.А. Бабченко), Rigaku Ultima IV (ОАО «ТомскНИПИнефть», аналитик – Ю.М. Лопушняк). Отдельные аномальные по содержанию пробы накипи изучались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N с энергодисперсионной приставкой для микроанализа (лаборатория электронно-микроскопической диагностики МИНОЦ «Урановая геология» кафедры ГЭГХ ТПУ, аналитик – С.С. Ильенко).

#### ***Защищаемые положения:***

1. Воды, используемые для питьевого водоснабжения на территории Байкальского региона, являются гидрокарбонатными магниево-кальциевыми и характеризуются доминирующей ролью карбонатной составляющей (72 %), что обуславливает формирование кальцита (в ряде случаев с содержанием Mg до 13 %) и арагонита как главных минералов в составе накипи. При этом отмечается значимая положительная корреляция содержания кальцита с содержанием Fe, Cr, Co, а арагонита – со Sr. Кальцит является преобладающим минеральным видом в составе накипи в пределах рифтогенных впадин: Тункинской и Баргузинской.

2. Геохимическая специализация карбонатных отложений природных пресных вод на территории Байкальского региона проявляется в повышенных концентрациях Zn, Ca, Sr, Cs, Se. Предлагается выделить несколько типов карбонатных отложений, выделяющихся по содержанию, ассоциациям и соотношениям химических элементов, например: 1) баргузинский, 2) среднеселенгинский, 3) тункинский.

3. Элементный состав накипи отражает гидрогеохимические особенности природных пресных вод, обусловленных, прежде всего, их карбонатной составляющей ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), также специфику геологического строения и металлогеническую специализацию Байкальского региона и может быть использован как индикатор при прогнозно-металлогенических

исследованиях на Ag, Au, U. В зонах интенсивного техногенеза в элементном составе накипи появляются новые геохимические ассоциации химических элементов.

4. Повышенные концентрации ряда химических элементов (Zn, Ba, Ag, Au, REE) способствуют образованию их собственных минеральных фаз в накипи: карбонатов, силикатов, сульфатов, фосфатов. Уран в карбонатных отложениях находится как в рассеянной (молекулярной) форме, так и в виде собственных минеральных микрофаз.

***Научная новизна:***

- получены новые данные по особенностям поведения химических элементов в процессе карбонатообразования, происходящего в условиях кипячения воды;
- доказано, что минеральный состав солевых отложений, образующихся при кипячении воды, имеет преимущественно карбонатный состав, обусловленный общей гидрогеохимической спецификой используемых пресных вод;
- впервые получены оценки средних содержаний химических элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод Байкальского региона;
- показаны региональные особенности накопления химических элементов в сравнении с другими территориями (Томская, Павлодарская области, Республика Алтай);
- установлены тенденции поведения химических элементов в процессе кипячения воды в бытовых условиях;
- с высокой долей вероятности доказано, что образующиеся при кипячении солевые образования отражают как гидрогеохимические особенности вод, обусловленные преобладающей ролью карбонатной составляющей, так и геологические и металлогенические особенности района формирования природных вод;
- выявлены собственные микроминеральные фазы химических элементов, присутствующих в избытке, в карбонатной матрице отложений.

***Практическая значимость.*** Проведено дифференцирование изученных районов Байкальского региона по уровням концентрации химических элементов и их ассоциациям в карбонатных отложениях, что позволило выявить возможные источники избыточного концентрирования элементов и оценить степень экологической опасности используемых природных вод.

Повышенные концентрации Ag, Au, U в карбонатных образованиях из природных пресных вод позволяют использовать геохимические показатели данных отложений для целей металлогенического прогнозирования (благороднометальная специализация Тункинской впадины, высокий урановый потенциал локальных межгорных впадин мезозойского возраста, в том числе Боргойской и Баргузинской).



Показано, что в процессе кипячения не происходит одновременного осаждения химических элементов: ряд элементов (Li, Na, Si, K, Cr, Cs, W, P, Co, Ga, Rb, Mo, Sn, Sb, U) остается в растворенном состоянии. При этом их концентрация может возрастать на 2-3 порядка, что представляет потенциальную экологическую опасность для здоровья человека.

Материалы, полученные в процессе выполнения работы, использованы при проведении занятий по курсам «Экологический мониторинг», «Медицинская геология», а также при написании курсовых и дипломных работ бакалаврами и магистрантами направления «Экология и природопользование» Института природных ресурсов ТПУ.

**Личный вклад.** Автором совместно с коллегами проведен отбор и подготовка проб, изучен химический и минеральный состав солевых образований. Автором лично проведена статистическая обработка данных, дана интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения.

**Достоверность защищаемых положений** обеспечена статистически значимым количеством проб солевых отложений (накипи), применением современных аттестованных высокочувствительных аналитических методов (ИНАА, ICP-MS, ионная хроматография, потенциометрия, титриметрия, кондуктометрия, фотоколориметрия, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия), выполненных в аккредитованных лабораториях (НОЦ «Вода» ТПУ, МИНОЦ «Урановая геология» ТПУ, ООО «ХАЦ «Плазма»), а также глубиной проработки фактического материала и литературы по теме диссертации. Анализ и обработка эмпирических данных проводились с использованием программ Statistica 6.0, MS Excel, Corel Draw, ArcGis, Adobe Photoshop.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы по теме диссертации докладывались на Международных и Всероссийских научно-практических конференциях: «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2010-2015 гг.), «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2011, 2012 г.), «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (г. Абакан, 2010-2012 гг.), «Современные проблемы геохимии» (г. Иркутск, 2012, 2013 г.), «Ломоносов-2012» (г. Москва, 2012 г.), «Новые идеи в рудообразовании» (г. Москва, 2013 г.), International Forum on Strategic Technologies (г. Улан-Батор, 2013 г.) «Минералогия техногенеза» (г. Миасс, 2014 г.), «Эндогенная активность Земли и биосоциальные процессы» (г. Москва, 2014 г.), VII Сибирской научно-практической конференции молодых ученых по наукам о Земле (г. Новосибирск, 2014 г.), 6th International Conference on Medical Geology (г. Авейро, Португалия, 2015 г.), IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» (г. Барнаул, 2015 г.).

Основное содержание и научные положения по диссертации изложены в *32 статьях и тезисах докладов*, в том числе *5 статей* опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и *2 статьи* – в журнале и материалах конференции, цитируемых базами данными Scopus и Web of Science.

Работа выполнялась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (проект № 14.740.11.1036), гранта РФ «Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горно-добывающих предприятий с учётом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов», проекта ТПУ ВИУ\_Paris VI\_132\_2014 «Разработка критериев экологического районирования территорий на основе изучения геохимических изменений компонентов окружающей среды», х/д № 1-497/13 по г. Закаменск совместно с ОО «Бурятское региональное объединение по Байкалу» (г. Улан-Удэ).

**Структура и объем работы.** Диссертация объемом 148 страниц состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы из 233 источников. Работа содержит 84 рисунков и 20 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы и проведенных исследований. Определены цель и задачи диссертации, показаны основные результаты, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обозначен личный вклад автора и апробация работы. **В первой главе** представлен краткий обзор исследований, посвященных изучению солевых отложений, которые образуются в системах водоснабжения. **Вторая глава** содержит сведения о материалах и аналитических методах. **В третьей главе** описана природно-климатическая, геологическая, ландшафтно-геохимическая, гидрогеологическая и геоэкологическая характеристика Байкальского региона. **В четвертой главе** представлены результаты изучения системы «вода – накипь», в частности взаимосвязи элементного состава солевых отложений с гидрогеохимическими показателями и микроэлементным составом воды. Также в данной главе обсуждаются данные, полученные в ходе экспериментальных исследований по выявлению особенностей поведения химических элементов в процессе многократного кипячения воды. **Пятая глава** посвящена изучению элементного состава солевых отложений природных пресных вод на территории Байкальского региона. **В шестой главе** рассмотрены особенности минерального состава солевых образований. **В седьмой главе** рассмотрены результаты изучения накипи, элементный состав которой формируется под вероятным влиянием гидротермальной системы, в местности Вышка (Тункинская впадина). **В заключении** перечислены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, доктору геолого-минералогических наук, профессору кафедры ГЭГХ ТПУ Леониду Петровичу

Рихванову за научное сопровождение и методическую помощь на всем протяжении выполнения работы.

Особую благодарность автор выражает первому научному руководителю д.б.н., профессору кафедры ГЭГХ ТПУ Н.В. Барановской. За содействие в полевых работах автор признателен д.г.н., профессору Бурятского государственного университета Т.Т. Тайсаеву, инженеру Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ) С.В. Бартановой, к.г.-м.н., научному сотруднику Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) А.В. Паршину, магистранту Института природных ресурсов ТПУ В.И. Евграфовой.

За ценные советы, консультации и конструктивные замечания автор благодарен д.г.-м.н., профессорам С.Л. Шварцеву, В.К. Попову, Е.Г. Языкову, С.И. Арбузову, к.г.-м.н. В.А. Домаренко, И.С. Соболеву, Ю.В. Робертусу, Д.В. Юсупову, Т.А. Монголиной, к.х.н. Н.А. Осиповой, аспирантам Е.А. Филимоненко, А.Р. Ялалудиновой, Ш.Ж. Арыновой (Усеновой).

Автор благодарит аналитиков, без профессионального труда которых не состоялась бы эта работа: с.н.с А.Ф. Судыко, Л.В. Богутскую, Г.А. Бабченко, С.С. Ильенка, Н.И. Шердакову, М.Г. Камбалину, Е.Ю. Каричеву, И.С. Мазурову, Н.В. Федюнину, к.х.н. С.Н. Путилина, Ю.М. Лопушняка, к.г.-м.н. М.В. Шалдыбина, д.г.-м.н., в.н.с. В.А. Пономарчука.

Автор признателен за ценные замечания, высказанные в процессе обсуждения устных сообщений на конференциях и при рецензировании статей: д.г.-м.н. Е.М. Дутовой (ТПУ), В.И. Гребенщиковой (ИГХ СО РАН), В.А. Попову (ИМин УрО РАН), С.Б. Бортниковой (ИНГГ СО РАН), В.Д. Страховенко (ИГМ СО РАН), чл.-корр. РАН В.А. Петрову (ИГЕМ РАН), д.ф.-м.н. А.В. Викулину (ИВиС ДВО РАН), к.г.-м.н. Е.А. Амплиевой, В.В. Крупской, Г.Д. Киселевой (ИГЕМ РАН), В.А. Бычинскому (ИГХ СО РАН), С.С. Потапову (ИМин УрО РАН), главному геологу Д.А. Самовичу (Байкальский филиал «Сосновгеология»).

## **ГЛАВА 1. КАРБОНАТНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ (НАКИПЬ) ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД: УСЛОВИЯ И ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ**

Вода, по определению академика В.И. Вернадского, «... стоит особняком в истории нашей планеты. 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 вод частичных сил, ее парообразного состояния, ее вездесущности в верхней части планеты ею проникнуто и охвачено» (Вернадский, 2003, с. 20). Гидросфера является неотъемлемой частью планеты Земля. Большая часть ее запасов (94 %) сосредоточена в морях и океанах и непригодна для питья. Пресная вода, подходящая для питьевого водоснабжения, находится в ледниках (1,5 %), подземных (4 %) и поверхностных (< 1 %) водах. При этом запасы доступной питьевой воды сосредоточены, прежде всего, в подземных и поверхностных водах.

Вода практически с самого рождения планеты участвует в процессах ее развития, поэтому ее изучение, выявление закономерностей формирования, эволюции, распространения и использования привлекает внимание многих поколений исследователей. Одним из наиболее важных является вопрос формирования химического состава воды и влияния различных факторов на данный процесс (Шварцев, 1996). Основными факторами, по мнению исследователей, являются: 1) физико-географические (рельеф, климат и др.); 2) геологические (геологическое строение территории, тектонические структуры, химический состав горных пород и др.); 3) физико-химические (химические свойства элементов, растворимость химических соединений, pH и Eh условия); 4) физические (температура, давление и др.); 5) биологические (живые организмы и продукты их жизнедеятельности); 6) антропогенные.

Информативность воды в процессах эндогенного и экзогенного характера способствовала развитию гидрогеохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, которые основаны на изучении химического состава поверхностных и подземных вод. В основе данного метода находится взаимодействие в системе «вода-порода»: процессы миграции, переноса, рассеивания и концентрирования химических элементов при участии воды (Геологическая эволюция ..., 2005).

Бурное развитие аналитических методов привело к появлению высокоточных мультиэлементных методов анализа, таких как масс-спектрометрия (ICP-MS), атомно-эмиссионная спектроскопия (ICP-AES) с индуктивно связанной плазмой, позволяющих определять спектр химических элементов от Li до U. Однако, большинство химических элементов находятся в микро- и ультрамикроразнообразиях, часто ниже предела обнаружения,

поэтому перед исследователями встает вопрос концентрирования данных химических элементов.

В практике гидрогеохимических исследований основными способами концентрирования являются упаривание воды, экстрагирование, соосаждение, адсорбция и ионообменное концентрирование. Наиболее распространенные методы включают (Резников и др., 1970):

1. выпаривание до сухого остатка
2. способ ТПИ (Удодов и др., 1962) – соосаждение с гидроокисью алюминия
3. способ ВИТР ЛТИ (Миллер, Степанов, 1959) – соосаждение с сульфидом кадмия

При этом в конечном итоге анализируется осадок, получаемый в результате проведения химических реакций. Данный осадок в первом приближении отражает величину сухого остатка воды, которая согласно ГОСТ 18164-72 характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений.

В промышленных и бытовых условиях в нагревательной аппаратуре наблюдается формирование аналогичных сухому остатку воды образований, которые чаще всего известны как «накипь». Согласно Большой Советской Энциклопедии *«накипь – твердые отложения, образующиеся на внутренних стенках паровых котлов, водяных экономайзеров, пароперегревателей, испарителей и других теплообменных аппаратов, в которых происходит испарение или нагревание воды, содержащей те или иные соли»* (БСЭ, 2013). Исходя из определения, можно говорить о широком распространении процесса накипеобразования в промышленных и бытовых условиях. Проблема накипеобразования и последующего выхода из строя систем снабжения, распределения и транспортировки питьевой воды является одной из основных (Cowan, Weintritt, 1976; Лапотышкина, Сазонов, 1982; Вологодина, 2001; Минеральные ..., 2002; Присяжнюк, 2003 и др.).

Образование накипи по своей физико-химической природе является сложным процессом, контролируемым многими факторами, определяющих кинетику процесса: температура, гидродинамика, состав воды и другие.

Основным условием образования твердой фазы определенного вещества в воде является пересыщение по этому соединению, которое зависит от произведения растворимости (ПР). Главными катионами, содержащимися в природной воде, являются  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , анионами –  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Все соединения Na легко растворимы, также высокую растворимость имеют и хлориды. Более того, данные соединения имеют положительный температурный коэффициент растворимости (растворимость при повышении температуры увеличивается), что отражается в факте их отсутствия в отложениях при температуре до 200°C. Малая величина произведения растворимости характерна для  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaSO}_4$ . Данные соединения также

имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости, т.е. с увеличением температуры их ПР уменьшается (таблица 1.1).

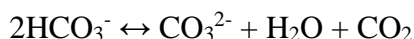
Таблица 1.1 – Произведения растворимости основных накипеобразователей  
(Балабан-Ирменин и др., 2004)

Температура, °С	25	50	100	150	200
ПР (CaSO <sub>4</sub> ) · 10 <sup>-5</sup> – ангидрит	3.7	1.9	0.31	0.027	0.0014
ПР (MgCO <sub>3</sub> ) · 10 <sup>-6</sup>	7.9	1.8	0.098	0.0052	0.003
ПР (CaCO <sub>3</sub> ) · 10 <sup>-9</sup>	4.4	2.2	0.47	0.053	0.0043
ПР (Mg(OH) <sub>2</sub> ) · 10 <sup>-12</sup>	6.6	6.4	4.1	1.3	0.32
ПР (CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O) · 10 <sup>-5</sup> – гипс*	2.51	2.1	1.0	-	-

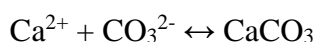
Примечание: \* – значения ПР гипса, как модификации сульфата кальция обычно кристаллизующейся из пересыщенных по CaSO<sub>4</sub> растворов при температуре до 100°C, взяты из работы (Колдаева, 1993)

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что при одинаковых концентрациях иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> для создания насыщенного по MgCO<sub>3</sub> или по CaCO<sub>3</sub> раствора, концентрация ионов Mg<sup>2+</sup> должна быть на несколько порядков больше, чем ионов Ca<sup>2+</sup>. Поэтому основной минеральной составляющей в данных отложениях является CaCO<sub>3</sub> (Присяжнюк, 2003).

Преимущественное образование CaCO<sub>3</sub> в теплообменной аппаратуре обусловлено наличием в природной воде (рН – 7,0-7,8) бикарбонатов как основной углекислотной составляющей. При росте температуры изменяются константы диссоциации химических соединений и воды, а также коэффициентов активности. В результате изменения констант диссоциации происходит так называемое термическое разложение бикарбонатов и появление в растворе иона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, что может приводить к образованию пересыщенных по CaCO<sub>3</sub> растворов:



В присутствии ионов Ca при достижении пересыщения данные уравнения дополняются следующим:



По существующим представлениям кристаллизация протекает в несколько стадий (Жабин, 1975; Мелихов, Присяжнюк, 1979; Балабан-Ирменин и др., 2004 и др.):

1 стадия – возникновение зародышей. Под зародышем понимается минимальное количество новой фазы, способное к самостоятельному существованию. По разным

исследователям в качестве таковых могут выступать аморфные частицы (Christiansen, Nielsen, 1951) или очень маленькие кристаллы (Странский, Каишев, 1939).

2 стадия – рост зародышей до критического размера, при котором зародыш становится устойчивым.

3 стадия – дальнейший рост зародышей, или собственно кристаллизация (рисунок 1.1).

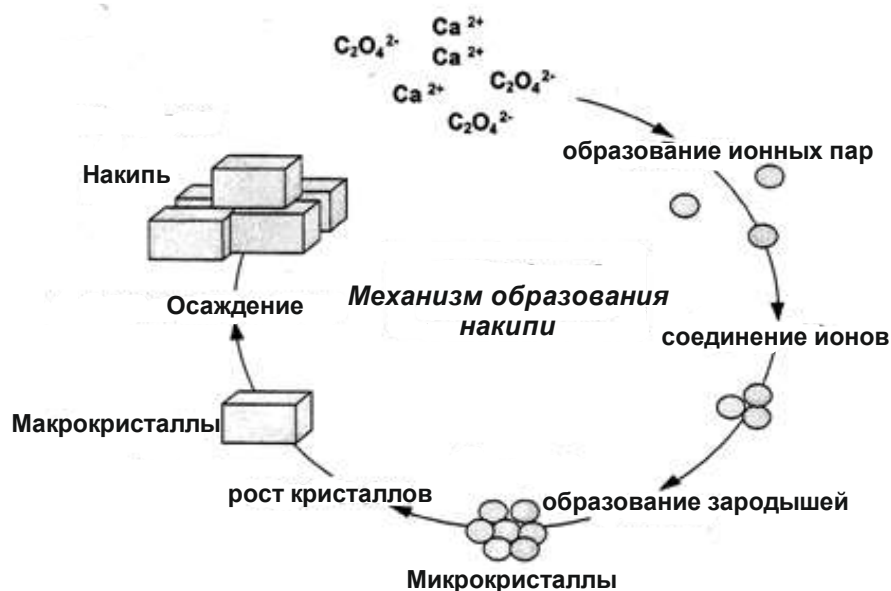


Рисунок 1.1 – Схема образования солевых отложений (накипи) (Duggirala et al., 2005)

Образование накипи в теплообменном оборудовании связано, прежде всего, с таким показателем, который также является санитарно-гигиеническим нормативом, как жесткость воды, которая обусловлена наличием в ней растворимых солей химических элементов. Различают 3 вида: карбонатную, или временную, некарбонатную, или постоянную, и общую жесткость, являющуюся суммой временной и постоянной. Временная жесткость связана с присутствием в воде бикарбонатов Ca и Mg, поэтому почти полностью удаляется при кипячении воды с образованием летучего углекислого газа. Постоянная жесткость обусловлена наличием в воде солей серной, соляной, азотной и других кислот, кроме угольной, и кипячением не удаляется (Бочкарев, Величко, 2006). Исходя из этого, можно констатировать, что накипь является результатом устранения временной жесткости воды.

Изучение накипных отложений, формирующихся в системах питьевого водоснабжения на разных этапах подготовки, очистки и транспортировки, является актуальным во всем мире. Как правило, большая часть таких работ посвящена способам разрушения и удаления подобных отложений. При этом изучаются: 1) вопросы формирования и влияния различных факторов на эти процессы (Маланова и др., 2013; Encyclopedia ..., 2012; Gal et al., 2002<sub>1</sub>, 2002<sub>2</sub> и др.); 2) минералогический состав (Минеральные ..., 2002; Потапов, 2003; Потапов и др., 1998; Cowan,

Weintritt, 1976 и др.); 3) собственно процессы и способы удаления отложений. Лишь в незначительной части работ приводятся данные об элементном составе этих образований (Na, Ca, Fe, Mg, ряд тяжелых металлов, отдельные радионуклиды) (Скоробогатов и др., 2012; Candeais et al., 2014; Assessment ..., 2010; Lytle et al., 2014; Peng et al., 2010, 2011, 2013; Siozos et al., 2013; Williard, Esmacher, 2002).

Однако, все рассмотренные работы имеют дело с системами подготовки (ТЭЦ, котлы нагревания и т.д.), транспортировки (водопроводы), очистки (водозаборы) воды, поэтому в данном случае химический состав карбонатных отложений не является информативным в экологическом плане, поскольку отражает, прежде всего, влияние подготовительных процессов. В свою очередь, карбонатные отложения природных пресных вод (КОППВ), которые образуются в бытовых условиях в нагревательной аппаратуре, по нашему мнению, являются информативной средой для оценки миграции химических элементов из воды непосредственно в организм человека, так как процесс кипячения является последней ступенью перед поступлением воды.

Исследования данного объекта, проводимые на кафедре геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) Томского политехнического университета (ТПУ), показывают его информативность в оценке качества природной воды и практике эколого-геохимических исследований (Эколого-геохимические ..., 2006; Язиков и др., 2004, 2009; Монголина и др., 2011; Робертус и др., 2014; Соктоев и др., 2014<sub>1</sub>, 2014<sub>2</sub>; Rikhvanov et al., 2011; Soktoev et al., 2013).

Здесь необходимо отметить, что в наших исследованиях понятия «*накипь*», «*карбонатные отложения*», «*карбонатные образования*» являются синонимами. Под этими терминами мы понимаем образования, формирующиеся именно в бытовых условиях в посуде, используемой для кипячения воды.

По результатам проведенных исследований на территории Томской, Иркутской, Челябинской (все – Россия), Павлодарской (Казахстан) областей, Республик Алтай и Бурятия (Россия) показано, что элементный и минеральный состав накипи природных пресных вод наследует и, в какой-то мере, отражает химический состав вод, подвергаемых кипячению. Другими словами, элементный состав КОППВ формируется под влиянием тех же природных (месторождения, рудопроявления, геохимически специализированные комплексы горных пород) и антропогенных (промышленные предприятия, разрабатываемые и отработанные месторождения, урбанизированные территории) факторов, что определяют химический состав природных вод. Соответственно, изучение элементного и минерального состава накипи природных пресных вод может быть использовано в эколого-геохимических исследованиях для оценки качества воды на длительном протяжении времени (до нескольких месяцев и даже лет). Исследования на кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ по изучению взаимосвязи элементного



состава организма человека и компонентов окружающей среды показывают, что, например, химический состав крови человека коррелирует с таковым в накипи (рисунок 1.2).

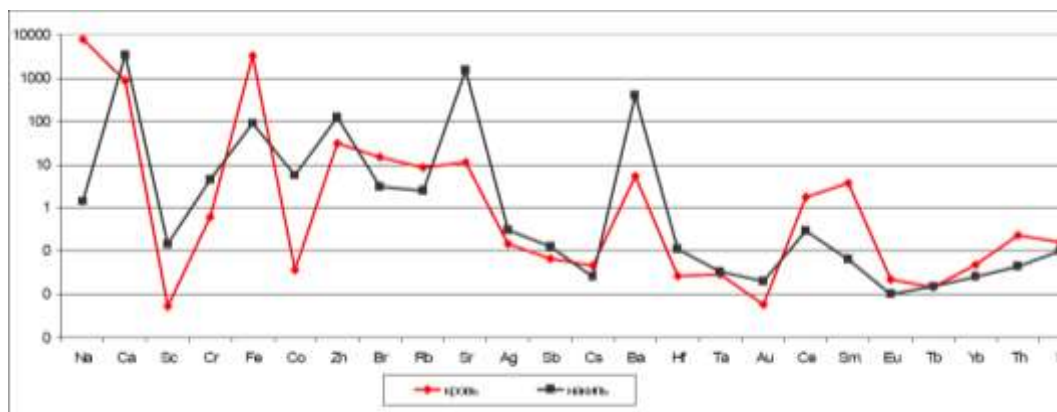


Рисунок 1.2 - Распределение элементов в накипи питьевых вод и в крови человека  
(Барановская, 2011)

Таким образом, карбонатные образования, формирующиеся в системах водоснабжения, являются индикаторной средой, отражающей, прежде всего, химический состав вод, из которых они сформировались. Изучение данного объекта направлено на решение проблемы накипеобразования. Однако, подобного рода отложения, образующиеся в бытовых условиях, как показывают исследования, могут быть источником информации как о качестве употребляемой воды, так и региональной и локальной геохимической специализации блоков земной коры, в которых формируются воды.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ, ОТБОР ПРОБ

Объектом исследования являются КОППВ, отобранные из бытовой посуды местного населения. Предметом исследования является их элементный и вещественный состав.

Работы проводились в период с 2009 по 2014 гг. на территории Байкальского региона, в следующих районах (рисунок 2.1):

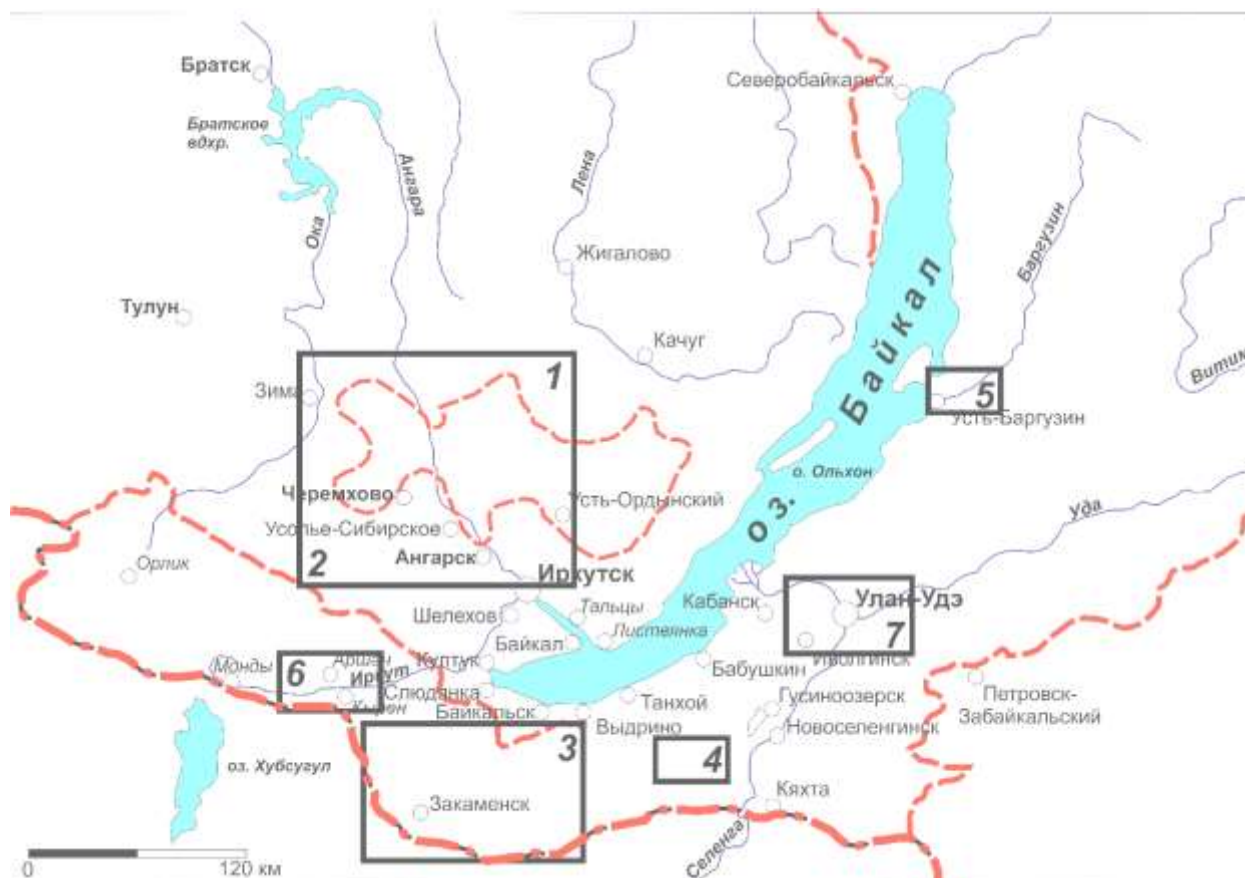


Рисунок 2.1 – Карта размещения изученных районов

Цифрами обозначены районы исследования: 1 – правый берег р. Ангара, 2 – левый берег р. Ангара, 3 – Закаменский район, 4 – Боргойская впадина, 5 – Усть-Баргузинская впадина, 6 – Тункинская котловина, 7 – пригород г. Улан-Удэ.

#### 1. Иркутская область:

правобережье и левобережье р. Ангара в пределах Усть-Ордынского Бурятского округа, в том числе из населенных пунктов, расположенных в зоне возможного влияния подземного ядерного взрыва (ПЯВ) «Рифт-3»;

#### 2. Республика Бурятия:

2.1. Закаменский район, в том числе на территории влияния хвостохранилищ бывшего Джидинского вольфрамо-молибденового комбината (ДВМК);

- 2.2. Боргойская впадина;
- 2.3. Пригород г. Улан-Удэ;
- 2.4. Усть-Баргузинская впадина
- 2.5. Тункинская котловина.

Общее количество населенных пунктов, в которых были отобраны пробы накипи, составляет 70, общее количество проб – 181 (таблица 2.1).

*Таблица 2.1 – Изученность территории Байкальского региона*

№ п/п	Район (или населенный пункт)	Количество проб
<b><i>Иркутская область</i></b>		
1	Правый берег р. Ангара, в том числе:	64
	Боханский район	28
	Осинский район	36
2	Левый берег р. Ангара	21
<b><i>Республика Бурятия</i></b>		
3	Закаменский район	31
4	Боргойская впадина	8
5	Усть-Баргузинская впадина	12
6	Тункинская котловина	7
7	Пригород г. Улан-Удэ	26
	<b><i>Всего</i></b>	169

Для выявления региональных особенностей накопления химических элементов в накипи природных пресных вод были использованы материалы по Томской, Челябинской, Павлодарской областям, Республике Алтай (Монголина и др., 2011; Барановская Н.В., 2011; Робертус Ю.В. и др., 2014; Соктоев Б.Р. и др., 2014<sub>2</sub>; материалы Ш.Ж. Арыновой (Усеновой)).

В качестве природных аналогов КОППВ могут быть рассмотрены аналогичные по вещественному составу карбонатные образования – травертины. В обоих случаях, как показано в работе Монголиной Т.А. (2011), материал состоит преимущественно (90-95 %) из карбоната кальция в виде двух его модификаций – кальцита и арагонита. В нашем исследовании также были исследованы подобные образования на территории Тункинской котловины, с. Жемчуг. Были изучены образцы травертинов, формирующихся на выходе скважины Г-1, воды которой используются в лечебных целях.

Отбор, подготовка и анализ проб накипи выполнялся, согласно методике, изложенной в патенте (Способ ..., 2007), поскольку на сегодняшний день отсутствуют какие-либо регламентирующие нормативные документы (ГОСТы, методические указания).

Карбонатные образования в виде накипи отбирались из различной посуды, в которой многократно кипятилась вода, используемая для питьевого водоснабжения (эмалированные и электрические чайники, кастрюли, котлы, самовары). В случае, если накипь была прочно закреплена на стенках посуды, отбор выполнялся с помощью скальпеля, изготовленного из нержавеющей стали: накипь осторожно снималась со стенок бытовой теплообменной посуды. В каждом случае фиксировался тип посуды, в которой кипятилась вода, и, по возможности, глубина залегания водоносного горизонта и время формирования накипи (т.е. когда последний раз чистилась посуда от накипи). Во всех полученных пробах использовалась водопроводная или колодезная вода, которая идет на питьевое водоснабжение.

В тех случаях, когда была возможность отбора пробы в одном и том же дворе из различной по типу посуды (пластмассовые чайники, металлические чайники и самовары), то это в обязательном порядке выполнялось. После получения данных об элементном составе карбонатных отложений проводился сравнительный анализ для выявления/отсутствия эффекта влияния материала теплообменной аппаратуры на химический состав накипи.

Предыдущими исследованиями Монголиной Т.А. (2011) и нашими данными показано, что результаты сравнения накипи из различных видов посуды, как правило, свидетельствуют об отсутствии эффекта влияния как на химический, так и на минеральный состав накипи (рисунок 2.2).

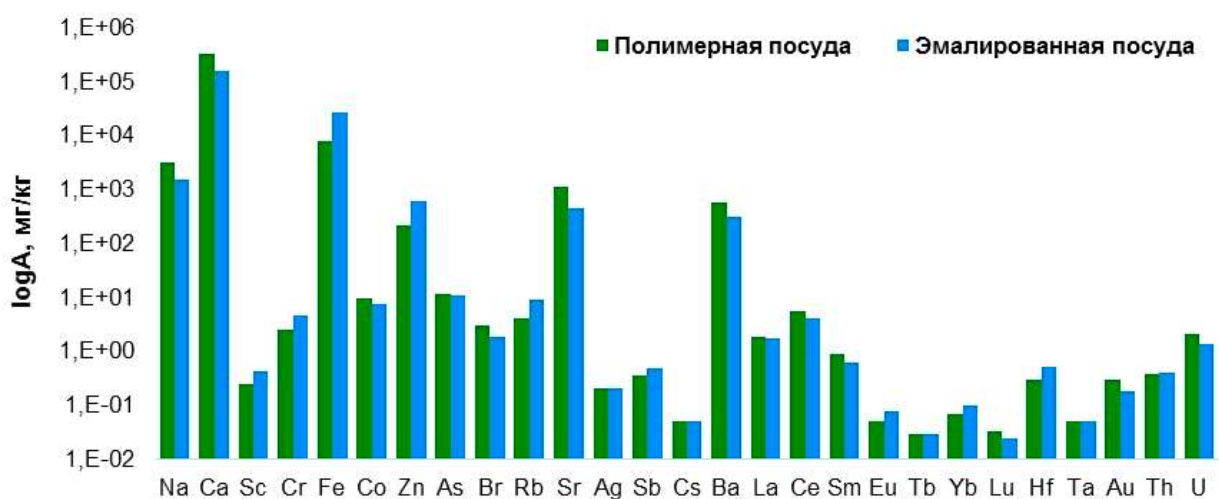


Рисунок 2.2 – Сравнительный анализ содержания химических элементов в накипи, образующейся в разной посуде (Монголина, 2011)

Для установления связи в системе «вода - накипь» в процессе выполнения работы были отобраны 20 проб природных пресных вод, используемых для питьевого водоснабжения, в населенных пунктах, где были отобраны образцы накипи. Отбор образцов воды производился в соответствии с требованиями (ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 31942-2012). В полевых условиях измерялись быстро меняющиеся параметры: температура, pH, Eh (приборы pH-009(I), ORP-200). Представительность – 2-3 пробы с каждого изученного района.

## 2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В процессе выполнения диссертационной работы нами были запланированы и осуществлены два эксперимента, направленных на выявление особенностей поведения химических элементов при кипячении. Подобного рода эксперименты широко известны в литературе, но, как правило, в таких случаях изучается макрокомпонентный состав воды и макроминеральный состав образующихся отложений (Чарыкова, 2004; Brečević, Kralj, 2007; Worse et al., 2007; Jamialahmadi, Müller-Steinhagen, 2012 и др.). Более того, такого рода эксперименты основаны на исследовании насыщенных или перенасыщенных растворов, либо растворов, по составу близких к морской воде. Наши же эксперименты были проведены как продолжение работы Монголиной Т.А. (2011). В ее диссертации подробно была рассмотрена система «вода-накипь» на примере урана, в которой была выявлена четкая корреляционная связь между содержанием урана в воде и накипи (рисунок 2.3).

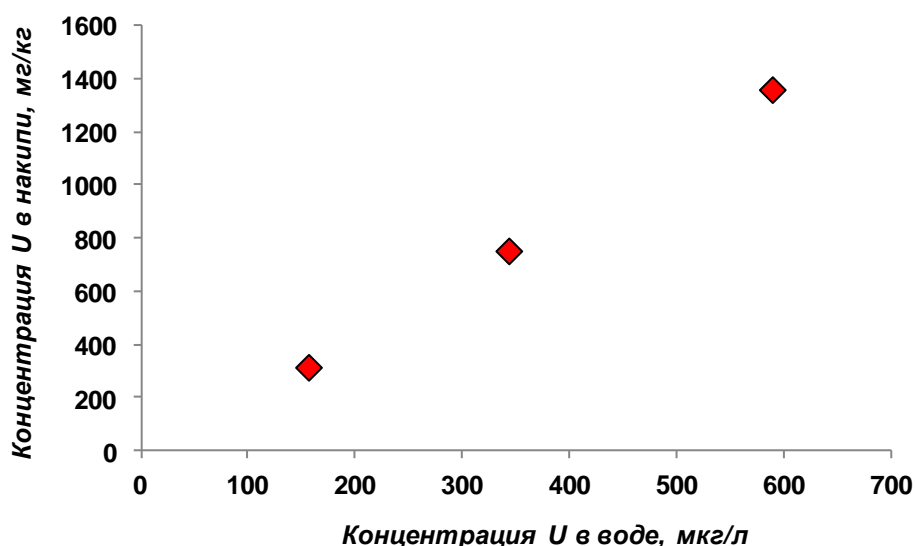
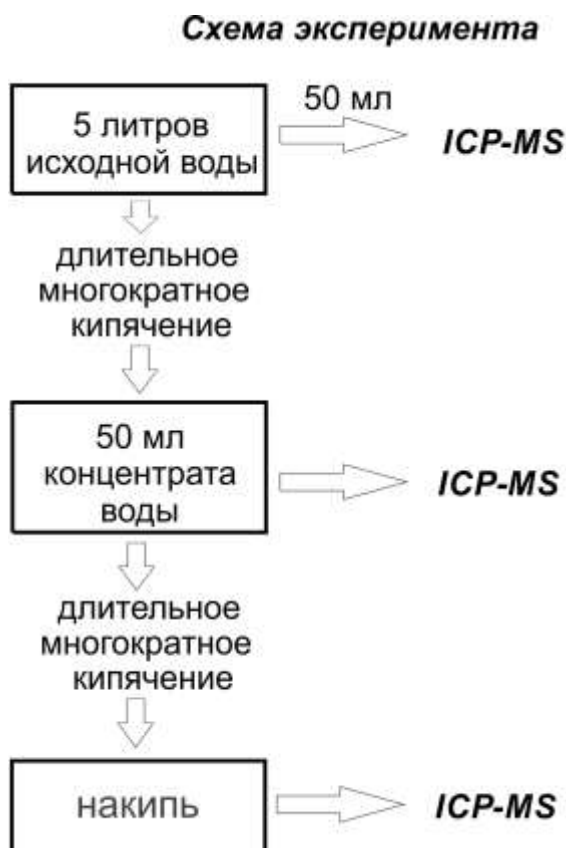


Рисунок 2.3 – Корреляционная зависимость между концентрацией урана в воде и карбонатных отложениях (экспериментальные данные) (Монголина, 2011)

Нами были отобраны пробы воды объемом 5 литров из двух мест: оз. Байкал, Баргузинский залив и п. Аршан, пригород г. Улан-Удэ. Схема лабораторных экспериментов приведена на рисунке 2.4. Массы накипи, полученная в двух экспериментах составила: 59 мг (оз. Байкал) и 907,3 мг (пригород г. Улан-Удэ), соответственно. Все пробы (как образцы воды, так и накипи) были проанализированы методом ICP-MS на содержание 62 химических элементов (Li ... U).



*Рисунок 2.4 – Схема эксперимента по изучению поведения химических элементов при кипячении природной пресной воды*

### 2.3. ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные использованные аналитические методы исследования были направлены на определение элементного и минерального состава накипи. Все отобранные пробы КОППВ, образовавшиеся при кипячении воды, анализировались в лабораториях, имеющих сертификат и работающих по аттестованным методикам. Важным требованием ко всем аналитическим работам при эколого-геохимических исследованиях является удовлетворительная воспроизводимость и правильность определений. Для того, чтобы установить возможность использования накипи природных пресных вод в качестве индикаторной среды использовались следующие методы исследования: инструментальный нейтронно-активационный анализ

(ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), осколочная радиография (f-радиография), изотопный анализ ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

*Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)*

Метод ИНАА является современным высокочувствительным видом анализа, эффективен для определения редких, редкоземельных и радиоактивных элементов с хорошими метрологическими параметрами (таблица 2.2). ИНАА проводился на исследовательском реакторе ИРТ-Т в ядерно-геохимической лаборатории (ЯГЛ) кафедры ГЭГХ ТПУ (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518623 от 10.10.2011 г., аналитики – с.н.с. Судыко А.Ф., Богутская Л.Ф.). Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла  $2 \cdot 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Продолжительность облучения проб 20 часов. Измерение производилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА 02Ф с полупроводниковым Ge-Li детектором ДГДК-63А.

*Таблица 2.2 – Контроль правильности получаемых результатов ИНАА в сравнении СОС МАГАТЭ SD-M2/ТМ (морские осадки)*

Элемент	Паспортные данные, $n \cdot 10^{-4} \%$ и (категория)	Доверительный интервал по паспорту, $n \cdot 10^{-4} \%$	Экспериментальные данные ЯГЛ ТПУ, $n \cdot 10^{-4} \%$ ,	Относительная среднеквадратичная погрешность, $m=6$ , %
Барий	252(В)	231-310	247	29,2
Бром	65,7(А)	57,8-78,0	61,6	3,4
Гафний	2,83(С)	2,6-3,55	2,95	9,4
Европий	0,85(А)	0,79-1,19	0,92	7,2
Железо	2,71 %(А)	2,5-2,85	2,87 %	1,9
Иттербий	1,62(А)	1,41-1,92	1,69	10,4
Кальций	11,2 %(В)	6,4-13,4	7,9 %	4,9
Кобальт	13,6(А)	13,1-14,2	14,4	4,6
Лантан	26,2(А)	24,0-28,4	27,2	3,1
Лютеций	0,243(А)	0,186-0,320	0,26	13,3
Натрий	1,35 %(А)	1,18-1,43	1,35 %	2,8
Рубидий	99,7(А)	90-119	104	7,6
Самарий	4,27(В)	3,28-4,90	4,78	6,7
Скандий	10,3(А)	9,9-11,4	10,5	1,1

Стронций	540(A)	510-568	630	25,9
Сурьма	0,99(A)	0,92-1,25	1,19	13,1
Тантал	0,84(C)	0,74-1,13	0,95	4,9
Тербий	0,52(B)	0,48-0,58	0,58	6,6
Торий	8,15(B)	7,2-9,1	8,2	2,4
Уран	2,49(B)	1,44-3,50	2,76	3,1
Хром	77,2(A)	64,0-82,8	79,0	3,0
Цезий	8,05(A)	6,3-8,87	8,3	7,1
Церий	54,3(A)	47,2-55,8	50,3	2,1

Для данного метода анализа пробу высушивали при комнатной температуре, истирали в агатовой ступке до состояния пудры и упоковывали в пакетики из алюминиевой фольги по 100 мг.

Были определены содержания 27 химических элементов (Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U) в 181 пробе карбонатных отложений, 15 пробах травертинов согласно инструкции НСАМ ВИМС № 410-ЯФ.

Проведенный внутренний контроль позволяет говорить об удовлетворительной сходимости результатов (рисунок 2.5).

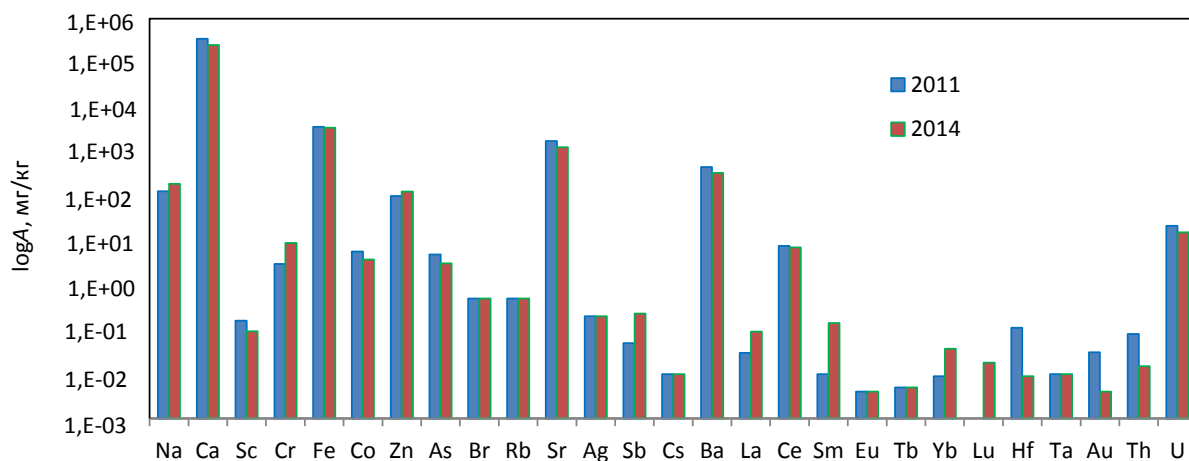


Рисунок 2.5 – Внутренний контроль ИНАА

#### Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) является современным методом определения малых (мкг/кг) и сверхмалых (нг/кг и менее) концентраций элементов от Li до U.



Анализ проводился в двух аналитических центрах: ООО «Химико-аналитический центр «Плазма» (г. Томск, аттестат аккредитации № РОСС.RU.0001.516895 от 25.03.2014 г., директор – Н.В. Федюнина) и НОЦ «Вода» кафедры ГИГЭ ТПУ (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511901 от 12.07.2011 г., аналитик – И.С. Мазурова).

Анализ природной воды проводился в соответствии с рекомендациями, изложенными в НСАМ № 480-Х «Методика количественного химического анализа. Определение элементного состава природных и питьевых вод методом ICP-MS». Образцы накипи и травертинов подвергались кислотному вскрытию с последующим масс-спектральным образованием. Измерения проводились на двух приборах: масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ELAN модель DRC-e и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700.

Данным методом анализа были определены содержания 69 химических элементов в 20 пробах травертинов, 7 пробах накипи природных вод, 26 пробах термальной и питьевой воды.

Сравнение полученных результатов двумя различными аналитическими методами: ИНАА и ICP-MS – показывает удовлетворительную сходимость по большинству определяемых химических элементов (рисунок 2.6).

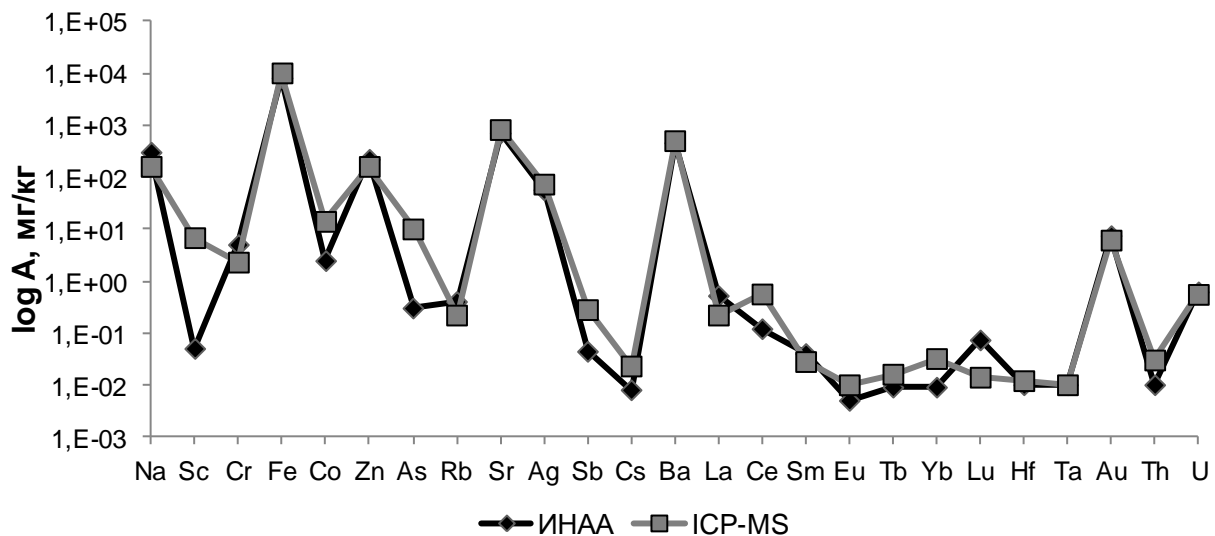


Рисунок 2.6 – Сопоставление результатов определения элементного состава травертинов двумя независимыми методами (ИНАА, ICP-MS)

#### Общий химический анализ воды

Аналитическое определение общего химического состава природных пресных вод выполнялось в НОЦ «Вода» кафедры ГИГЭ ТПУ (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511901 от 12.07.2011 г., аналитики – Н.И. Шердакова, М.Г. Камбалина, Е.Ю. Каричева). Используемые методы включали ионную хроматографию ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), потенциометрию ( $\text{F}^-$ , pH), титриметрию ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , перманганатная

окисляемость), кондуктометрию (электропроводность), фотоколориметрию ( $\text{Fe}^{\text{общ}}$ ). Определение показателя общей жесткости и минерализации вод производилось расчетным методом. Чувствительность примененных методов представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Чувствительность примененных методов общего химического анализа природных пресных вод

<b>Определяемый компонент</b>	<b>pH</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>3</sub></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>
<b>ед. измерения</b>		мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
<b>Чувствительность метода</b>	1	4	3	3	2	0,5	1	0,04	1
<b>Определяемый компонент</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Fe<sup>общ</sup></b>	<b>ок. перм.</b>	<b>электропроводность</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>об. ж.</b>
<b>ед. измерения</b>	мг/л	мг/л	мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	mS/см	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг-э/л
<b>Чувствительность метода</b>	1	0,1	0,4	0,005	0,05	0,01	0,1	0,04	0,05

#### *Рентгеновская дифрактометрия*

В наших исследованиях рентгеновская дифрактометрия применялась для определения минерального состава КОППВ и травертинов. Исследования проводились в учебно-научной лаборатории оптической и электронной микроскопии Международного инновационного научно-образовательного центра (МИНОЦ) «Урановая геология» кафедры ГЭГХ ТПУ (консультант – к.х.н. С.Н. Путилин) и ОАО «ТомскНИПИнефть», г. Томск (аналитик – Ю.М. Лопушняк).

Рентгеновская дифрактометрия (XRD – X-ray diffractometry) основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке минерала, что приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью.

Рентгенофазовый анализ 21 образца КОППВ проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с реализацией съемки рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано. Стандартные параметры съемки: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 30 кВ, ток – 10 мА. Углы съемки  $2\theta$  при валовом анализе состава пробы составляли от  $5^\circ$  до

90°, вращение – 30 об./мин, выдержка – 0,02 сек в точке, шаг – 0,02°. Минимальная объемная доля определяемого минерала – 0,2 %.

Пробоподготовка образцов заключалась в истирании пробы в агатовой ступке до состояния пудры. Получившийся порошок помещался без дополнительной обработки в кювету из оргстекла и разравнивался до плоской поверхности.

Для расшифровки рентгенограмм применялись программные пакеты Eva и TOPAS на основе баз данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF2 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA).

Рентгенофазовый анализ 10 образцов травертинов проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с реализацией съемки рентгенограмм в геометрии Брега-Брентано. Стандартные параметры съемки: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 40 кВ, ток – 30 мА, мощность – 1,2 кВт. Углы съемки  $2\theta$  для валового анализа состава пробы – от 3° до 90°, для анализа тонкой фракции – от 3° до 65°, скорость съемки – 1°/мин, шаг 0,02°. Минимальная объемная доля определяемого минерала – 1 %.

Пробоподготовка образцов для валового анализа включала следующие этапы: 1. механическое дробление образцов на щековой дробилке FRITSCH «Pulverisette 1»; 2. измельчение в прецизионной планетарной микромельнице FRITSCH «Pulverisette 6»; 3. запрессовка полученного порошка в специальные кюветы для съёмки.

Для расшифровки дифрактограмм были использованы информационно-поисковая система (PXDL, TracesV6), программа для количественного расчета минерального состава (SiroQuant). Определение кристаллических фаз проводилось на основе баз данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF2 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA).

#### *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)*

Электронно-микроскопические исследования проводились на базе учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики МИНОЦ «Урановая геология» кафедры ГЭГХ ТПУ (аналитик – С.С. Ильенко). Главными преимуществами метода СЭМ являются высокая разрешающая способность, за счёт которой можно увидеть минеральные частицы размером до десятков нанометров, и проведение количественного рентгеноспектрального анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС).

Изучение минеральных форм химических элементов в составе накипи и травертинов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Пробы исследовались при низком вакууме в режиме обратно-рассеянных электронов, с определением состава отдельных минералов ЭДС.

Пробы КОППВ и травертинов для электронно-микроскопических исследований подготавливались в виде прессованной таблетки (шашки), отполированной с применением алмазных паст (до 0,01 мм) и с напылением углеродом для предотвращения накопления заряда на поверхности образца. Было исследовано 15 образцов накипи и травертинов.

#### *Осколочная радиография (f-радиография)*

Осколочная радиография использовалась нами как специфический метод радиографических исследований, направленный на изучение пространственного распределения и установление вероятных форм нахождения и количественного содержания делящихся элементов в природных объектах, в нашем случае изотопа  $^{238}\text{U}$ . В основу осколочной радиографии (f-радиографии) положено вынужденное деление тяжелых радиоактивных элементов (Флеров, Берзина, 1979; Берзина, 1991; Сарнаев, Рихванов, 1991; Рихванов, 2007 и др.). В качестве детекторов осколков вынужденного деления служат внешние детекторы, прилегающие плотно к поверхности образца во время облучения нейтронами. В наших исследованиях в качестве детектора использовалась специально выращенная слюда – флогопит фирмы «GoodFellow».

Для подготовки образцов к исследованию готовились прессованные таблетки КОППВ на основе сахарной пудры и дистиллированной воды. Приготовленные таким способом образцы подвергались сушке при комнатной температуре и закладывались в деревянную подложку, к которой плотно прикладывалась слюда (рисунок 2.7). Полученный образец упаковывался в алюминиевую фольгу.



*Рисунок 2.7 – Общий вид подготовленных к осколочной радиографии образцов накипи питьевых вод*

Облучение образцов проводилось в канале исследовательского реактора ИРТ-Т ТПУ. Было произведено две серии облучения при разной плотности потока нейтронов:  $10^{18}$  н·см<sup>2</sup>/с и  $10^{12}$ - $10^{16}$  н·см<sup>2</sup>/с. После облучения и спада наведенной радиоактивности (2,5-3 месяца) проводилось травление детектора. Для этого слюда снималась с образца и протравливалась в концентрированной HF кислоте при температуре 20° С в течение 20 минут. После травления слюду промывали в холодной воде и высушивали при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования предполагают изучение слюды микроскопическими методами. Исследования треков (следов от осколков деления  $^{238}\text{U}$ ) проводились на микроскопах Zeiss Axioscop 40 и Nikon Coolscope II при увеличении 100-160 раз. Всего подготовлено и изучено 4 образца карбонатных отложений с различными содержаниями U.

## 2.4. ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Накопление и обработка аналитических данных проводились на персональном компьютере с использованием программ «Statistica 6.0» и «Microsoft Excel». Выборки создавались по региону в целом, районам и населенным пунктам, по исследуемым территориям в отдельности.

При статистической обработке данных определялись: среднее значение, стандартная ошибка, медиана, мода, стандартное отклонение, дисперсия, минимальное и максимальные значения, коэффициент вариации, асимметрия, эксцесс и их стандартные ошибки. Также проводилась проверка на нормальность распределения элементов в выборке тестами Колмогорова-Смирнова и Хи-квадрат. Степень значимости отличия распределения от соответствующего нормального закона качественно определялись по уровню значимости (Боровиков, 2003): не значимые ( $p \geq 0,1$ ), слабо значимые ( $0,1 > p \geq 0,05$ ), статистически значимые ( $0,05 > p \geq 0,005$ ), сильно значимые ( $0,005 > p \geq 0,0005$ ), высоко значимые ( $0,0005 > p$ ).

Для сравнительных характеристик рассчитывались коэффициенты парной корреляции Пирсона, по значениям которых были построены дендрограммы корреляционной матрицы.

При расчете средних содержаний элементов из общей выборки убирались «ураганные пробы», но в разбросах частных значений они показаны. Принадлежность «ураганных проб» к выборке определялась по формуле:

$$\tau_i = \frac{|X_i - X_{cp}|}{S}$$

где  $\tau_i$  – критерий оценки,  $x_i$  – проверяемое значение,  $x_{cp}$  – среднее значение по выборке,  $S$  – стандартное отклонение.

Для выявления геохимической специализации рассчитывались коэффициенты концентрации (КК) относительно содержания химических элементов в образце накипи из воды оз. Байкал, полученной авторами:

$$КК = \frac{C_i}{C_{б.в.}}$$

где  $C_i$  – концентрация химического элемента в выборке,  $C_{б.в.}$  – концентрация химического элемента в накипи из воды оз. Байкал.

После расчета коэффициентов концентрации для каждого исследуемого района выстраивался ассоциативный геохимический ряд в порядке убывания значений.

Также на основе результатов парной и множественной корреляций для выявления геохимической специализации рассчитывались индикаторные отношения химических элементов.

Графические материалы выполнялись с использованием программных пакетов «ArcGis», «CorelDRAW X5» и «Adobe Photoshop».

### ГЛАВА 3. КРАТКИЙ ОЧЕРК ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ, ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Территория Байкальского региона с экономической и географической позиции включает три субъекта Российской Федерации: Иркутская область, Забайкальский край и Республика Бурятия – объединяемые принадлежностью к бассейну озера Байкал (рисунок 3.1). Общая площадь региона составляет 1558,1 тыс. км<sup>2</sup> (Природные ресурсы ..., 2009).

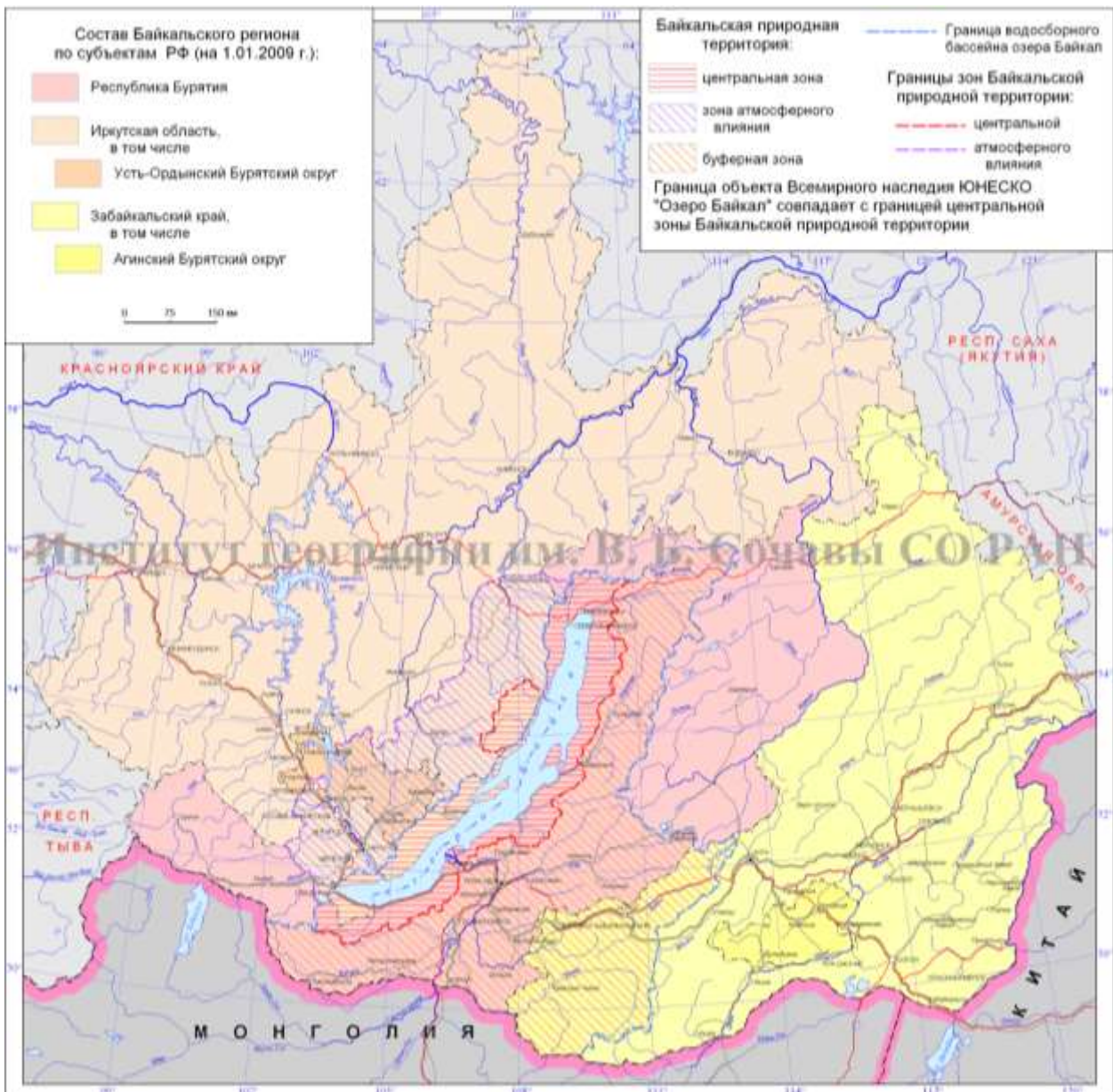


Рисунок 3.1 – Состав и границы Байкальского региона (Природные ресурсы ..., 2009)

Согласно данным Росстата, численность населения составляет около 4,5 млн человек, доля городского населения – 71,8% (Предварительная оценка ..., 2015). Средняя плотность населения по субъектам различается слабо: 2,52 чел./км<sup>2</sup> – в Забайкальском крае и 3,12 чел./км<sup>2</sup> – в

Иркутской области. Основная часть населения проживает в центральных и южных районах, северные края заселены слабо.

Основными водными объектами являются озеро Байкал, его притоки, наиболее крупные из которых рр. Селенга, Баргузин, Верхняя Ангара, а также р. Ангара – единственная река, вытекающая из озера.

Климат территории резко континентальный. Средние температуры января  $-21-32^{\circ}\text{C}$ . Средние температуры июля составляют  $+17-20^{\circ}\text{C}$ . Количество выпадающих осадков составляет за год в среднем 400 - 500 мм. В межгорных котловинах их сумма уменьшается до 200-300 мм, а в высокогорных районах увеличивается до 800-1000 мм. Осадки выпадают, главным образом, в летний период.

### 3.1. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Территория Байкальского региона расположена на стыке двух крупных блоков земной коры: Сибирской платформы и обрамляющего ее складчатого пояса, так называемой Саяно-Байкальской горной области, которая включает Байкальскую рифтовую зону. Главные структурные подразделения резко различаются по строению и составу (Атлас Байкала, 1993; Атлас. Иркутская область ..., 2004).

Южная часть Сибирской платформы в пределах Байкальского региона сложена преимущественно осадочными породами кембрийского, ордовикского и юрского возрастов, которые перекрывают архейско-нижнепротерозойский метаморфический фундамент. Они представлены карбонатными породами (известняки, доломиты) в Предбайкальской впадине; соленосными и красноцветными карбонатно-силикатными отложениями (песчаники, аргиллиты, алевролиты) на Лена-Ангарском плато; юрскими песчаниками, алевролитами, углистыми сланцами и конгломератами на междуречных пространствах Иркутско-Черемховской равнины; различными четвертичными отложениями.

Складчатая область региона сложена преимущественно кислыми, реже основными магматическими и метаморфическими породами от архея до кайнозоя (рисунок 3.2).

В целом на территории Байкальского региона выделяется 11 структурно-формационных зон с различной геохимической и металлогенической специализацией комплексов горных пород (рисунок 3.3). Структурно-формационные зоны разделены глубинными разломами преимущественно северо-восточного, северо-западного и субмеридионального простирания. К наиболее крупным региональным разломам относятся Прибайкальский, Приморский, Удино-Витимский, Центрально-Саянский, Ангарский и другие.



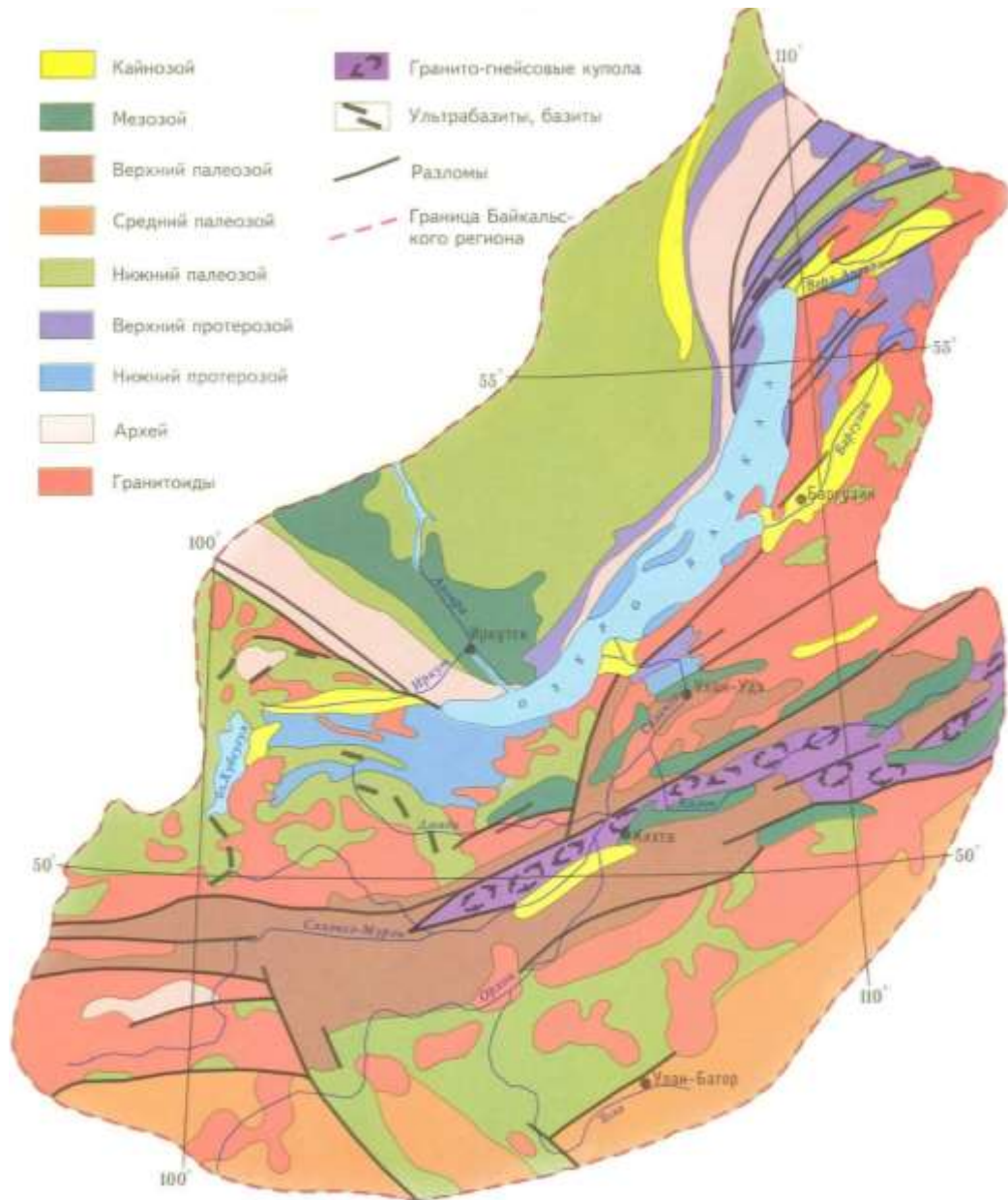
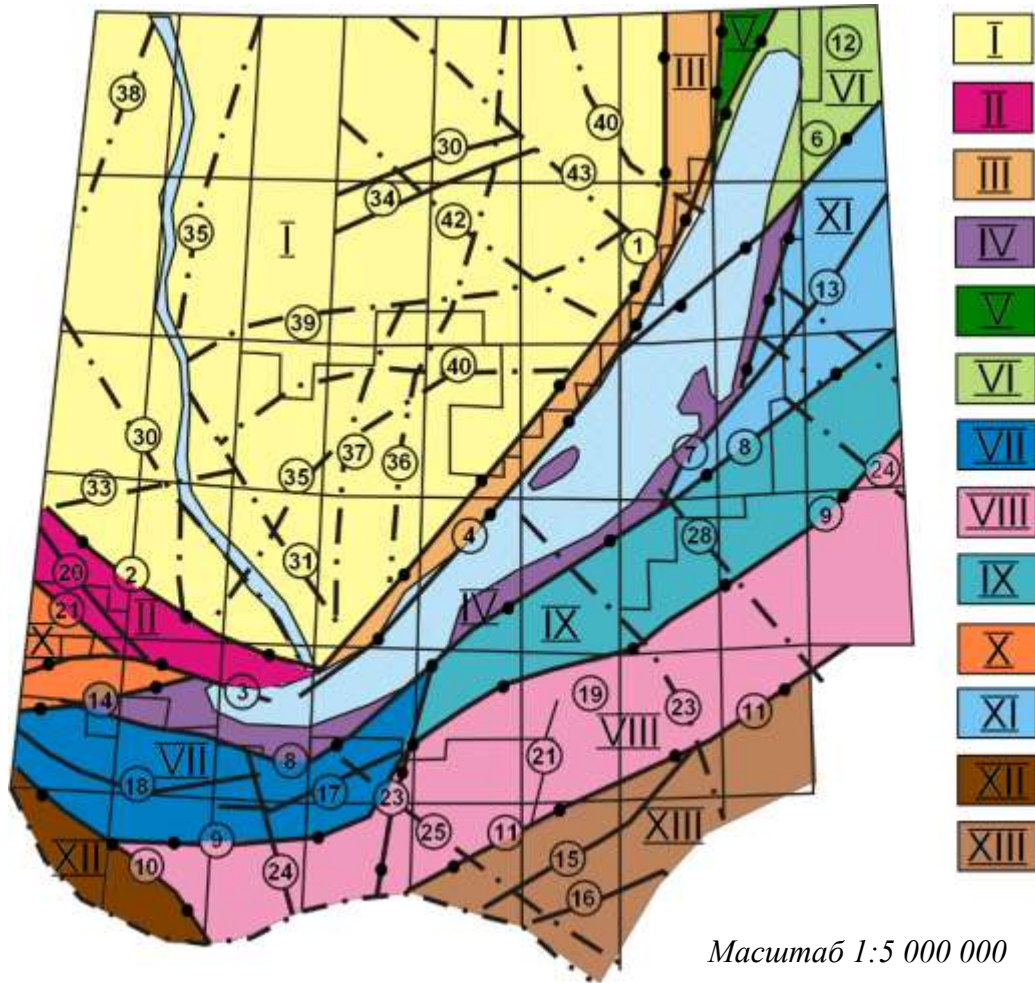


Рисунок 3.2 – Схематическая геологическая карта Байкальского региона  
(Атлас. Озеро Байкал, 2005)

Важнейшим структурно-геологическим элементом рассматриваемой территории является Байкальская рифтовая зона (БРЗ), которая служит границей между платформенной и складчатой частью региона. Активное изучение БРЗ ведется с начала XX века отечественными и иностранными учеными (П.А. Кропоткин, Д.А. Черский, В.А. Обручев, Л.И. Салоп, Е.В. Павловский, Н.А. Флоренсов, Н.А. Логачев, Ю.А. Зорин, В.Д. Мац, Н.Ф. Уфимцев и др.). БРЗ является одной из крупнейших структур такого типа в континентальных блоках земной коры. Ее характерные черты – морфологическая выразительность рифтовых структур, интенсивный неоген-четвертичный вулканизм (ныне затухший), значительные геофизические аномалии,



Масштаб 1:5 000 000

Рисунок 3.3 – Схема тектонического районирования изученной части Байкальского региона  
(Региональная геохимия ..., 2008)

**Структурно-формационные зоны (СФЗ):** I – Ангаро-Ленская; II – Присяянская; III – Прибайкальская; IV – Байкальская; V – Олокито-Мамская; VI – Байкало-Витимская; VII – Хамар-Дабанская; VIII – Джиди-Витимская; IX – Удино-Витимская; X – Саянская; XI – Баргузинская; XII – Джидинская; XIII – Малханская.

**Региональные разломы:** А. Тектонические швы, разделяющие СФЗ: 1 – Прибайкальский; 2 – Прибортовой; 3 – Центрально-Саянский; 4 – Приморский (Даванский); 5 – Байкало-Витимский; 6 – Байкало-Муйский; 7 – Восточно-Байкальский; 8 – Байкало-Горбылякский; 9 – Джиди-Витимский; 10 – Джидинский; 11 – Тунгуй-Кондинский; 19 – Тункинский (северо-тункинский); 23 – Удунгинский. Б. Тектонические швы, разделяющие подзоны и геоблоки III порядка, в т.ч. слабо проявленные на поверхности (2): 12 – Верхнее-Ангарский; 13 – Баргузинский; 14 – Удино-Витимский; 15 – Тугнуйский; 16 – Хилокский; 17 – Темникский; 18 – Снежинский; 19 – Тункинский; 20 – Савинский; 21 – Верхне-Китойский; 22 – Онотский; 24 – Торенский; 25 – Байкальский; 26 – Селенгинский; 27 – Балягинский; 28 – Арейский; 29 – Баргузино-Ингодинский; 30 – Ангарский; 31 – Право-Ангарский; 32 – Кудинский; 33 – Бельский; 34 – Жигаловский; 35 – Байкало-Желтуринский; 36 – Байкало-Таймырский; 37 – Манзурский; 38 – Катангский; 39 – Обусинский; 40 – Курин-Гуйский; 41 – Верхне-Ульканский; 42 – Верхнеленский; 43 – Илимский.

высокая сейсмичность и другие признаки новейшей тектоники (Флоренсов, 1960).

В регионе постоянно фиксируются землетрясения, в том числе катастрофические, с опусканием отдельных участков земной коры (залив Провал и др.)

### **3.2. ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

Типизация ландшафтов на территории Байкальского региона тесно взаимосвязана со структурно-формационными зонами (Фалилеев, Китаев, 1994; Региональная геохимия ..., 2008).

Значительная протяженность территории региона с севера на юг (более 800 км), сильная расчлененность рельефа в совокупности с климатическими, инженерно-геологическими, литологическими и другими природными факторами обусловили развитие большого количества природных ландшафтов. Антропогенная деятельность находит свое отражение в формировании техногенно трансформированных ландшафтов различной степени трансформации.

Преобладающим типом ландшафтов являются Байкало-Джугджурские и Восточно-Саянские гольцовые, горно-таежные ландшафты, развитые на архейско-протерозойских и кембрийских отложениях. Вторым основным типом являются таежно-сибирские и среднесибирские равнинно-плоскогорные ландшафты, развитые на юрских осадочных комплексах. Значительную часть территории занимают также западно-забайкальские даурские горные степи (даурский степной тип).

Преобладающим типом почв в пределах рассматриваемого региона являются кислые почвы тайги и тундры.

### **3.3. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ**

Исследования подземных вод Прибайкалья начались еще в XVIII веке, в основном это касалось описания минеральных источников. Первые сведения о минеральных водах встречаются у Э. Лаксмана и И. Георги. Изучение гидрогеологии Байкальского региона было положено работами И.Д. Черского и В.А. Обручева. Так, В.А. Обручев (1897) при изучении гидрогеологических условий Западного Забайкалья, указывал на связь минеральных вод с тектоникой и вулканизмом.

Широкий размах гидрогеологические работы получают в 50-х годах XX века. Изучение подземных вод ведется В.Г. Ткачук, Н.И. Толстихиным, Е.В. Пиннекером, Б.И. Писарским, В.Г. Ясько, А.А. Дзюбой, И.С. Ломоносовым, Н.А. Мариновым, В.М. Степановым, Ю.И. Кустовым, Ю.И. Блохиным, Б. М. Шенькманом, В.Н. Борисовым и другими исследователями.

Кроме пресных подземных вод активно изучаются минеральные воды БРЗ (И.С. Ломоносов, Б.Г. Поляк, В.И. Кононов, Е.В. Пиннекер, Б.И. Писарский и другие).

Результатом такого широкомасштабного изучения гидрогеологических особенностей стали многочисленные публикации и монографии (Гидрогеология СССР, 1968; Гидрогеология СССР, 1970; Минеральные воды ..., 1961, 1962; Гидрогеология Прибайкалья, 1968; Ломоносов, 1974 и другие).

В соответствии с принятым гидрогеологическим районированием, территория Байкальского региона расположена в пределах двух гидрогеологических регионов: Сибирского гидрогеологического бассейна и Байкало-Витимской гидрогеологической складчатой области (ВСЕГИНГЕО, 2015).

#### *Сибирский гидрогеологический бассейн*

В Сибирском гидрогеологическом бассейне на территории Байкальского региона выделяется бассейн пластовых вод первого порядка – Ангаро-Ленский артезианский бассейн, который в свою очередь делится на четыре бассейна второго порядка: Иркутский, Приангарский, Киренгский, Илгинский.

В данных четырех бассейнах сосредоточена основная часть разведанных эксплуатационных запасов подземных вод и до 80 % групповых и одиночных водозаборов Иркутской области. Основные эксплуатационные запасы сосредоточены в зоне интенсивного водообмена, мощностью не более нескольких сот метров. Для хозяйственного питьевого водоснабжения используются в основном первые от поверхности водоносные комплексы, сложенные породами различного возраста: от кембрия до голоцена.

По химическому составу питьевые подземные воды большей частью имеют гидрокарбонатный магниево-кальциевый состав с минерализацией менее 1 г/дм<sup>3</sup>. Подземные воды с минерализацией выше 1 г/дм<sup>3</sup> формируются в пределах распространения загипсованных кембрийских и юрских отложений в зонах недостаточного питания (Балаганский, Куйтунский, Зиминский, Усть-Удинский, Черемховский районы).

В пределах Иркутской области на Сибирской платформе выделяются основные гидрогеологические подразделения: 1) четвертичный водоносный комплекс (Q); 2) неоген-четвертичный водоносный комплекс (N-Q); 3) мел-неогеновый (K-N); 4) юрский (J); верхнекембрийско-нижнеордовикский (Є<sub>3</sub>-O<sub>1</sub>); 5) среднекембрийский (Є<sub>2</sub>); 6) нижне-среднекембрийский (Є<sub>1-2</sub>); 7) архей-протерозойская водоносная зона трещиноватости (AR-PR) (Государственная геологическая карта ..., 2009<sub>2</sub>).

*Четвертичный водоносный комплекс (Q)* представлен отложениями пойм, надпойменных террас, приуроченных к озерно-ледниковым песчано-гавийно-галечниковым,

глинистым отложениям долин рек и ручьев. Глубина залегания уровня вод 5-7 м, реже 40-70 м. Воды комплекса относятся к пласто-поровым и носят грунтовой характер.

К данному комплексу приурочены наиболее крупные месторождения пресных питьевых подземных вод, но при эксплуатации они имеют подчиненное положение, т.к. больше используются поверхностные воды и воды смежных водоносных горизонтов.

Питание вод осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков, подземных вод других горизонтов, а также поверхностными водами. Химический состав вод – гидрокарбонатный кальциево-магниевый, кальциево-натриевый, реже сульфатно-карбонатный с минерализацией 0,4-0,5 г/дм<sup>3</sup>.

*Неоген-четвертичный водоносный комплекс (N-Q)* является основным источником водоснабжения только в бассейне оз. Байкал. Мощность водоносного горизонта, включающего валунно-галечниково-песчаные отложения, достигает нескольких сот метров. Комплекс слабо изучен. Пресные воды пригодны для питья.

*Мел-неогеновый водоносный комплекс (K-N)* распространен в верховьях р. Лена, Куда и относится к Киренгскому артезианскому бассейну (за пределами изученной нами территории). Литологический состав комплекса представлен суглинками, глинами, песками, бурыми углями мощностью от 10-70 до 300 м. Воды характеризуются повышенной минерализацией и жесткостью.

*Юрский водоносный комплекс (J)* представлен терригенно-угленосными отложениями и характеризуется значительной литологической изменчивостью, что обуславливает фильтрационную неоднородность комплекса. Нередко комплекс отделен от нижезалегающих гидрогеологических подразделений водоупорной докембрийской корой выветривания, в местах ее отсутствия имеет место хорошая гидравлическая связь с другими водоносными комплексами.

В данном комплексе разведано значительное количество месторождений пресных питьевых подземных вод, качество и количество которых зависят от геолого-структурных условий и увлажнения территории. Так, в пределах тектонических поднятий, совпадающих с районами недостаточного увлажнения, водоносные горизонты обладают незначительными запасами, а качество в большинстве случаев не удовлетворяет требованиям (Тулунский, Зиминский, Заларинский, Черемховский, Усольский, Ангарский, Иркутский районы). Напротив, в пределах тектонических впадин, где мощность отложений достигает сотен метров, формируются значительные ресурсы подземных вод, качество которых определяется гидрогеохимической зональностью. В пределах комплекса выделяется три зоны:

1) верхняя зона подземных вод гидрокарбонатно-кальциевого состава с высоким значением Eh;

2) зона глеевых вод с низким положительным значением Eh и высокими концентрациями Fe и Mn;

3) зона гидрокарбонатных натриевых вод с повышенными концентрациями сероводорода и фтора.

Небольшая мощность верхней зоны (40-70 м) иногда приводит к вскрытию скважинами нижнего глеевого горизонта (мощность 10-20 м), что выражается в обогащении вод растворенными формами железа (более 0,3 мг/дм<sup>3</sup>) и марганца (более мг/дм<sup>3</sup>).

*Верхнекембрийско-нижнеордовикский комплекс (Є<sub>3</sub>-O<sub>1</sub>)* распространен в центральной части Иркутской области. Литологический состав представлен песчаниками, доломитами, известняками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Мощность отложений достигает 520 м. Данный комплекс имеет хорошую водообильность и гидравлическую связь с перекрывающими водоносными подразделениями. По химическому составу воды являются гидрокарбонатными с минерализацией не более 0,5-1 г/дм<sup>3</sup>.

*Среднекембрийский водоносный комплекс (Є<sub>2</sub>)* представлен алевролитами, аргиллитами, мергелями и песчаниками мощностью до 750 м. Химический состав подземных вод в зависимости от условий залегания и вещественного состава пород изменяется от гидрокарбонатного до сульфатного и хлорид-сульфатного. Наличие сульфатов связано с загипсованностью пород, а хлоридов – с разгрузкой напорных подземных вод в долинах крупных рек.

Гидрокарбонатные воды встречаются в северной части Иркутской области (к северу от пгт Качуг). Гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатные и хлоридно-сульфатные воды распространены преимущественно в Южном Приангарье. Минерализация обычно превышает 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

*Нижне-среднекембрийский водоносный комплекс (Є<sub>1-2</sub>)* состоит из доломитов, известняков, мергелей, ангидритов, гипса, каменной соли. Химический состав отличается широким разнообразием: вблизи складчатых областей воды имеют преимущественно гидрокарбонатный состав с минерализацией не более 1 г/дм<sup>3</sup>. По мере удаления в составе подземных вод появляются хлор- и сульфат-ионы, минерализация увеличивается до 1-3 г/дм<sup>3</sup>.

*Архей-протерозойская водоносная зона трещиноватости (AR-PR)* приурочена к осадочным метаморфизованным породам венда, рифея, архей-протерозойским интрузиям. Осадочные породы представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами, доломитами и известняками мощностью до 750 м, интрузии – гранитами и гнейсами. Зона слабо изучена.

#### *Байкало-Витимская гидрогеологическая складчатая область*

Территория Байкало-Витимской гидрогеологической складчатой области характеризуется чрезвычайно сложным гидрогеологическим строением. Согласно

гидрогеологическому районированию, она состоит из трех крупных гидрогеологических массивов: 1) Витимо-Патомский, 2) Байкальский, 3) Малхано-Становый. При этом наши районы исследования расположены на территории Байкальского гидрогеологического массива, поэтому далее мы приводим характеристику только этого района.

#### *Байкальский гидрогеологический массив*

В пределах Байкальского гидрогеологического массива выделяются структуры более низкого порядка:

- 1) межгорные бассейны подземных вод, сформированные в континентальных отложениях, слагающих тектонические впадины мезозойского и кайнозойского возраста;
- 2) гидрогеологические массивы горных структур, сложенных магматическими и метаморфическими породами.

В данном массиве расположены следующие гидрогеологические объекты, в пределах которых проводились наши исследования: 1) Тункинский артезианский бассейн; 2) Зун-Муринский наложенный вулканогенный бассейн; 3) Хамар-Дабанский гидрогеологический массив трещинных вод; 4) Джида-Удинский артезианский бассейн; 5) Селенгинский гидрогеологический массив трещинных вод; 5) Усть-Баргузинский артезианский бассейн. Также важное значение для хозяйственно-питьевого водоснабжения имеют воды четвертичных отложений и трещинно-жильные воды тектонических разломов (Государственная геологическая карта ..., 2009<sub>1</sub>, Государственная геологическая карта ..., 2011)

#### *Тункинский артезианский бассейн*

Бассейн приурочен к одноименной впадине к юго-западу от оз. Байкал. Водовмещающие породы представлены песками, валунно-галечными отложениями. Водоупорами служат горизонты глин и алевролитов. Химический состав вод преимущественно гидрокарбонатный натриевый, минерализация достигает 0,9 г/дм<sup>3</sup>. Питание осуществляется за счет атмосферных осадков, трещинно-жильных вод тектонических разломов и вод зоны трещиноватости кристаллического фундамента.

#### *Зун-Муринский наложенный вулканогенный бассейн*

Расположен в административном отношении на территории Закаменского и Тункинского районов Республики Бурятия. Бассейн представлен водоносным комплексом трещинных вод неогеновых базальтов. Химический состав вод – преимущественно гидрокарбонатный кальциево-магниевый.

#### *Хамар-Дабанский гидрогеологический массив трещинных вод*

Распространен в пределах юго-западной и западной части Республики Бурятия. В пределах массива распространены воды зон трещиноватости магматических и метаморфических пород. По химическому составу воды являются гидрокарбонатными



натриево-кальциевыми, кальциево-магниевыми с минерализацией 0,2-0,5 г/дм<sup>3</sup>. Питание осуществляется, главным образом, за счет инфильтрации атмосферных осадков и конденсационных вод.

*Джида-Удинский артезианский бассейн*

Данный бассейн приурочен к цепочке впадин нежнемелового возраста, протягивающихся с юго-запада на северо-восток из бассейна р. Джида в бассейн р. Уда. В пределах комплекса выделяются трещинно-пластовые воды нижнемеловых отложений. Литологический состав водовмещающих пород представлен песчаниками, алевролитами и конгломератами. По химизму воды характеризуются неоднородным составом: общей закономерностью для вод является увеличение минерализации с глубиной (от 0,5 до 5 г/дм<sup>3</sup>) при изменении состава от гидрокарбонатного кальциевого до сульфатно-хлоридного натриевого. Питание подземных вод бассейна происходит за счет трещинных вод горного обрамления и атмосферных осадков.

*Селенгинский гидрогеологический массив трещинных вод*

Массив приурочен к восточной части Республики Бурятия, к правобережью р. Селенга. В составе массива развиты водоносные комплексы зон трещиноватости 1) верхнепалеозойских вулканогенных образований, 2) магматических и метаморфических образований.

Первый тип вод развит в эффузивных породах основного и кислого состава. Химический состав преимущественно гидрокарбонатный кальциевый и магниевый-кальциевый с минерализацией 0,1-0,3 г/дм<sup>3</sup>. Второй тип по химическому составу характеризуется как гидрокарбонатный натриево-кальциевый, кальциево-магниевый с минерализацией 0,2-0,5 г/дм<sup>3</sup>.

*Усть-Баргузинский артезианский бассейн*

Бассейн приурочен к одноименной впадине на восточном побережье оз. Байкал. Водоносные комплексы приурочены к следующим водовмещающим породам: четвертичным аллювиальным, аллювиально-пролювиальным, озерным отложениям и неогеновым песчаникам с прослоями глинистых сланцев, аргиллитов. Химический состав вод неогенового водоносного комплекса – гидрокарбонатный кальциево-магниевый и натриево-кальциевый с низкой минерализацией (менее 0,2 г/дм<sup>3</sup>).

*Водоносный комплекс порово-пластовых вод четвертичных аллювиальных и аллювиально-пролювиальных отложений*

Воды данного комплекса приурочены к долинам крупных рек (Селенга, Иркут, Джида, Уда, Баргузин и др.). Литологический состав водовмещающих пород представлен галечниками, песками с прослоями супесей и суглинков. Мощность комплекса – 10-50 м, в отдельных случаях достигает 100 м. Химический состав вод характеризуется как гидрокарбонатный кальциевый с минерализацией 0,2-0,5 г/дм<sup>3</sup>. Питание осуществляется за счет инфильтрации



атмосферных осадков и водами других водоносных комплексов, разгрузка которых происходит в речные долины. Данный комплекс является одним из основных источников водоснабжения.

#### *Трецинно-жильные воды зон тектонических разломов*

Воды данного типа связаны с многочисленными разрывными нарушениями на территории Забайкалья. По химическому составу ничем не отличаются от окружающих водоносных комплексов: имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциевый состав с минерализацией 0,2-0,4 г/дм<sup>3</sup>.

### **3.4. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА**

Байкальский регион по степени освоенности характеризуется как аграрно-промышленный. Среди отраслей промышленности, развитых на территории – горнодобывающая, целлюлозно-бумажная, металлургическая, лесная, деревообрабатывающая, машиностроительная, нефтехимическая и другие. В сельском хозяйстве преобладает животноводство и выращивание зерновых и кормовых культур.

Наличие оз. Байкал – объекта всемирного наследия ЮНЕСКО – накладывает правовые ограничения на освоение земель и развитие промышленности в пределах водосборного бассейна озера. Поэтому промышленная деятельность в пределах региона носит очаговый характер. Большая часть промышленных предприятий сосредоточена вокруг двух крупных городов: Иркутска и Улан-Удэ (рисунок 3.4). Особо стоит выделить промышленную агломерацию, сформировавшуюся на юге Иркутской области и включающую гг. Иркутск, Черемхово, Ангарск, Шелехово, Усолье-Сибирское и другие. Наши исследования по ряду технических проблем данный район не охватывали.

Основными загрязнителями окружающей среды являются предприятия лесной (Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Селенгинский картонно-целлюлозный комбинат), химической (Усольехимпром, Саянскхимпром) и нефтехимической (Ангарская нефтехимическая компания) промышленности, цветной металлургии (Востсибэлемент, Джидинский W-Мо комбинат) и сельского хозяйства.

Ведущими загрязнителями атмосферного воздуха являются объекты теплоэнергетики, деревообрабатывающей промышленности и транспорт. Существенная часть выбросов приходится на крупные города: Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Шелехово, Улан-Удэ.

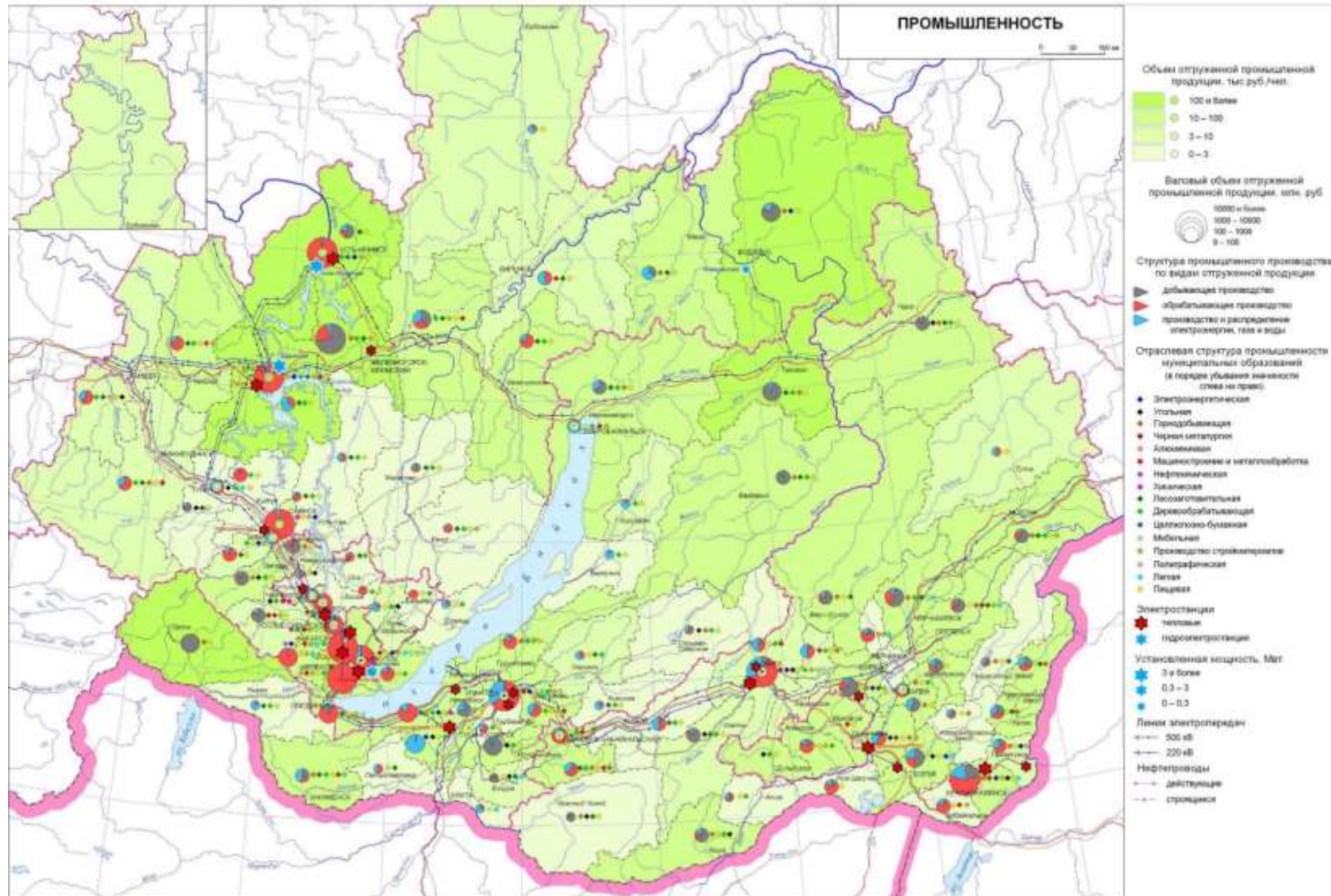
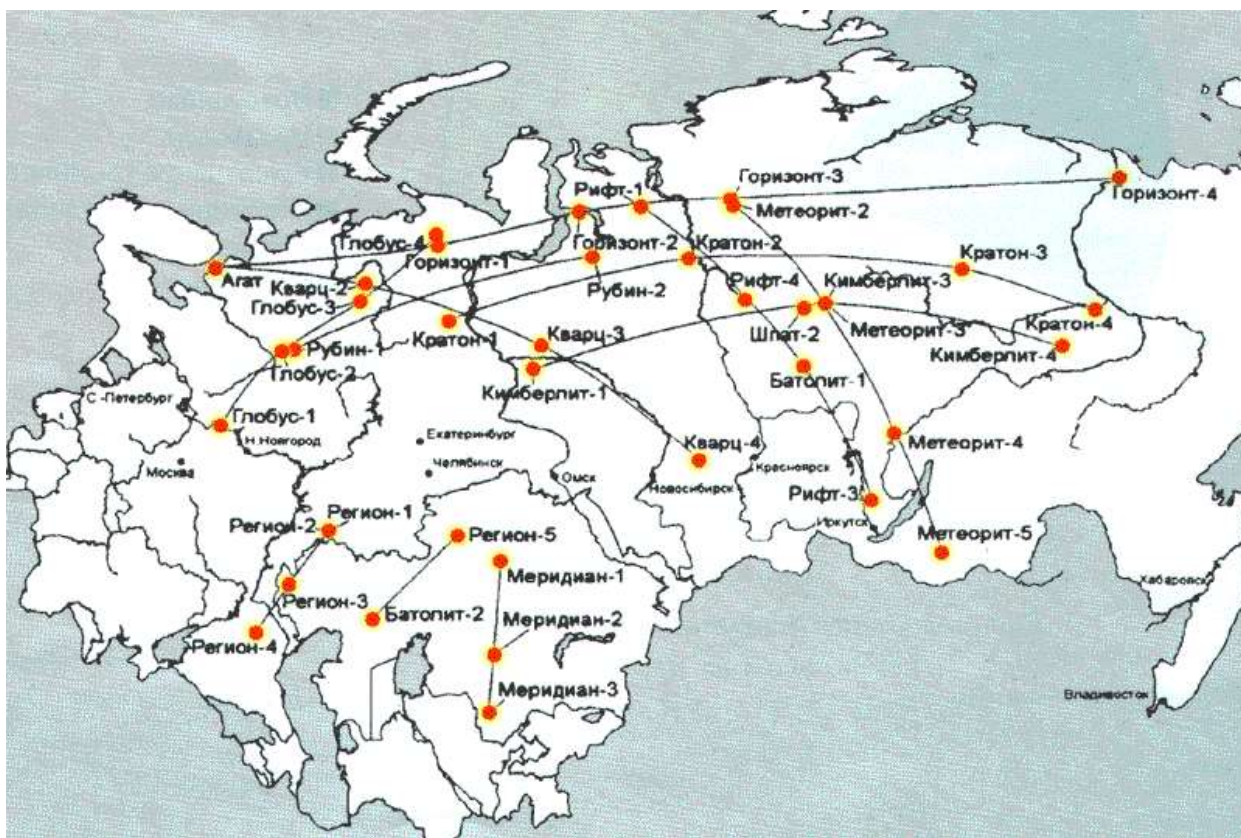


Рисунок 3.4 – Промышленность Байкальского региона (Природные ресурсы, ..., 2009)

Почвы в пределах региона загрязнены в результате работы промышленных предприятий, применения пестицидов в сельском хозяйстве, выбросов автотранспорта. В почвах и других природных средах установлено превышение ПДК до 10 раз по ряду веществ: F, Hg, Mn, Pb, Mo, V, Co, Cd, Sr, нитраты и другие (Алиева и др., 2011; Белоголова и др., 2000, 2006; Белоголова, Матяшенко, 2010; Гордеева и др., 2010; Региональная геохимия ..., 2008 и др.). Максимальные степени загрязнения установлены вокруг крупных промышленных предприятий (Востсибэлемент, Иркутский алюминиевый завод, Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Усольехимпром, Селенгинский картонно-целлюлозный комбинат и др.). Для сельскохозяйственных территорий характерно загрязнение ядохимикатами, используемыми для борьбы с вредителями.

Среди основных загрязнителей поверхностных вод выделяются предприятия химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, горнодобывающей промышленности, цветной металлургии (Региональная геохимия ..., 2008).



*Рисунок 3.5 – Ядерные взрывы, произведенные в СССР в геологоразведочных целях  
(Старцев, 2013)*

Кроме промышленных предприятий, на территории Байкальского региона известны три места проведения ПЯВ «Метеорит-4», «Метеорит-5» и «Рифт-3» (рисунок 3.5), которые были произведены в мирных целях для изучения геологического строения

территории. ПЯВ «Метеорит-4» мощностью 6 килотонн был активирован 10 сентября 1977 года в 120 км северо-восточнее Усть-Кута (Иркутская область), ПЯВ «Метеорит-5» – через месяц, 10 октября 1977 года в 80 км к северо-востоку от Хилока (Забайкальский край), ПЯВ «Рифт-3» – через 5 лет, 31 июля 1982 года в верховье р. Обуса, в Осинском районе Усть-Ордынского Бурятского округа.

Нами было проведено исследование КОППВ в зоне влияния только ПЯВ «Рифт-3».

*Таким образом, территория исследования характеризуется, прежде всего, сложными геологическими и гидрогеологическими условиями, что обуславливает развитие различных по химизму подземных и поверхностных вод. Важную роль в процессах формирования химического состава питьевых вод играют процессы рифтогенеза в пределах Байкальской рифтовой зоны. Антропогенная деятельность наиболее сильно проявлена в южной части региона: в Иркутско-Черемховской и Улан-Удэнской промышленных агломерациях.*



## ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ КИПЯЧЕНИЯ ВОДЫ

Одним из самых сложных вопросов при изучении минералого-геохимических особенностей КОППВ является вопрос поведения химических элементов при кипячении и выпаривании воды.

Первым начал изучать процессы образования минералов при последовательном испарении воды, по-видимому, Ж. Узилио в середине XIX века, но исследование процессов кристаллизации из сложных по составу растворов при разных температурах связано, прежде всего, с именами Я.Г. Вант-Гоффа и Н.С. Курнакова и их школ (Кузнецов, 2007).



*Рисунок 4.1 – Схема последовательности осаждения солей при выпаривании морской воды (Успенская, Посухова, 1997)*

Последовательность выпадения минералов при испарении, согласно исследованиям Я.Г. Вант-Гоффа (1887) и Н.С. Курнакова (1940), представляет собой сложный процесс и зависит от состава раствора, его концентрации и температуры воды. Общая схема минералообразования при испарении морской воды состоит из 4 стадий: 1) карбонатная (карбонаты Ca и Mg); 2) сульфатная (гипс, ангидрит); 3) хлоридная (галит); 4) калийно-магниевая (кизерит, карналлит, полигалит) (рисунок 4.1).

Такого рода процессы, происходящие в бытовых условиях, по своей сути являются примером испарительного геохимического барьера, класса F3 (кислородный, нейтральный и слабощелочной, pH 6,5-8,5) по классификации А.И. Перельмана (Перельман, 1972). Элементами, концентрирующимися на такого рода барьерах, являются Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se.

Для выяснения связей в системе «вода - накипь» нами были отобраны пробы воды в тех же местах, где были взяты пробы накипи. Представительность образцов – 2-3 пробы с каждого изученного района. Образцы воды были проанализированы комплексом методов для определения общих химических показателей и микроэлементного состава.

Химический состав и гидрохимический тип отобранных проб воды приведен в таблице 4.1. Как видно из представленных данных, воды в большинстве случаев по

классификации М.Г. Курлова являются гидрокарбонатными кальциевыми или магниевыми кальциевыми. Это позволяет, с высокой долей вероятности, предполагать, что образующиеся солевые образования должны иметь преимущественно карбонатный состав, что находит подтверждение при изучении их минерального состава (глава 6).

Таблица 4.1 – Химический состав и гидрохимическая типизация проб воды на территории изученных районов Байкальского региона

Место отбора	Формула Курлова	Гидрохимический тип
Кутулик	$M_{1,54} \frac{HCO_3 44 SO_4 25 NO_3 17 Cl 14}{Ca 54 Mg 32 Na 14} pH 7,2$	Сульфатно-гидрокарбонатная магниевый-кальциевый
Зоны	$M_{0,87} \frac{HCO_3 58 Cl 23 SO_4 19}{Ca 74 Mg 18 Na 6 K 1} pH 7,1$	Гидрокарбонатный кальциевый
Куйта	$M_{0,78} \frac{HCO_3 72 SO_4 19 Cl 8 NO_3 1}{Ca 62 Mg 30 Na 7 K 1} pH 7,1$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Горхон	$M_{0,34} \frac{HCO_3 77 SO_4 20 Cl 2}{Ca 68 Mg 27 Na 6} pH 8,1$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Горхон	$M_{0,34} \frac{HCO_3 78 SO_4 19 Cl 2 NO_3 1}{Ca 61 Mg 31 Na 7 K 1} pH 7,9$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Обуса	$M_{0,41} \frac{HCO_3 71 SO_4 26 Cl 2 NO_3 1}{Ca 58 Mg 35 Na 7} pH 7,6$	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Оса	$M_{0,42} \frac{HCO_3 93 SO_4 4 NO_3 1}{Ca 47 Mg 37 Na 16} pH 7,8$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Тараса	$M_{0,53} \frac{HCO_3 72 SO_4 23 NO_3 3 Cl 2}{Ca 68 Mg 27 Na 5} pH 7,5$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Вышка (Жемчуг)	$M_{0,29} \frac{HCO_3 98 NO_3 1 Cl 2}{Ca 76 Mg 20 Na 2 K 2} pH 7,6$	Гидрокарбонатный кальциевый
Жемчуг	$M_{0,2} \frac{HCO_3 98 Cl 1}{Ca 64 Mg 28 Na 7 K 1} pH 7,4$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Аршан	$M_{0,21} \frac{HCO_3 79 SO_4 20 Cl 1 NO_3 1}{Ca 64 Mg 32 Na 2 K 2} pH 7,9$	Гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Улан-Удэ	$M_{1,2} \frac{HCO_3 47 SO_4 29 Cl 16 NO_3 7}{Ca 51 Mg 29 Na 19 K 1} pH 7,2$	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-кальциевый
Улан-Удэ	$M_{0,32} \frac{HCO_3 88 SO_4 9 Cl 3}{Ca 63 Mg 23 Na 13 K 1} pH 7,6$	Гидрокарбонатный кальциевый
Улан-Удэ	$M_{0,6} \frac{HCO_3 83 SO_4 13 Cl 4}{Na 49 Ca 32 Mg 19 K 1} pH 7,8$	Гидрокарбонатный магниевый-натриевый
Улан-Удэ	$M_{0,56} \frac{HCO_3 67 SO_4 26 Cl 6 NO_3 1}{Ca 43 Na 31 Mg 25 K 1} pH 7,6$	Сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый

Боргой	$M_{0,46} \frac{HCO_3 87 SO_4 5 Cl 4 NO_3 4}{Ca 41 Mg 36 Na 23 K 1} pH 7,7$	Гидрокарбонатная магниевая-кальциевая
Белозерск	$M_{0,77} \frac{HCO_3 77 SO_4 19 Cl 3}{Na 93 Ca 3 Mg 3} pH 8,4$	Гидрокарбонатная натриевая
Закаменск	$M_{0,21} \frac{HCO_3 47 SO_4 47 NO_3 4 Cl 2}{Ca 61 Mg 29 Na 9 K 1} pH 6,8$	Сульфатно-гидрокарбонатная магниевая-кальциевая
Усть-Баргузин	$M_{0,19} \frac{NO_3 35 SO_4 27 Cl 26 HCO_3 13}{Ca 49 Mg 25 Na 24 K 1} pH 6,2$	Хлоридно-сульфатно-нитратная магниевая-кальциевая
Макаринино	$M_{0,18} \frac{NO_3 32 HCO_3 30 SO_4 20 Cl 18}{Ca 49 Na 29 Mg 21 K 1} pH 6,6$	Гидрокарбонатно-нитратная натриево-кальциевая

Анализ данной таблицы показывает, что воды, в целом, удовлетворяют нормативам, предъявляемым к питьевым водам (СанПиН 2.1.4.1074-01, СанПиН 2.1.4.1175-02). Лишь в случае с пробами из г. Улан-Удэ и с. Кутулик отмечается превышение ПДК по минерализации ( $> 1$  г/л). Необходимо также обратить внимание на резкую смену гидрохимического типа вод с гидрокарбонатного на нитратный в Баргузинской котловине. Наиболее вероятной причиной, по всей видимости, является влияние процессов рифтогенеза на гидрогеохимический режим вод. По литературным данным, в пределах Баргузинской впадины известно большое количество проявлений азотных термальных вод (Горячинский, Змеиный, Толстихинский, Аллинский и другие) (Гидрогеология Прибайкалья, 1968; Ломоносов и др., 1977; Плюснин и др., 2013; Шварцев и др., 2015 и др.)

По результатам химического анализа нами была рассчитана доля карбонатной части воды. Проведенные расчеты показывают, что процентное соотношение карбонатной составляющей в составе воды меняется от 21,5 % до 98 % при среднем значении 72 % (таблица 4.2). При этом в 85 % случаев карбонатная часть является доминирующей ( $> 50$  %), что соответствует действительности, так как солевые отложения, образующиеся при кипячении воды, являются карбонатами. Образующиеся карбонатные отложения с большой долей вероятности отражают химический состав исходной воды как по макрокомпонентному, так и микрокомпонентному составу, что, как мы полагаем, может позволить использовать подобные образования как индикаторную среду в эколого-геохимических и прогнозных металлогенических исследованиях.

Таблица 4.2 – Доля карбонатной составляющей ( $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) в изученных природных пресных водах Байкальского региона

Место отбора	Доля карбонатной составляющей, %	Место отбора	Доля карбонатной составляющей, %
Кутулик	57,3	Аршан	82,3
Зоны	64,8	Улан-Удэ	56,9
Куйта	78,0	Улан-Удэ	89,3
Горхон	35,8	Улан-Удэ	85,0
Горхон	81,3	Улан-Удэ	70,0
Обуса	76,1	Боргой	90,8
Оса	96,7	Белозерск	80,0
Тараса	77,8	Закаменск	54,3
Вышка (Жемчуг)	97,1	Усть-Баргузин	21,5
Жемчуг	98,0	Макарино	46,2

Полученные нами данные по анализу соотношений элементного состава накипи и гидрохимических показателей (минерализация, жесткость,  $\text{HCO}_3^-$ ) воды, из которой они сформировались, показывают, что между ними существуют достаточно четкие взаимосвязи, что видно как по данным прямых измерений (рисунок 4.2), так и по пересчетным данным на карбонатную составляющую, как суммы мг-экв/л  $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ . Особенно это ярко устанавливается для двухвалентных химических элементов (Sr, Ba, ряда редкоземельных элементов, U и других).

Эти же тенденции наблюдаются и при анализе взаимосвязей между элементным составом воды и сформированных из нее карбонатных отложений. Это подтверждается как по первично измеренным данным (рисунок 4.3), так и по результатам пересчета на карбонатную составляющую (рисунок 4.4).

Так, на примере ряда химических элементов (Zn, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Sm, U) можно увидеть положительную корреляционную связь содержания данных элементов в воде и накипи, формирующейся при кипячении (рисунок 4.4).



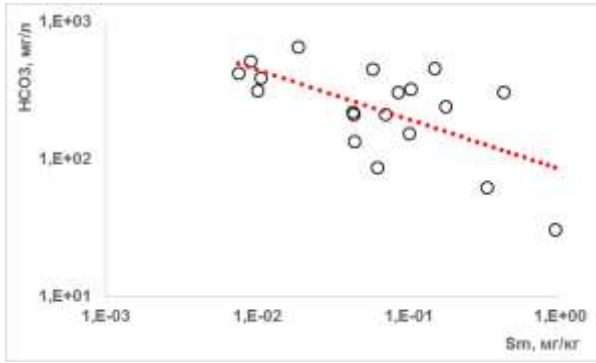
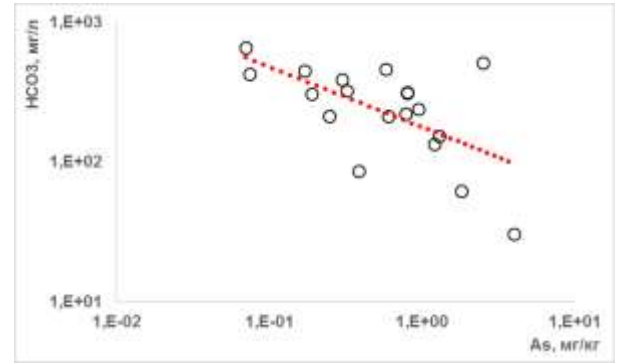
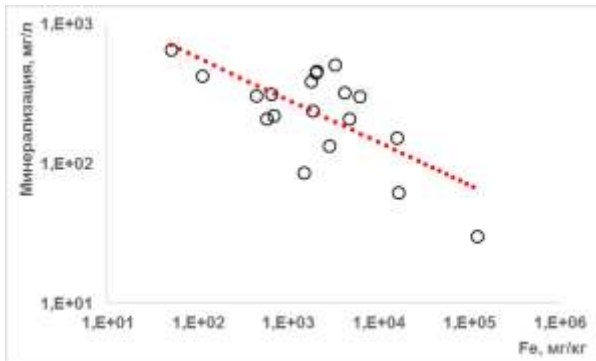
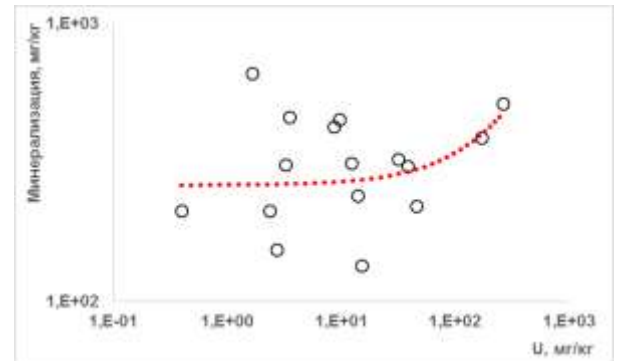
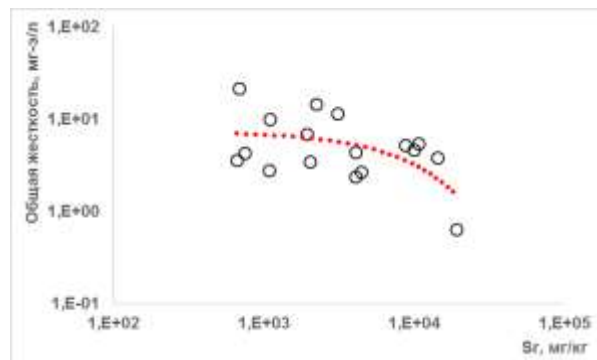
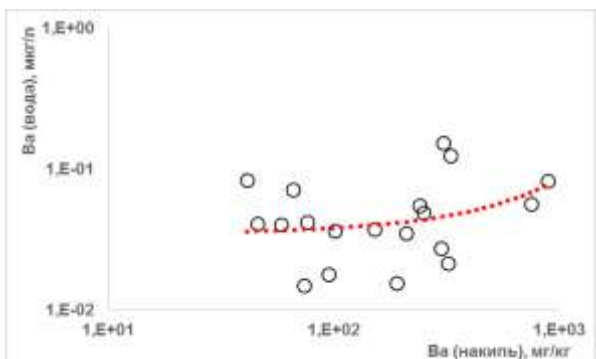
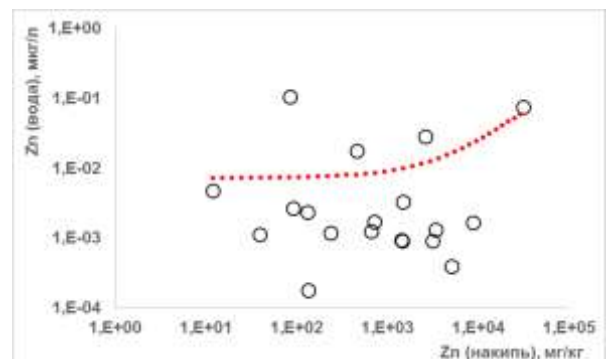
а)  $R = 0,62$ б)  $R = 0,61$ в)  $R = 0,69$ г)  $R = 0,33$ д)  $R = 0,56$ 

Рисунок 4.2 – Взаимосвязи между гидрохимическими показателями воды и содержанием химических элементов в карбонатных отложениях по первично измеренным данным

а)  $R = 0,32$ б)  $R = 0,46$ 

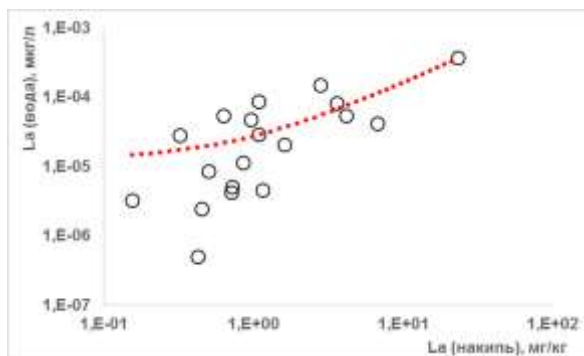
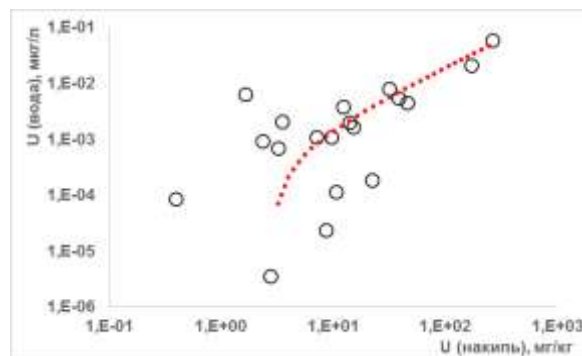
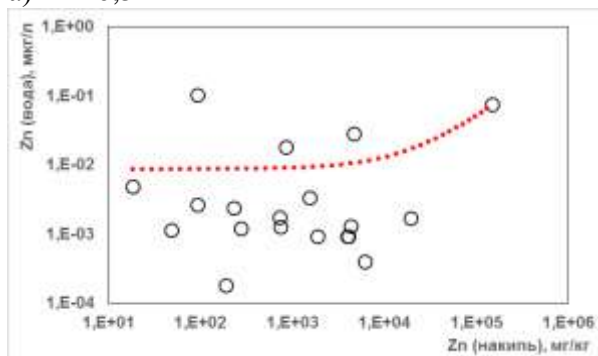
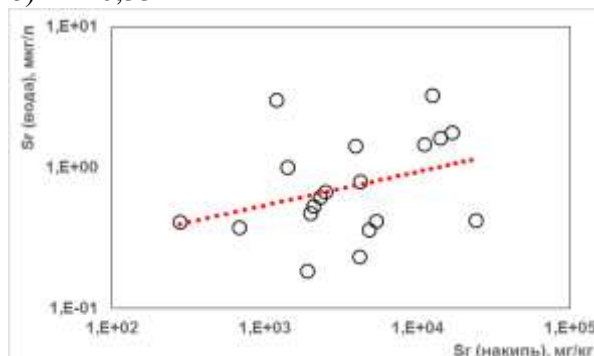
в)  $R = 0,91$ г)  $R = 0,96$ 

Рисунок 4.3 – Корреляция содержаний химических элементов в воде и карбонатных отложениях по первично измеренным данным

В работе Монголиной Т.А. (2011) на примере U было показано, что существует положительная корреляционная связь между содержанием данного элемента в воде и карбонатных отложениях, образованных при кипячении этой воды. Показатель линейной корреляции для проб, отобранных в населенных пунктах Томской области, составляет 0,62 (рисунок 4.5). Этот же показатель для проб из г. Павлодара и его пригорода, по материалам магистерской диссертации Ш.Ж. Арыновой (Усеновой), равен 0,85 (рисунок 4.6).

Рядом публикаций, посвященных исследованию солевых отложений, образующихся в системах транспортировки воды (Assessment ..., 2010 и др.), показано, что существует корреляция между содержанием химических элементов в воде и отложениях (рисунок 4.7). Согласно данным исследованиям, степень корреляции для каждого химического элемента различна: наиболее слабая связь выявлена для Ba ( $R=0,2$ ), наиболее сильная – для U ( $R=0,95$ ). При этом для Pb и Ni как таковой связи не выявлено, для As и Cr степень корреляции равна 0,55, и для V она равна 0,77.

а)  $R = 0,51$ б)  $R = 0,33$ 

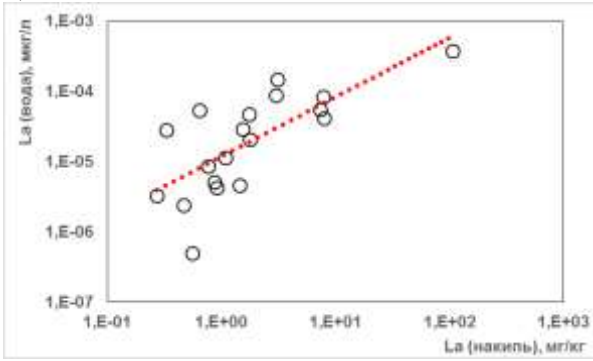
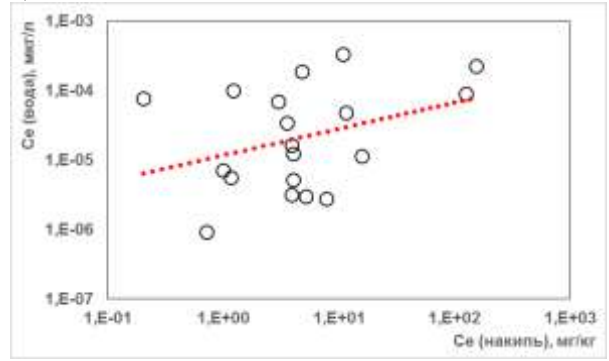
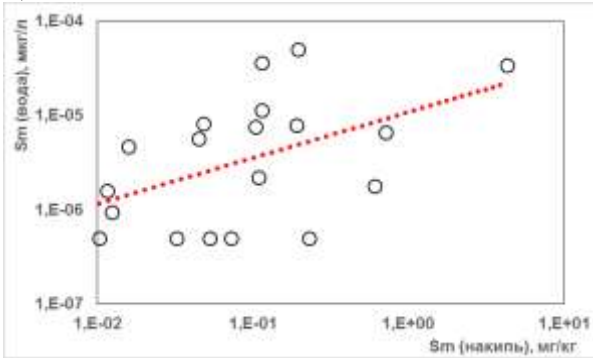
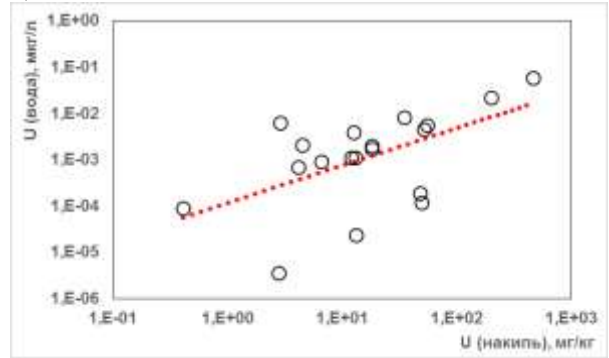
в)  $R = 0,73$ г)  $R = 0,35$ д)  $R = 0,48$ е)  $R = 0,55$ 

Рисунок 4.4 – Зависимость между концентрациями химических элементов в воде и карбонатных отложениях по пересчетным данным

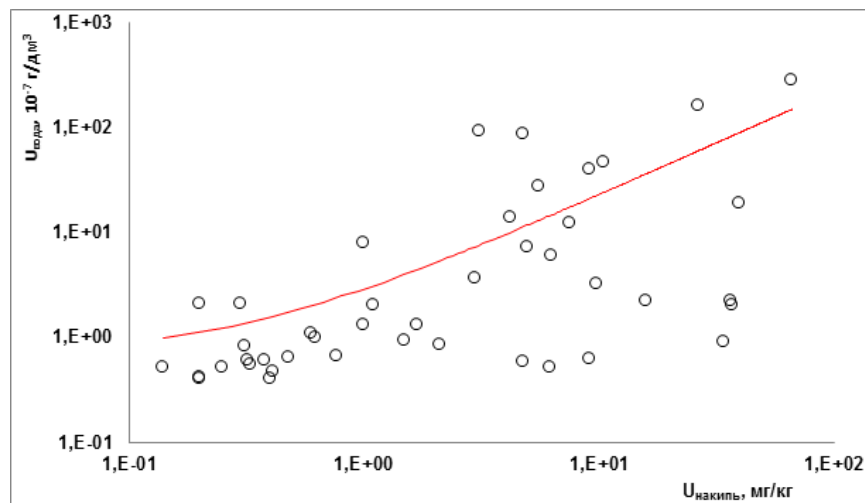


Рисунок 4.5 – Зависимость между содержанием урана в питьевой воде и карбонатных отложениях Томской области (Монголина, 2011)

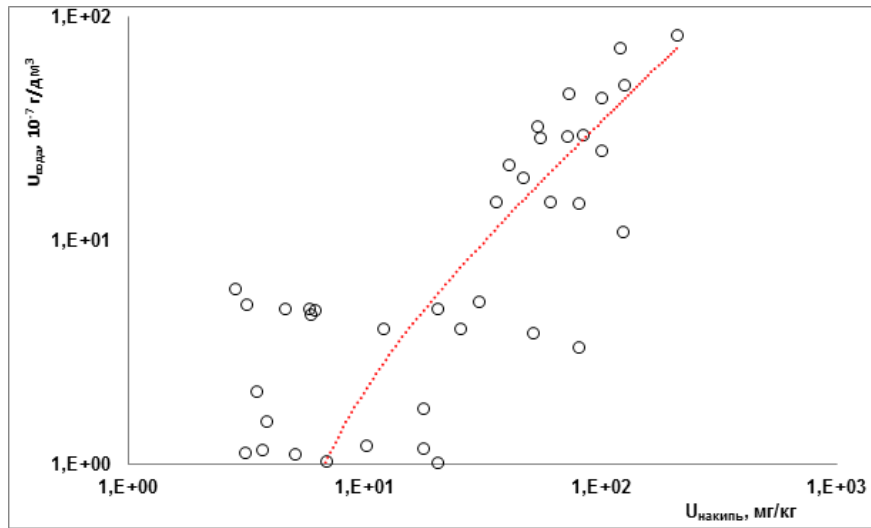
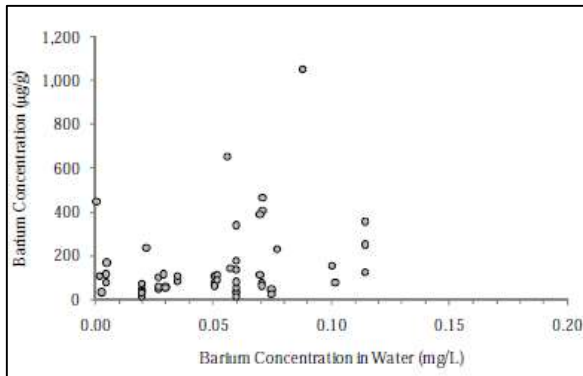
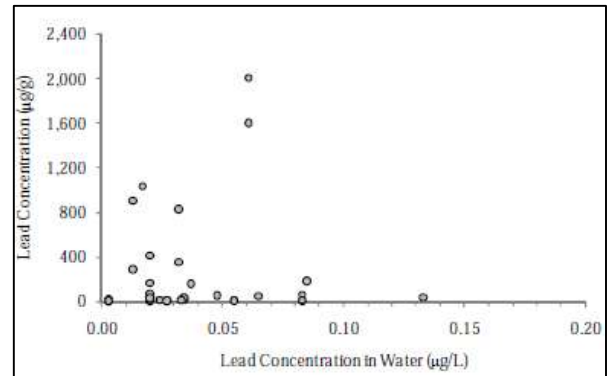


Рисунок 4.6 – Зависимость между содержанием урана в питьевой воде и карбонатных отложениях г. Павлодара и его пригорода (по материалам Н.П. Корогод, Ш.Ж. Арыновой (Усеновой))

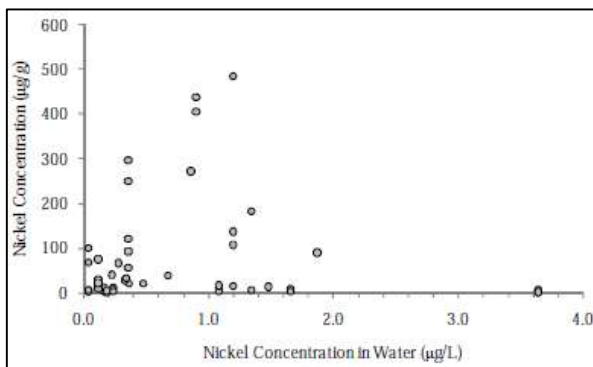
а)



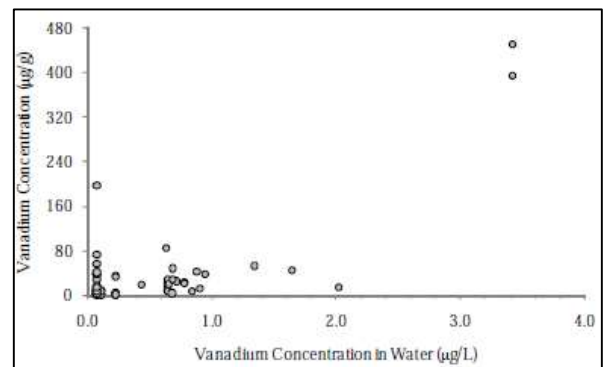
б)



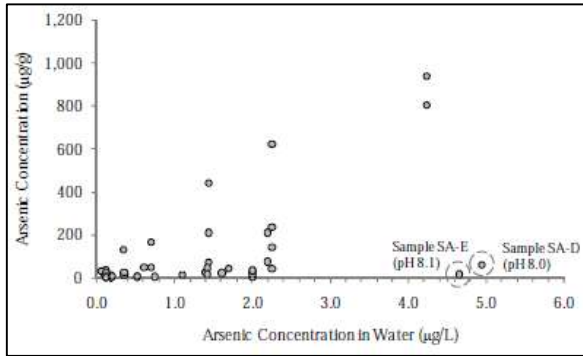
в)



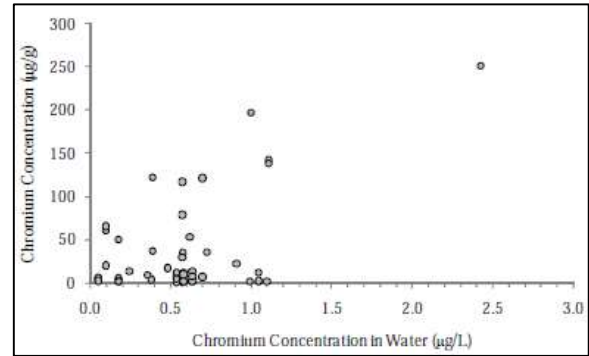
г)



д)



е)



ж)

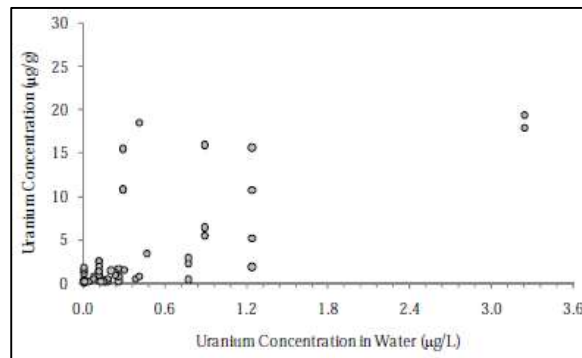


Рисунок 4.7 – Зависимость между концентрациями химических элементов в воде и отложениях в системах транспортировки воды (Assessment ..., 2010)

Весьма наглядно о взаимосвязи химического состава исходной воды и образующихся при нагреве крупных объемов воды на технических тепловых установках (котельных) отложений можно показать на примере ультрапресных вод оз. Байкал (рисунок 4.8). Для построения данного графика использованы опубликованные данные по базовым уровням химических элементов в воде озера и элементному составу отложений из котельных,готавливаемых Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН в качестве геохимического стандарта. Состав воды оз. Байкал, как и состав образующихся отложений также является преимущественно гидрокарбонатным и карбонатным, соответственно.

Из анализа рисунка 4.8 видно, что в карбонатных отложениях, формирующихся при кипячении, происходит концентрирование химических элементов относительно их содержания в воде на 1-2 порядка. Исключение из этого составляют Cs, Th, Mo, а концентрации Tl в карбонатных отложениях ниже, чем в воде.

Для изучения вопроса об особенностях поведения химических элементов в процессе кипячения воды нами были проведены экспериментальные исследования, описание которых приведено в главе 2.

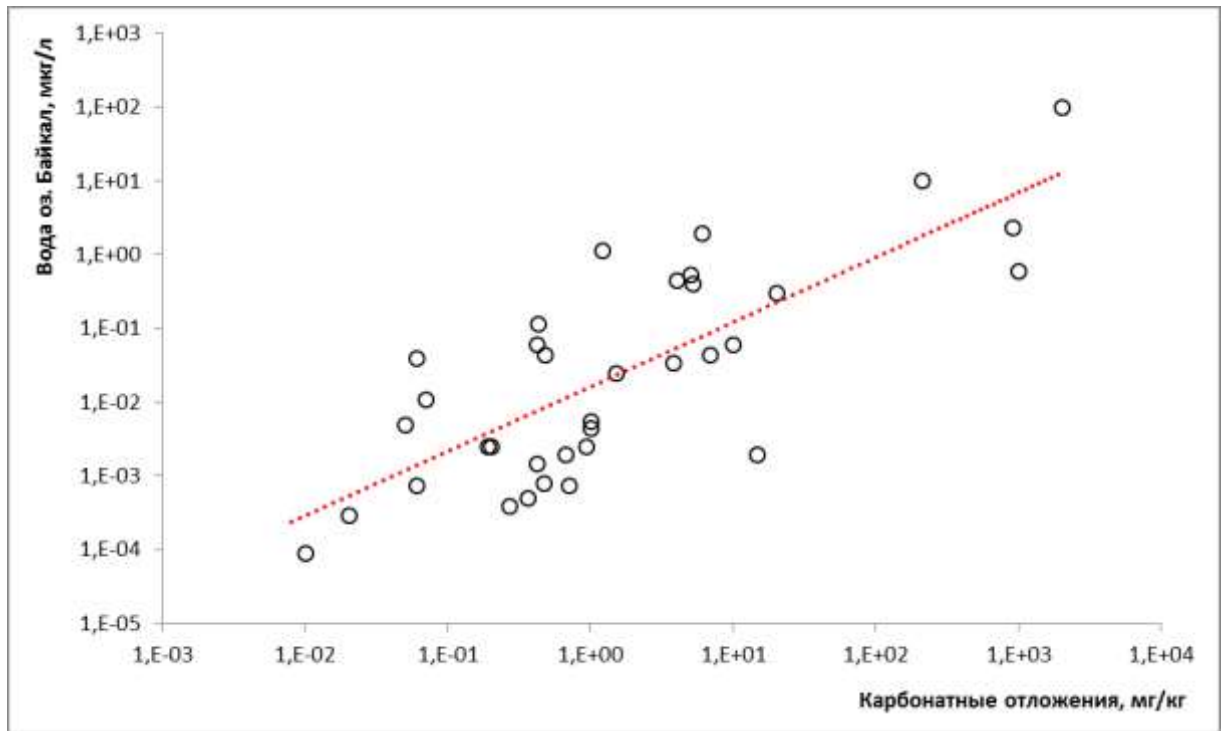


Рисунок 4.8 – Зависимость между концентрациями химических элементов в воде (по данным Ветрова и др., 2013) и стандарте отложений из вод оз. Байкал ( $R = 0,78$ )

Сравнительный анализ концентраций химических элементов в образцах исходной воды, концентрате воды и карбонатных отложениях показывает, что, в конечном итоге, все элементы при кипячении переходят в накипь, но различаются лишь скоростью и долей перехода (рисунок 4.9).

Более интересная картина наблюдается при сравнении концентраций химических элементов в исходной воде и в его концентрате. В данном случае, на наш взгляд, действуют два правила: с одной стороны, при испарении воды происходит увеличение концентрации химических элементов, с другой стороны, увеличение концентрации влечет за собой пересыщение раствора по ряду компонентов, соответственно, происходит их осаждение. Согласно данному предположению, ряд элементов: Mg, Al, Fe, Ni, Zn, Zr, Cd, Se, Pb – достигают состояния пересыщения и осаждаются вместе с Ca, поскольку их концентрация в кипяченой воде ниже, чем в исходной пробе. Концентрация остальных элементов возрастает и не осаждается, что ставит вопрос о процессе кипячения как эффективном способе удаления вредных компонентов. Исходя из проведенного эксперимента, видно, что элементы, обеспечивающие временную жесткость воды, действительно удаляются с образованием накипи, однако большая часть элементов, содержащаяся в исходной воде на уровне  $n \cdot 10^{-1}$  мг/дм<sup>3</sup> и ниже, остается в воде и, соответственно, поступает в организм человека. В связи с этим необходимо отметить

увеличение концентраций некоторых химических элементов: Li (увеличение концентрации на 3 порядка), Na, Si, K, Cr, Cs, W (увеличение концентрации на 2 порядка), P, Co, Ga, Rb, Mo, Sn, Sb (увеличение концентрации на порядок).

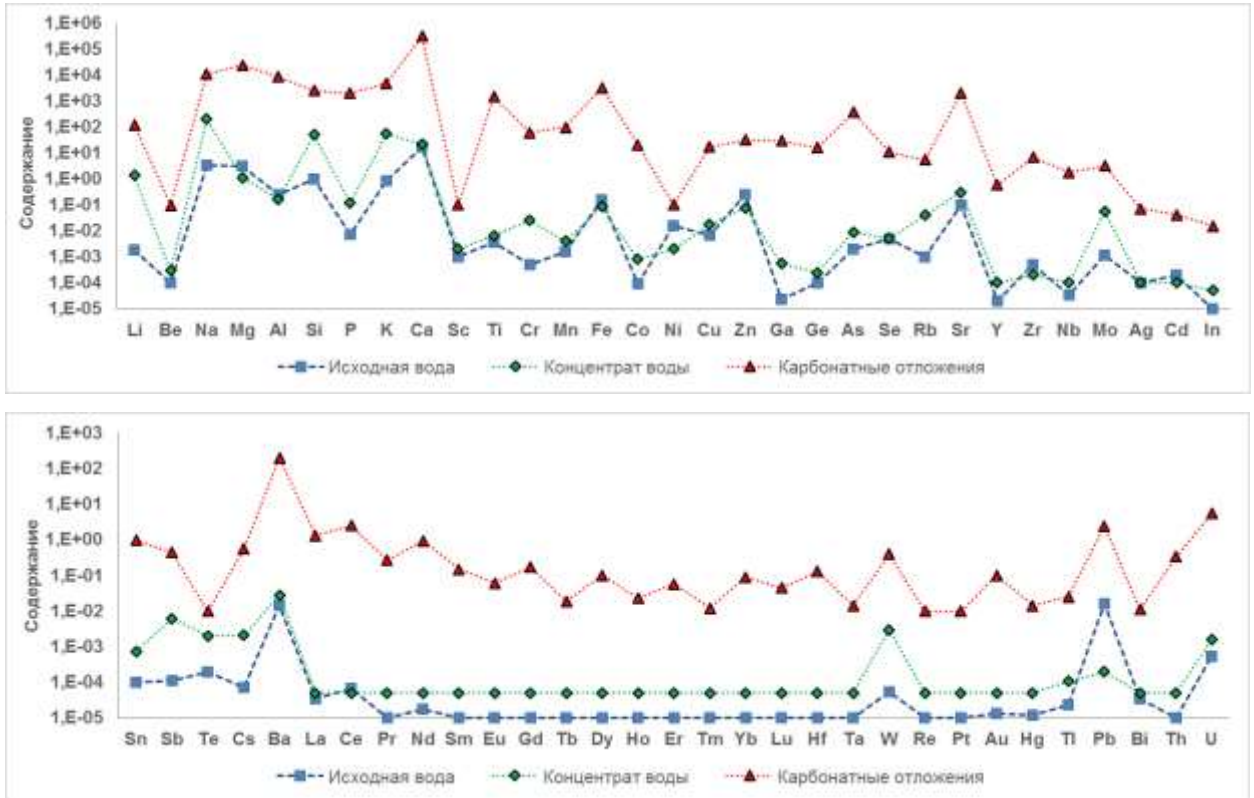


Рисунок 4.9 – Распределение химических элементов в образцах исходной питьевой воды, концентрата воды и КОППВ, полученных из оз. Байкал

Примечание: содержание в пробах воды дано в мг/дм<sup>3</sup>, в карбонатных отложениях – в мг/кг

При рассмотрении результатов второго эксперимента, где вода и накипь отличаются аномальными концентрациями U (0,0023 мг/дм<sup>3</sup> и 410 мг/кг, соответственно), спектр элементов, которые осаждаются при кипячении воды, гораздо шире: Li, Na, Mg, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Ce, W, Pb (рисунок 4.10). Однако, самый главный потенциально опасный компонент – уран («почечный яд») – в данном случае имеет тенденцию к концентрированию в процессе кипячения воды, причем его содержание возрастает на 2 порядка – до 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, что более чем в 10 раз превышает его оценочный санитарно-гигиенический уровень в питьевой воде. Согласно ГН 2.1.5.2280-07, этот показатель по урану в питьевой воде составляет 0,015 мг/дм<sup>3</sup>.

Следует отметить увеличение концентрации также на 2 порядка Al и P.



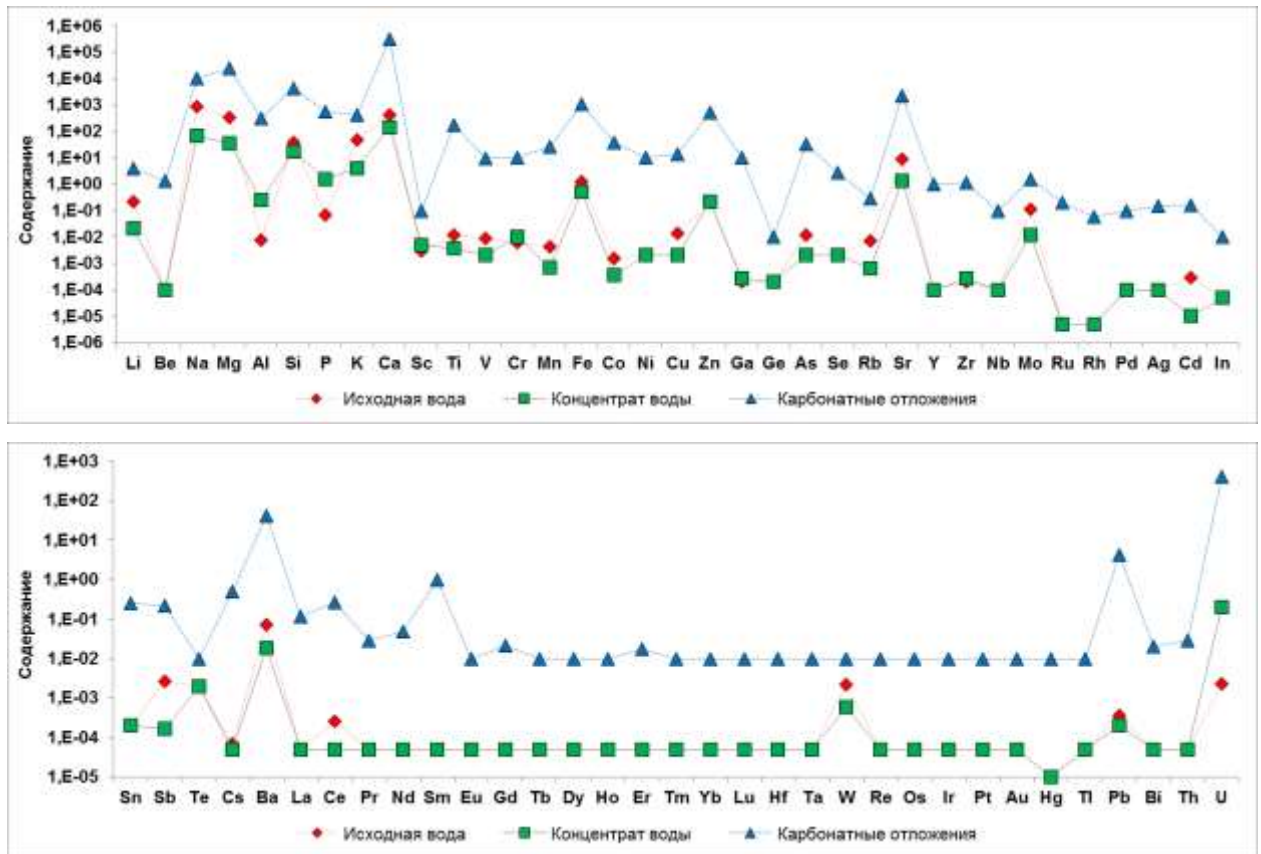


Рисунок 4.10 – Распределение химических элементов в образцах исходной питьевой воды, концентрата воды и КОППВ, полученных из п. Аршан (пригород г. Улан-Удэ)

Примечание: содержание в пробах воды дано в мг/дм<sup>3</sup>, в карбонатных отложениях – в мг/кг

Результаты наших экспериментов показывают, что корреляционная связь между элементным составом исходной питьевой воды, концентрата воды и карбонатными отложениями достоверная и довольно сильная.

При рассмотрении двойных систем «исходная вода – накипь», «исходная вода – концентрат воды», «концентрат воды – накипь», включающих 62 химических элемента каждая, наименьший коэффициент корреляции равен 0,85 («концентрат воды – накипь», образец воды из оз. Байкал), наибольший – 0,96 («исходная вода – концентрат воды», образец воды из п. Аршан, г. Улан-Удэ).

Подробное рассмотрение двойных систем на примере байкальской воды позволяет сделать несколько выводов. Все определенные методом ICP-MS химические элементы можно разделить на 4 условные группы:

- 1-я группа включает макрокомпоненты, определяющие химический состав воды;



- 2-я группа включает Sr, Fe, Al, Zn – элементы, которые также вносят свой вклад в формирование химического состава воды, но по сравнению с 1-й группой он гораздо меньше;
- 3-я и 4-я группы включают все остальные элементы (рисунок 4.11, 4.12).

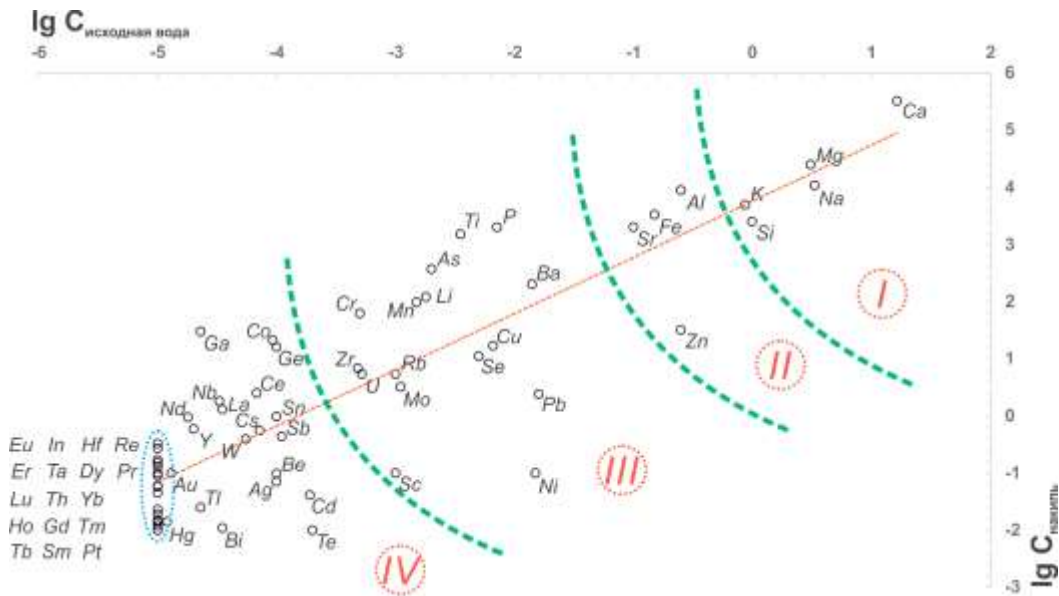


Рисунок 4.11 – Соотношение химических элементов в системе «исходная вода – накипь»  
(вода из оз. Байкал,  $N=62$ ,  $R=0,86$ )

Данная тенденция нарушается только в системе «концентрат воды – накипь» (рисунок 4.13), когда Mg переходит из 1-й во 2-ю группу. Это, вероятнее всего, связано с его соосаждением с Ca и формированием кальцита с изоморфным замещением ионов Ca ионами Mg, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии. Также надо отметить, появление во 2-й группе P и Li, а также переход Zn в 3-ю группу, что, скорее всего, связано также с его соосаждением с Ca.

Данные по второму эксперименту, где для выпаривания бралась вода с высокой концентрацией U, незначительно отличаются от опыта с байкальской водой. В этом случае можно выделить 4 группы химических элементов в каждой из ранее рассмотренных систем. При этом в 1-й группе макрокомпонентов отсутствуют K и Si. В свою очередь во 2-й группе нет Al и Zn (рисунок 4.14, 4.15).

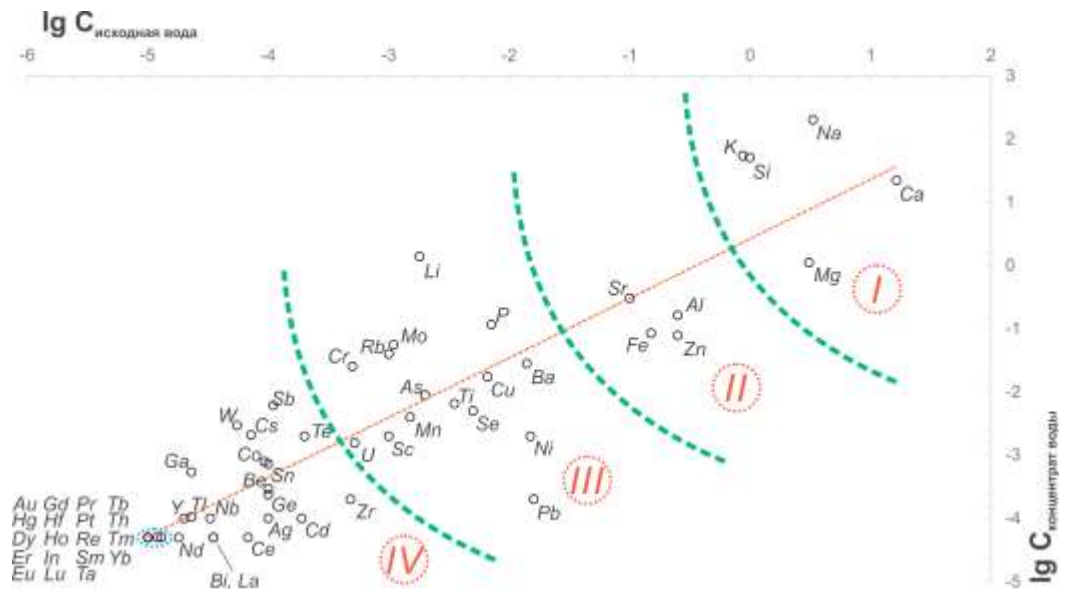


Рисунок 4.12 – Соотношение химических элементов в системе «исходная вода – концентрат воды» (вода из оз. Байкал,  $N=62$ ,  $R=0,91$ )

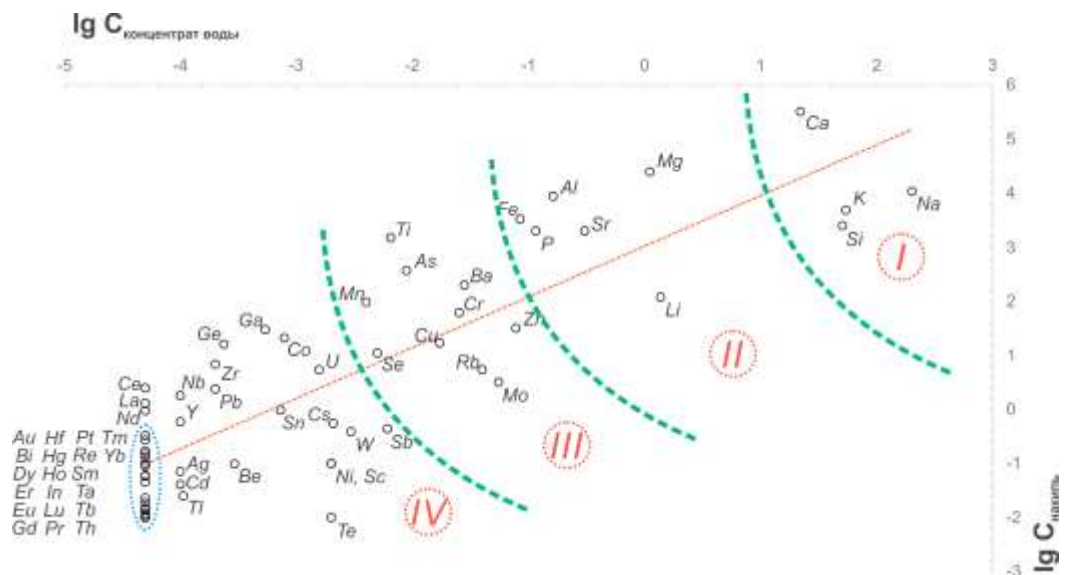


Рисунок 4.13 – Соотношение химических элементов в системе «концентрат воды – накипь» (вода из оз. Байкал,  $N=62$ ,  $R=0,85$ )

Как и в эксперименте с байкальской водой, тенденция нарушается в системе «концентрат воды - накипь». Si тяготеет к 1-й группе элементов, при этом во 2-ю группу включаются P, Zn, U, Al (рисунок 4.16). Необходимо отметить в данном эксперименте ассоциацию Al с U, которая сохраняется в процессе кипячения питьевой воды.

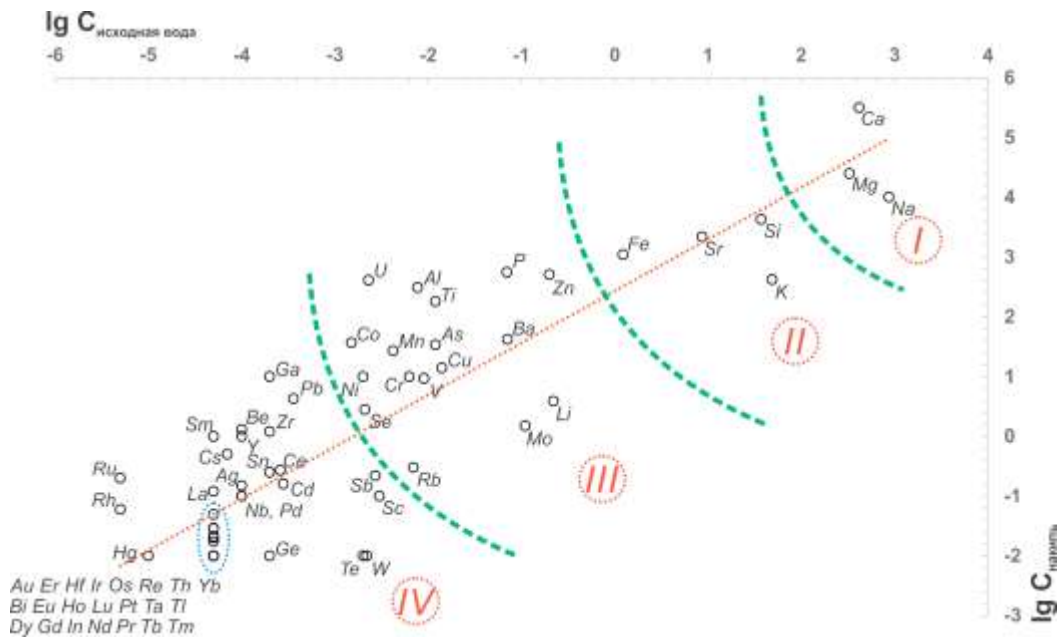


Рисунок 4.14 – Соотношение химических элементов в системе «исходная вода – накипь»  
(вода из п. Аршан, пригород г. Улан-Удэ,  $N=62$ ,  $R=0,87$ )

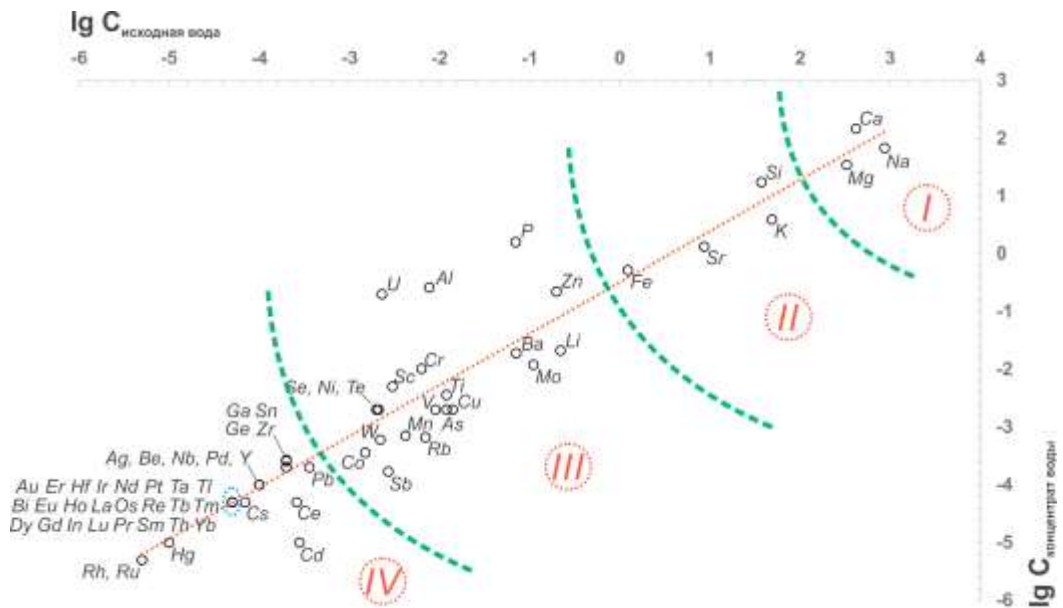


Рисунок 4.15 – Соотношение химических элементов в системе «концентрат воды –  
накипь» (вода из п. Аршан, пригород г. Улан-Удэ,  $N=62$ ,  $R=0,96$ )

Рассмотренные бинарные системы, по нашему мнению, условно можно считать одним из вариантов глобальной системы гидросферы, обсуждаемой в многочисленных публикациях (Корж, 2011 и др.).

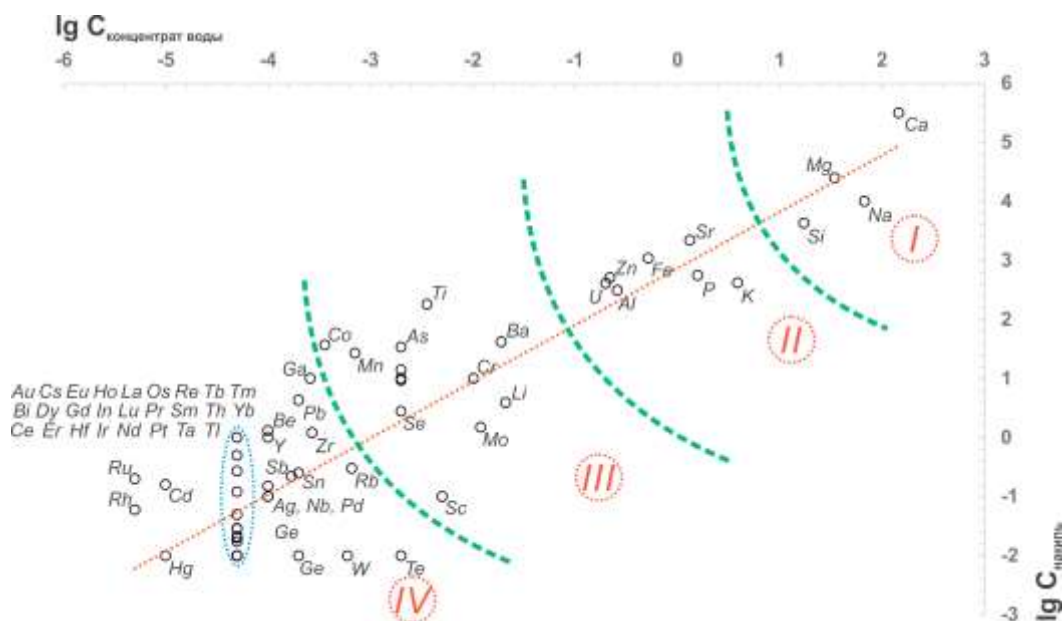


Рисунок 4.16 – Соотношение химических элементов в системе «концентрат воды – накипь» (вода из п. Аршан, пригород г. Улан-Удэ,  $N=62$ ,  $R=0,89$ )

Таким образом, карбонатная составляющая природной пресной воды является доминирующей (в среднем 72 %). Формирующиеся в результате пересыщения воды теми или иными компонентами солевые отложения являются преимущественно карбонатными образованиями. Одновременно с осаждением карбонатов Ca при многократном кипячении воды происходит осаждение ряда химических элементов в результате изоморфного замещения (Zn, Fe, Sr, Ba) или сорбции на поверхности. Карбонатные отложения с большой долей вероятности отражают геохимические особенности воды. Данные образования иногда более контрастно отражают особенности химического состава воды, что показано в последующих главах.

Согласно результатам проведенных экспериментов, карбонатные отложения практически полностью наследуют химический состав вод, из которых они формируются (минимальный коэффициент корреляции составляет 0,85). На примере данных экспериментов показано, что кипячение не всегда является эффективным способом удаления вредных компонентов. В то время как в процессе кипячения соединения некоторых химических элементов достигают состояния пересыщения и осаждаются параллельно с карбонатом Ca, ряд химических элементов напротив увеличивает свою концентрацию (Li, Na, Si, K, Cr, Cs, W, P, Co, Ga, Rb, Mo, Sn, Sb), что является потенциальной угрозой здоровью человека. В пригороде г. Улан-Удэ потенциально опасным является концентрирование U в кипяченой воде с превышением санитарно-гигиенических нормативов для питьевых вод более чем в 10 раз.

*Приведенные данные говорят о том, что карбонатные отложения природных пресных вод могут быть использованы в практике эколого-геохимических и прогнозно-металлогенических исследований.*

## ГЛАВА 5. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

### 5.1. РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Химический состав карбонатных образований (накипи) в пределах Байкальского региона, оцененный представительно на 181 пробе с использованием метода ИНАА, приведен в таблице 5.1 и на рисунке 5.1.

*Таблица 5.1 – Средние содержания химических элементов (мг/кг) в карбонатных отложениях природных пресных вод Байкальского региона*

Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$
Натрий	$\frac{501 \pm 66}{6..10000}$	Рубидий	$\frac{1,25 \pm 0,09}{0,08..8}$	Европий	$\frac{0,02 \pm 0,003}{0,001..0,918}$
Кальций	$\frac{280412 \pm 6328}{7000..649500}$	Стронций	$\frac{4232 \pm 389}{20..25683}$	Тербий	$\frac{0,02 \pm 0,002}{0,001..0,604}$
Скандий	$\frac{0,16 \pm 0,02}{0,002..3,669}$	Серебро	$\frac{0,78 \pm 0,20}{0,05..60,6}$	Иттербий	$\frac{0,07 \pm 0,01}{0,001..1,5}$
Хром	$\frac{21,8 \pm 8,0}{0,02..2396,9}$	Сурьма	$\frac{0,45 \pm 0,13}{0,001..45,17}$	Лютеций	$\frac{0,03 \pm 0,003}{0,001..0,263}$
Железо	$\frac{9420 \pm 2557}{10..482730}$	Цезий	$\frac{0,05 \pm 0,004}{0,001..0,4}$	Гафний	$\frac{0,08 \pm 0,01}{0,001..3,275}$
Кобальт	$\frac{52,9 \pm 19,6}{0,04..4610}$	Барий	$\frac{308 \pm 44}{4..7652}$	Тантал	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,001..5,993}$
Цинк	$\frac{2903 \pm 416}{0,6..48010,9}$	Лантан	$\frac{1,38 \pm 0,18}{0,02..38,49}$	Золото	$\frac{0,023 \pm 0,012}{0,0003..7,438}$
Мышьяк	$\frac{1,16 \pm 0,15}{0,032..38,5}$	Церий	$\frac{5,90 \pm 0,73}{0,1..83,43}$	Торий	$\frac{0,16 \pm 0,03}{0,001..4,016}$
Бром	$\frac{5,94 \pm 0,33}{0,3..38,91}$	Самарий	$\frac{0,12 \pm 0,03}{0,001..17,718}$	Уран	$\frac{21,13 \pm 2,87}{0,05..327,58}$

*Примечание:* числитель – среднее значение  $\pm$  стандартная ошибка; знаменатель – минимальное и максимальное значения; аномальные значения элементов при расчете средних значений не учитывались.

Как видно из анализа таблицы 5.1 и рисунка 5.1, элементный состав имеет широкий разброс значений. Столь значимые вариации элементного состава могут быть объяснены как природными, так и антропогенными факторами формирования химического состава природных вод.

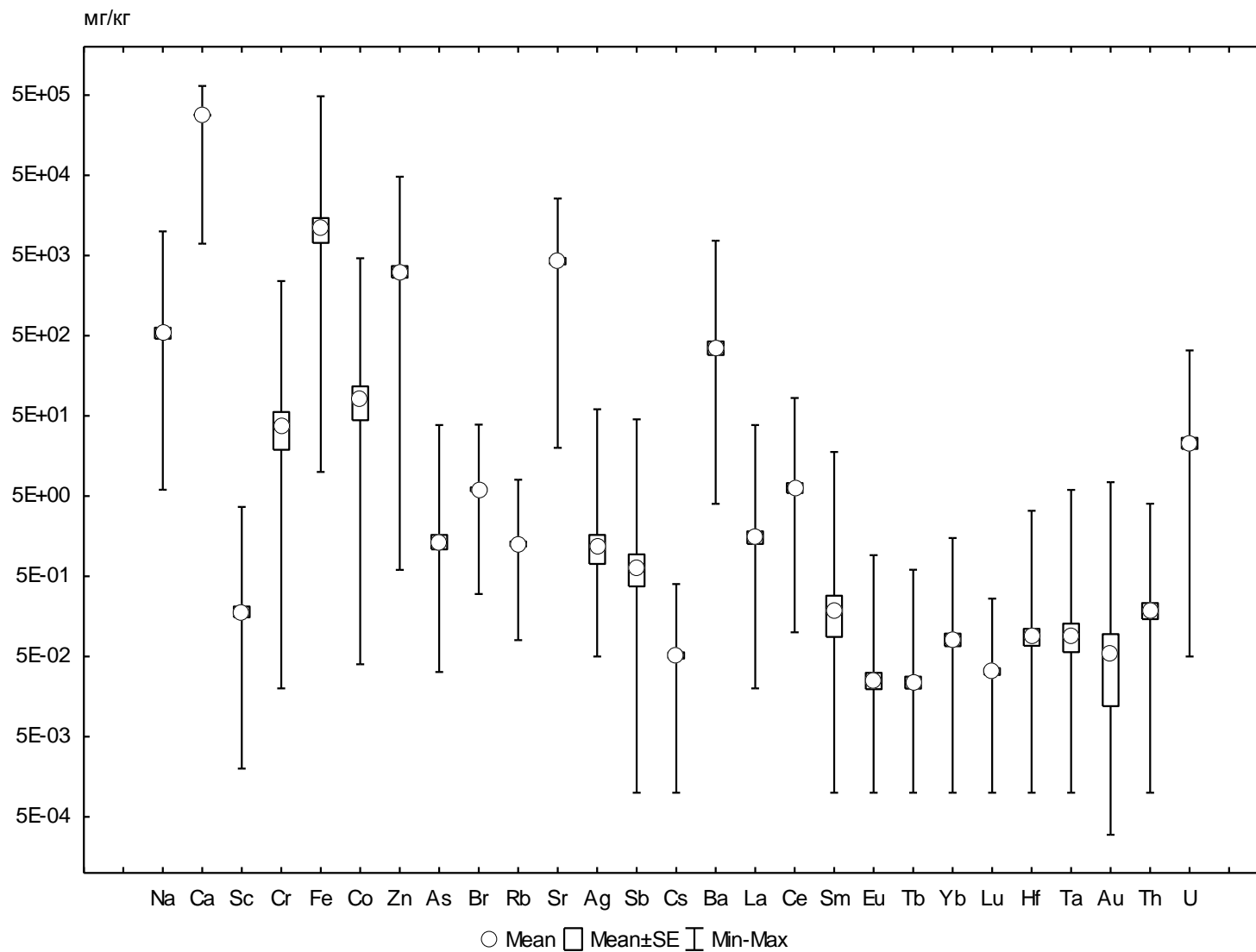


Рисунок 5.1 – Интервал разброса и среднее содержание химических элементов в солевых отложениях питьевых вод Байкальского региона

Общая геохимическая закономерность распределения 27 химических элементов в составе накипи (законы Оддо – Гаркинса, Кларка – Вернадского) в целом соблюдается.

Минимальный показатель коэффициента вариации среди 27 химических элементов наблюдается у Ca (31 %). Из остальных элементов стоит выделить Vg и Rb, коэффициенты вариации которых меньше 100 % (82 и 99 %, соответственно). У всех остальных элементов данный показатель превышает 100 %, что характеризует их весьма неоднородный характер распределения в КОППВ внутри региона. При этом подавляющая часть элементов в данной группе имеет коэффициенты вариации в пределах от 200 до 500 %. Большие показатели (> 500 %) имеют 7 элементов: Cr, Co, Ag, Sb, Sm, Ta, Au. Соответственно, только Ca имеет характер распределения, близкий к нормальному (рисунок 5.2).

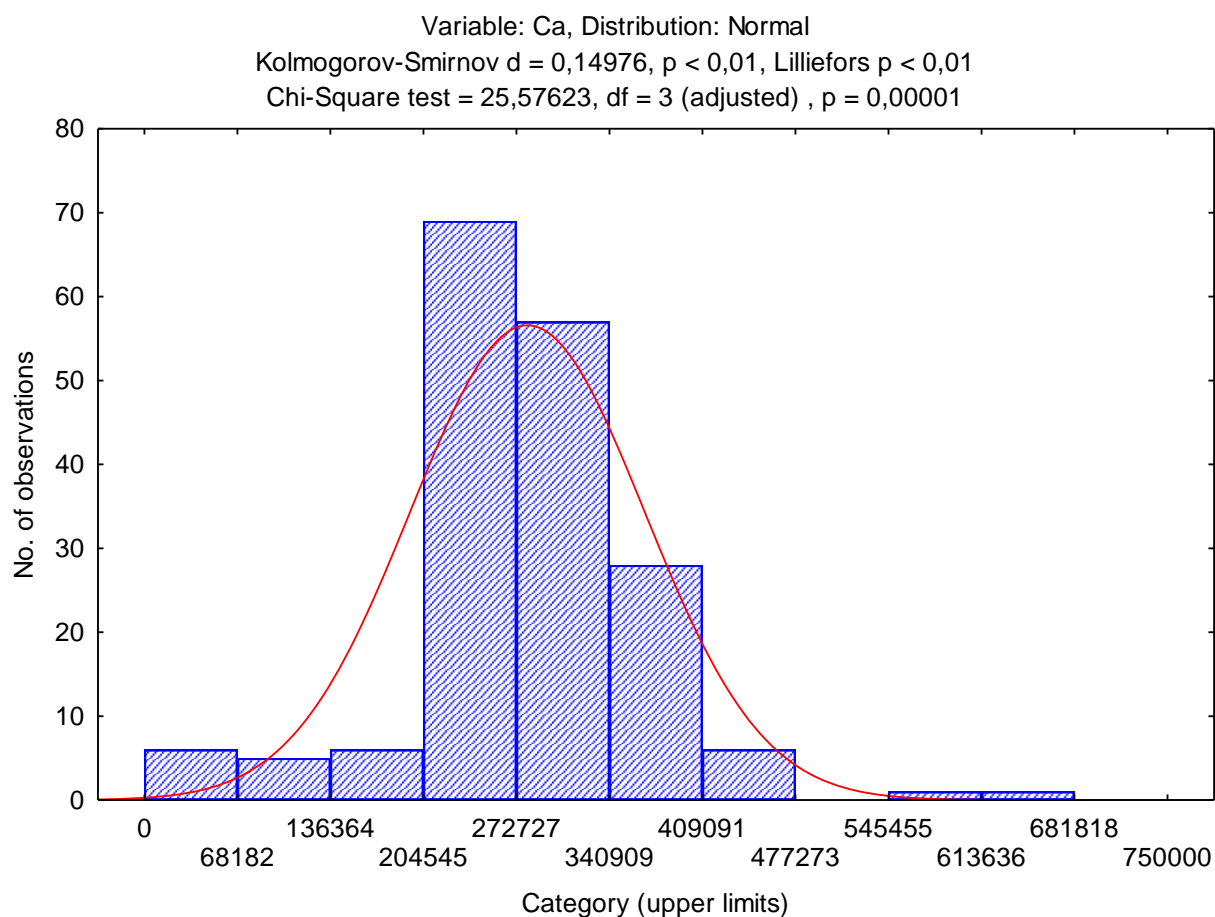


Рисунок 5.2 – Гистограмма распределения содержания Ca с кривой плотности нормального распределения

Результаты позволяют выделить ведущую группу элементов, минимальные концентрации которых превышают единицы мг/кг: Na, Ca, Fe, Sr, Ba, Zn (рисунок 5.1). Ca и Fe можно рассматривать как структурообразующие в минеральном составе накипи, что



подтверждается результатами дальнейшего минералогического анализа (см. главу 6). Наличие Zn, Sr, Ba, видимо, обусловлено близкими геохимическими свойствами, позволяющими замещать ионы вышеупомянутых элементов в структуре кальцита/арагонита – основных минералов в накипи.

Накопленный массив данных по изучению КОППВ на территории юга Сибири позволяет выделить региональные особенности накопления химических элементов в накипи. При сравнении использовались данные по Томской (Монголина и др., 2011), Павлодарской (данные Арыновой Ш.Ж.) областям и Республике Алтай (Робертус и др., 2014). Региональная специфика Байкальского региона в абсолютных значениях проявляется в максимальных концентрациях Ca, Sr, Cs, Se и минимальных – Sc, Cr, Fe, As, Sb, Sm, Eu, Au, Th (рисунок 5.3).

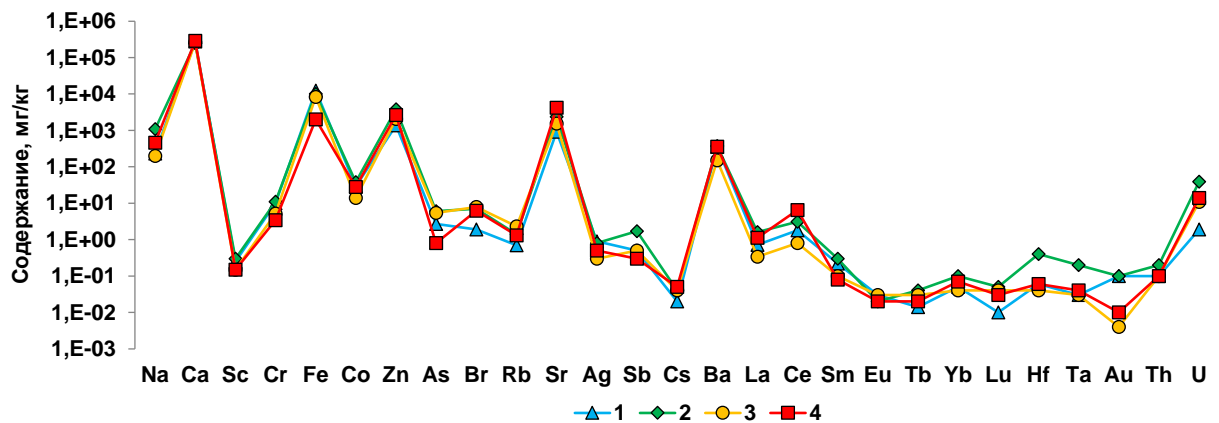


Рисунок 5.3 – Сравнительный анализ элементного состава карбонатных отложений природных пресных вод различных регионов

Цифрами обозначены: 1 – Томская область, 2 – Павлодарская область, 3 – Республика Алтай, 4 – Байкальский регион

Как мы уже упоминали в главе 3 «Материалы и методы», нами был получен образец карбонатных отложений мз воды оз. Байкал. Полученный образец принят нами как эталон чистой питьевой воды планеты, и по нашему мнению, может быть использован как фоновый показатель, относительно которого можно вести нормирование всех полученных образцов накипи. Полученные данные по элементному составу пробы воды показывают удовлетворительную сходимость с литературными данными (Ветров и др., 2013; Callender, Granina, 1997; Falkner et al., 1991, 1997; Suturin et al., 2003 и др.).

Так, при нормировании средних значений по регионам к элементному составу данного образца мы получили следующую картину (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Региональная специализация карбонатных отложений природных пресных вод на территории различных районов (относительно накипи из байкальской воды)

Территория	Геохимический ряд
Байкальский регион	<b>Zn</b> <sub>179,8</sub> <b>Ag</b> <sub>11,1</sub> <b>Fe</b> <sub>6,3</sub> <b>Ta</b> <sub>5,0</sub> U <sub>4,7</sub> Co <sub>3,1</sub> Cr=Sr <sub>2,6</sub> <b>Eu</b> <sub>2,5</sub> Ba=Lu <sub>1,5</sub> <b>Ca</b> =Ce <sub>1,2</sub> Sb=Tb <sub>1,0</sub>
Горный Алтай	<b>Zn</b> <sub>127,2</sub> <b>Fe</b> <sub>5,5</sub> <b>Ag</b> <sub>4,7</sub> <b>Eu</b> <sub>3,1</sub> Cr <sub>2,7</sub> U <sub>2,4</sub> Lu= <b>Ta</b> <sub>1,9</sub> Tb <sub>1,5</sub> As <sub>1,3</sub> <b>Ca</b> =Sb <sub>1,1</sub>
Томская область	<b>Zn</b> <sub>85,7</sub> <b>Ag</b> <sub>12,7</sub> <b>Fe</b> <sub>8,4</sub> <b>Eu</b> <sub>3,8</sub> <b>Ta</b> <sub>2,1</sub> Ba <sub>1,8</sub> Co <sub>1,7</sub> Sm <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,2</sub> <b>Ca</b> <sub>1,1</sub> Sb <sub>1,0</sub>
Павлодарская область	<b>Zn</b> <sub>91,2</sub> U <sub>6,1</sub> <b>Ag</b> <sub>5,7</sub> <b>Ta</b> <sub>3,6</sub> <b>Fe</b> <sub>2,3</sub> Lu <sub>1,5</sub> <b>Eu</b> <sub>1,3</sub> Ba <sub>1,1</sub> <b>Ca</b> =Tb <sub>1,0</sub>

Примечание: **жирным** шрифтом выделены элементы, общие для всех регионов

Полученные геохимические ассоциативные ряды позволяют выделить общие и специфичные для каждого региона элементы. Общими для всех регионов элементами, а значит характерными для КОППВ, являются Zn, Fe, Ag, Eu, Ta, Ca. Присутствие Ca, Fe, Zn уже обсуждалось нами выше, в то время как наличие Ag, Eu, Ta является необычным. Вероятно, причина в низких содержаниях данных химических элементов в самой воде оз. Байкал. Более интересными являются данные по специфичным химическим элементам. Для Байкальского региона характерно присутствие тех же элементов, что были выделены при сравнении абсолютных показателей накопления элементов в накипи (Sr, Ce), за исключением Cs, который при нормировании является в целом нехарактерным для карбонатных отложений. К данным элементам также добавляются U, Co, Cr, Ba, Lu, Sb и Tb.

Еще одной немаловажной геохимической особенностью КОППВ Байкальского региона является низкое значение отношения Th/U, равное 0,008, что существенно отличает этот объект от других карбонатных образований, но близко к травертинам. Так, среднее значение Th/U для осадочных карбонатных пород составляет 1,95 (Григорьев, 2009), для эндогенных карбонатных жильных минералов Алтае-Саянской складчатой области данное отношение близко к 1 (Рихванов и др., 1986<sub>2</sub>). Th/U отношение в различных травертинах составляет: Памуккале (Турция) – 0,03; Таловские чаши (Томская область) – 0,01; Жемчуг (Республика Бурятия) – 0,05. Для сравнения, Th/U в накипи из Томской области составляет 0,05, Горного Алтая – 0,02 и только в Павлодарской области он еще ниже – 0,005.

С целью выявления связей между элементами в КОППВ уже внутри Байкальского региона нами были рассчитаны коэффициенты парной и множественной корреляции по всей совокупной выборке.

Таблица 5.3 – Связи химических элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод Байкальского региона (N=181)

Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Ag	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Au	Tl	U	
1	0,48	0,48	0,46	0,61	0,58	0,27	0,06	0,03	0,02	0,07	0,15	0,24	0,14	0,39	0,35	0,11	0,08	0,31	0,42	0,41	0,19	0,57	0,48	0,08	0,67	0,04	Na
	1	0,52	0,40	0,58	0,57	0,53	0,07	0,03	0,09	0,21	0,36	0,11	0,17	0,36	0,47	0,34	0,01	0,50	0,32	0,44	0,16	0,42	0,23	0,01	0,57	0,06	Ca
		1	0,31	0,60	0,52	0,65	0,15	0,13	0,10	0,20	0,75	0,20	0,08	0,30	0,89	0,37	0,09	0,88	0,42	0,84	0,53	0,57	0,39	0,01	0,74	0,08	Sc
			1	0,82	0,73	0,20	0,02	0,07	0,06	0,02	0,19	0,003	0,05	0,26	0,19	0,05	0,004	0,25	0,78	0,21	0,02	0,18	0,02	0,02	0,51	0,06	Cr
				1	0,96	0,42	0,04	0,15	0,07	0,14	0,36	0,11	0,04	0,41	0,48	0,14	0,04	0,49	0,68	0,45	0,14	0,54	0,35	0,01	0,86	0,08	Fe
					1	0,38	0,004	0,14	0,08	0,14	0,32	0,08	0,07	0,42	0,41	0,11	0,04	0,39	0,56	0,37	0,12	0,48	0,27	0,02	0,85	0,08	Co
						1	0,10	0,07	0,05	0,23	0,36	0,02	0,08	0,36	0,57	0,26	0,05	0,50	0,45	0,70	0,46	0,38	0,29	0,05	0,55	0,04	Zn
							1	0,63	0,01	0,18	0,04	0,12	0,06	0,04	0,15	0,06	0,83	0,07	0,11	0,13	0,18	0,08	0,05	0,49	0,07	0,12	As
								1	0,05	0,04	0,07	0,01	0,07	0,03	0,03	0,35	0,62	0,11	0,01	0,14	0,03	0,06	0,07	0,44	0,13	0,46	Br
									1	0,11	0,04	0,01	0,56	0,19	0,02	0,08	0,04	0,04	0,06	0,02	0,06	0,04	0,05	0,02	0,05	0,10	Rb
										1	0,08	0,14	0,07	0,12	0,07	0,15	0,10	0,16	0,08	0,22	0,09	0,16	0,11	0,12	0,18	0,12	Sr
											1	0,01	0,03	0,10	0,79	0,43	0,07	0,87	0,04	0,49	0,35	0,18	0,01	0,01	0,32	0,03	Ag
												1	0,05	0,12	0,14	0,04	0,02	0,11	0,03	0,25	0,06	0,36	0,38	0,004	0,25	0,03	Sb
													1	0,20	0,04	0,09	0,02	0,03	0,05	0,03	0,06	0,02	0,04	0,03	0,02	0,10	Cs
														1	0,23	0,11	0,01	0,25	0,18	0,25	0,03	0,47	0,34	0,004	0,48	0,06	Ba
															1	0,51	0,12	0,89	0,27	0,77	0,54	0,52	0,37	0,01	0,61	0,21	La
																1	0,004	0,41	0,13	0,27	0,13	0,22	0,13	0,04	0,21	0,66	Ce
																	1	0,08	0,01	0,06	0,20	0,07	0,06	0,50	0,07	0,08	Sm
																		1	0,21	0,76	0,52	0,51	0,34	0,001	0,55	0,05	Eu
																			1	0,41	0,16	0,27	0,19	0,02	0,56	0,02	Tb
																				1	0,75	0,59	0,49	0,04	0,65	0,10	Yb
																					1	0,30	0,26	0,01	0,32	0,10	Lu
																						1	0,93	0,02	0,79	0,01	Hf
																							1	0,03	0,64	0,001	Ta
																								1	0,01	0,09	Au
																									1	0,07	Tl
																										1	U

Примечание: красным цветом выделена отрицательная корреляционная связь; выделены значимые корреляционные связи химических элементов: полужирным шрифтом – на уровне вероятности 95 %.

Рассмотрение матрицы коэффициентов парной корреляции элементов в накипи (таблица 5.3) позволяет говорить о следующем:

- 1) Наиболее сильная положительная корреляционная связь отмечается для пары Fe-Co 0,96 (рисунок 5.4, б), наибольшая отрицательная – для пары Fe-Ca -0,58;
- 2) Существует отрицательная корреляционная связь Ca (главного компонента матрицы накипи) со всеми элементами (кроме Sr), что, по-видимому, указывает на его особое поведение при кипячении воды и образовании накипи.
- 3) Антагонизм Ca к структурообразующим элементам: Na, Fe, Sc, Co, Zn, Ba (0,34-0,6, вероятность 95%), что находит свое отражение в особенностях минералогического состава карбонатных отложений: возможно, в данном случае имеет место замещение атомов Ca в структуре и образование собственных минеральных фаз этих элементов (оксиды, гидроксиды, карбонаты, силикаты, сульфаты).
- 4) Sr имеет отрицательную связь почти со всеми элементами, кроме Na, Ca, Cs, U;
- 5) Элементы группы железа (Cr, Fe, Co) и Zn имеют тесные корреляционные связи между собой;
- 6) Связь целого ряда микроэлементов (Ag, La, Sm, Eu, Yb, Hf, Th) с макроэлементами (Na, Sc, Cr, Fe, Co, Zn) на уровне 0,3–0,9 с вероятностью 95 % (рисунок 5.4, а).

Полученные результаты парной корреляции позволяют говорить о существовании ассоциации химических элементов (рисунок 5.5), которая также идентифицируется при кластерном анализе (рисунок 5.6).

Кластерный анализ позволил выявить несколько значимых ассоциаций элементов: 1) U, Ce; 2) Au, Br, Sm, As; 3) Cs, Rb; 4) Sr, Ca; 5) Lu, Yb, Zn; 6) Ag, Eu, La, Sc; 7) Ta, Hf, Ba; 8) Tb, Cr, Th, Co, Fe, Na. Некоторые из этих ассоциаций обусловлены схожим геохимическим поведением элементов (Sr, Ca; Cs, Rb и другие), а некоторые другие вызывают вопросы и требуют дальнейшего исследования (Au, Br, Sm, As; Ta, Hf, Ba и другие).

Изученный нами регион, как уже было показано ранее, характеризуется неоднородным геологическим строением и располагается на стыке двух крупных геологических структур: Сибирской платформы и Саяно-Байкальской горно-складчатой области. Данные особенности также накладывают отпечаток на формирование элементного состава КОППВ. Для выявления этих особенностей мы разделили всю выборку на 2 группы: пробы, отобранные в населенных пунктах на Сибирской платформе, и пробы из горно-складчатого пояса, соответственно. Сравнение средних значений

накопления элементов в накипи показывает, что влияние геологического строения платформенной части находит свое отражение в более высоких концентрациях Ca, Cr, As, Br, Rb, Cs, Tb (рисунок 5.7). Концентрация всех остальных элементов выше в горно-складчатой части.

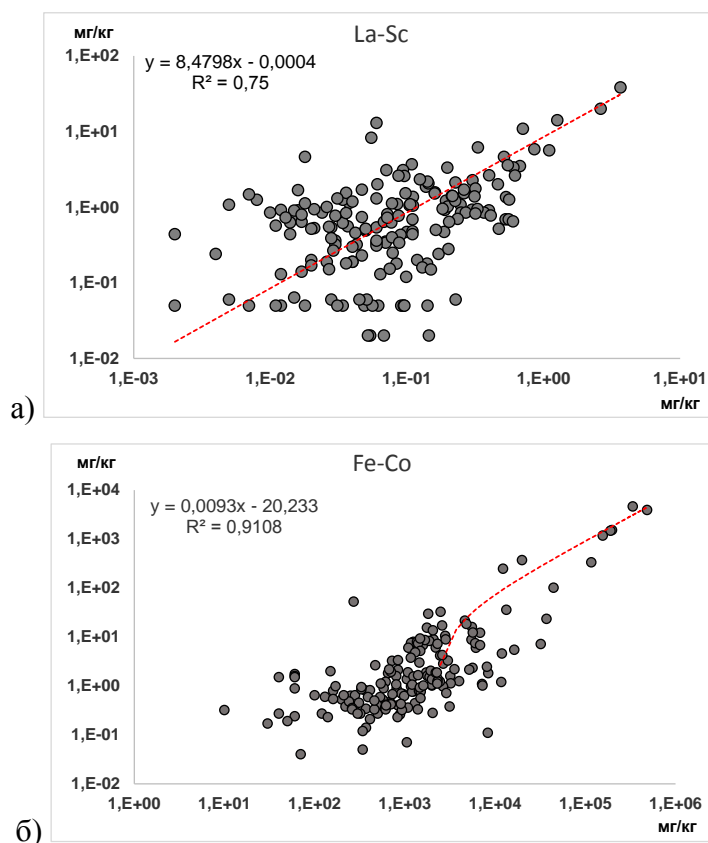


Рисунок 5.4 – Положительные корреляции между содержаниями химических элементов:

а) La-Sc, б) Fe-Co

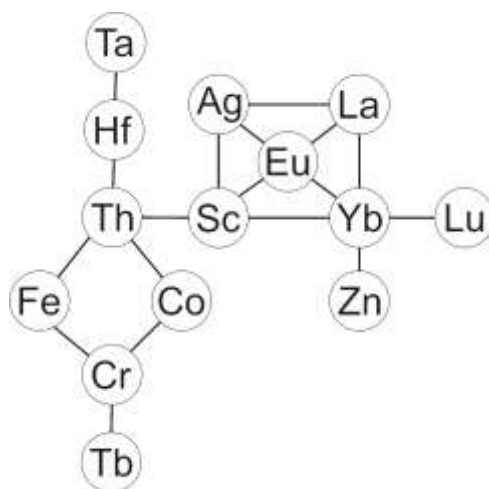


Рисунок 5.5 – Ассоциация химических элементов в накипи природных пресных вод Байкальского региона по результатам расчета коэффициентов парной корреляции

( $r > 0,7$ )

Оценочные уровни накопления изученных элементов в солевых отложениях питьевых вод на территории изученных районов приведены в таблице 5.4.

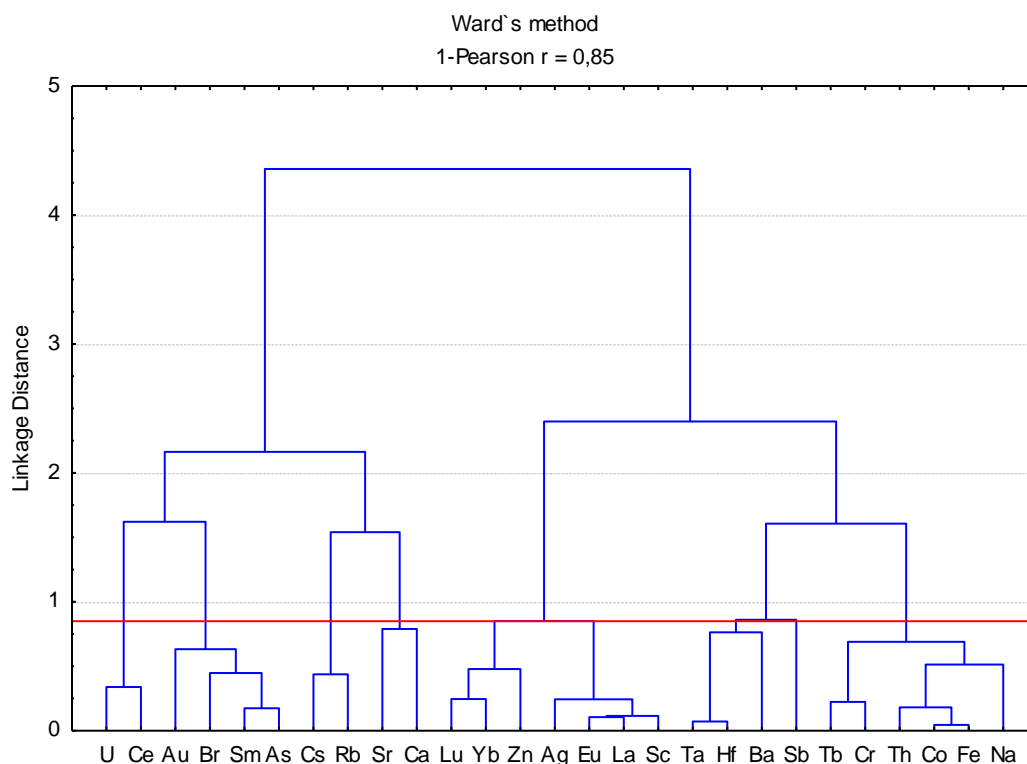


Рисунок 5.6 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод Байкальского региона (1-Pearson  $r(0,05) = 0,85$ ; объем выборки – 181 проба)

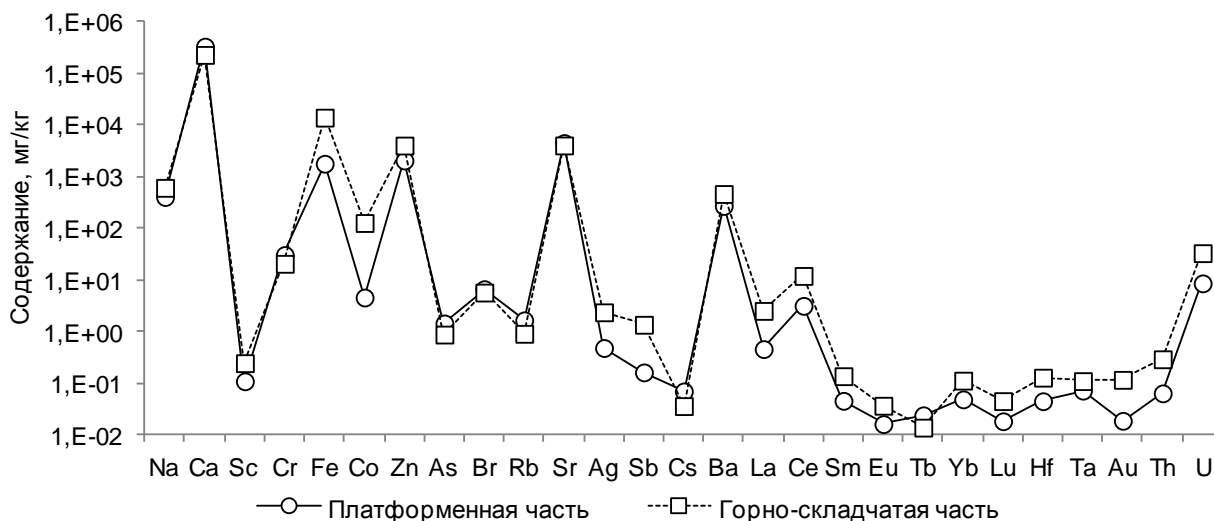


Рисунок 5.7 – Сравнительная характеристика содержания элементов в накипи природных пресных вод платформенной и горно-складчатой части Байкальского региона

Таблица 5.4 – Геохимическая характеристика карбонатных отложениях природных пресных вод изученных районов Байкальского региона

Элемент	Правый берег р. Ангара (64)	Левый берег р. Ангара (21)	Закаменский район (31)	Боргойская впадина (8)	Усть-Баргузинская впадина (12)	Пригород г. Улан-Удэ (26)	Тункинская котловина (7)
Натрий	$\frac{427 \pm 73}{40..10000}$	$\frac{69 \pm 11}{6..212}$	$\frac{133 \pm 15}{14..320}$	$\frac{624 \pm 133}{187..5353}$	$\frac{1933 \pm 511}{100..5350}$	$\frac{329 \pm 53}{50..4190}$	$\frac{633 \pm 289}{30..2210}$
Кальций	$\frac{350288 \pm 8073}{237300..649500}$	$\frac{261381 \pm 4239}{228000..304000}$	$\frac{259974 \pm 8910}{7000..290000}$	$\frac{250000 \pm 5110}{236000..271000}$	$\frac{152317 \pm 25353}{8000..279800}$	$\frac{244323 \pm 14976}{15000..332900}$	$\frac{235300 \pm 22900}{130000..278700}$
Скандий	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,002..0,6}$	$\frac{0,09 \pm 0,01}{0,02..0,27}$	$\frac{0,1 \pm 0,02}{0,008..0,561}$	$\frac{0,13 \pm 0,03}{0,04..0,236}$	$\frac{1,0 \pm 0,3}{0.142..3.669}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,005..0,401}$	$\frac{0,11 \pm 0,04}{0,029..0,318}$
Хром	$\frac{2,8 \pm 0,4}{0,02..2212,8}$	$\frac{1,3 \pm 0,3}{0,3..5,3}$	$\frac{2,7 \pm 0,6}{0,14..17,84}$	$\frac{1,8 \pm 0,5}{0,49..212,6}$	$\frac{17,9 \pm 5,1}{3,51..413,65}$	$\frac{7,0 \pm 2,2}{0,4..63,23}$	$\frac{1,8 \pm 0,9}{0,4..5,271}$
Железо	$\frac{1594 \pm 339}{10..44320}$	$\frac{1061 \pm 193}{40..5460}$	$\frac{1607 \pm 413}{30..13320}$	$\frac{3331 \pm 1422}{320..11690}$	$\frac{78709 \pm 32375}{1200..335500}$	$\frac{2088 \pm 543}{160..11900}$	$\frac{6366 \pm 1994}{2480..37020}$
Кобальт	$\frac{3,9 \pm 1,0}{0,04..100,66}$	$\frac{4,2 \pm 0,8}{0,45..9,3}$	$\frac{4,4 \pm 1,7}{0,14..52,55}$	$\frac{1,2 \pm 0,3}{0,27..2,84}$	$\frac{626 \pm 254}{1,06..4610}$	$\frac{1,5 \pm 0,3}{0,12..6,76}$	$\frac{9,8 \pm 4,9}{0,11..32,49}$
Цинк	$\frac{1468 \pm 185}{60..6632}$	$\frac{3216 \pm 566}{10,3..6454,6}$	$\frac{835 \pm 316}{0,6..40588,3}$	$\frac{67 \pm 15}{4..118,4}$	$\frac{14572 \pm 4204}{293..48010,9}$	$\frac{3152 \pm 1038}{24,6..23669}$	$\frac{938 \pm 574}{2..5152,5}$
Мышьяк	$\frac{1,3 \pm 0,3}{0,6..38,5}$	$\frac{0,8 \pm 0,1}{0,05..1,91}$	$\frac{0,6 \pm 0,2}{0,07..12,96}$	$\frac{0,3 \pm 0,07}{0,06..0,63}$	$\frac{2,0 \pm 0,6}{0,3..7,502}$	$\frac{0,7 \pm 0,1}{0,032..6,893}$	$\frac{0,8 \pm 0,3}{0,042..2,431}$
Бром	$\frac{7,3 \pm 0,6}{0,3..21}$	$\frac{4,6 \pm 0,4}{2,5..8,6}$	$\frac{4,3 \pm 0,3}{1..7}$	$\frac{5,8 \pm 0,6}{3,9..7,7}$	$\frac{5,0 \pm 1,4}{0,84..16,8}$	$\frac{7,0 \pm 1,0}{1,65..29,08}$	$\frac{2,1 \pm 0,3}{1,39..3,49}$
Рубидий	$\frac{2,0 \pm 0,1}{1..8}$	$\frac{0,5 \pm 0,1}{0,1..2,9}$	$\frac{0,7 \pm 0,1}{0,16..2,64}$	$\frac{0,5 \pm 0,1}{0,08..2,25}$	$\frac{1,4 \pm 0,5}{0,4..4,8}$	$\frac{1,0 \pm 0,2}{0,34..4,6}$	$\frac{1,1 \pm 0,4}{0,4..3,25}$
Стронций	$\frac{5917 \pm 818}{667..12851}$	$\frac{3088 \pm 376}{668..5318}$	$\frac{2704 \pm 446}{20..13824}$	$\frac{13476 \pm 2551}{3336..25683}$	$\frac{430 \pm 176}{20..1653}$	$\frac{4357 \pm 871}{60.20594}$	$\frac{2641 \pm 1399}{629..10665}$
Серебро	$\frac{0,51 \pm 0,09}{0,1..11,4}$	$\frac{0,10 \pm 0,003}{0,1..0,17}$	$\frac{0,47 \pm 0,02}{0,05..0,5}$	$\frac{0,41 \pm 0,08}{0,1..2,6}$	$\frac{1,93 \pm 0,94}{0,16..60,6}$	$\frac{0,5 \pm 0,14}{0,08..3,25}$	$\frac{0,28 \pm 0,03}{0,14..26,67}$
Сурьма	$\frac{0,18 \pm 0,03}{0,05..1,87}$	$\frac{0,07 \pm 0,01}{0,002..0,23}$	$\frac{0,19 \pm 0,06}{0,002..1,322}$	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,001..0,094}$	$\frac{6,18 \pm 3,20}{0,025..45,17}$	$\frac{0,1 \pm 0,02}{0,011..1,253}$	$\frac{0,1 \pm 0,03}{0,044..1,195}$

Цезий	$\frac{0,087 \pm 0,004}{0,05..0,4}$	$\frac{0,009 \pm 0,003}{0,001..0,042}$	$\frac{0,025 \pm 0,009}{0,001..0,323}$	$\frac{0,058 \pm 0,027}{0,001..0,21}$	$\frac{0,027 \pm 0,013}{0,008..0,29}$	$\frac{0,041 \pm 0,013}{0,002..0,251}$	$\frac{0,021 \pm 0,011}{0,001..0,136}$
Барий	$\frac{337 \pm 27}{30..988}$	$\frac{67 \pm 3}{42,6..84,8}$	$\frac{82 \pm 8}{26..245}$	$\frac{203 \pm 47}{86..499}$	$\frac{2181 \pm 834}{10..7652}$	$\frac{73 \pm 14}{4..285}$	$\frac{296 \pm 39}{194..456}$
Лантан	$\frac{0,48 \pm 0,06}{0,02..1,55}$	$\frac{0,36 \pm 0,03}{0,15..0,85}$	$\frac{0,88 \pm 0,08}{0,25..1,86}$	$\frac{1,64 \pm 0,37}{0,64..8,3}$	$\frac{8,97 \pm 2,73}{2,18..38,49}$	$\frac{2,1 \pm 0,38}{0,14..13,063}$	$\frac{0,5 \pm 0,13}{0,12..0,953}$
Церий	$\frac{3,62 \pm 0,27}{0,11..9,12}$	$\frac{1,69 \pm 0,16}{0,64..3,2}$	$\frac{2,36 \pm 0,22}{0,1..4,9}$	$\frac{6,24 \pm 1,45}{1,9..26,1}$	$\frac{19,26 \pm 4,97}{5,4..71,45}$	$\frac{18,11 \pm 4,63}{0,233..83,43}$	$\frac{0,72 \pm 0,28}{0,12..2,171}$
Самарий	$\frac{0,05 \pm 0,01}{0,01..0,53}$	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,006..0,149}$	$\frac{0,03 \pm 0,008}{0,001..0,217}$	$\frac{0,09 \pm 0,03}{0,006..0,292}$	$\frac{0,52 \pm 0,15}{0,009..1,534}$	$\frac{0,09 \pm 0,02}{0,009..0,743}$	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,04..0,143}$
Европий	$\frac{0,018 \pm 0,002}{0,01..0,1}$	$\frac{0,01 \pm 0,0006}{0,001..0,02}$	$\frac{0,008 \pm 0,002}{0,001..0,044}$	$\frac{0,008 \pm 0,001}{0,003..0,014}$	$\frac{0,15 \pm 0,05}{0,004..0,918}$	$\frac{0,012 \pm 0,003}{0,003..0,054}$	$\frac{0,006 \pm 0,002}{0,001..0,012}$
Тербий	$\frac{0,024 \pm 0,0008}{0,02..0,09}$	$\frac{0,022 \pm 0,001}{0,014..0,04}$	$\frac{0,01 \pm 0,002}{0,001..0,054}$	$\frac{0,017 \pm 0,003}{0,005..0,037}$	$\frac{0,008 \pm 0,0002}{0,005..0,424}$	$\frac{0,019 \pm 0,004}{0,001..0,138}$	$\frac{0,011 \pm 0,002}{0,004..0,029}$
Иттербий	$\frac{0,054 \pm 0,002}{0,05..0,19}$	$\frac{0,029 \pm 0,007}{0,003..0,139}$	$\frac{0,032 \pm 0,006}{0,009..0,123}$	$\frac{0,028 \pm 0,005}{0,009..0,051}$	$\frac{0,53 \pm 0,16}{0,009..1,5}$	$\frac{0,041 \pm 0,009}{0,001..0,902}$	$\frac{0,034 \pm 0,005}{0,009..0,05}$
Лютеций	$\frac{0,017 \pm 0,002}{0,001..0,05}$	$\frac{0,023 \pm 0,002}{0,006..0,049}$	$\frac{0,029 \pm 0,002}{0,002..0,056}$	$\frac{0,06 \pm 0,015}{0,012..0,119}$	$\frac{0,094 \pm 0,029}{0,002..0,263}$	$\frac{0,05 \pm 0,01}{0,005..0,237}$	$\frac{0,022 \pm 0,008}{0,002..0,073}$
Гафний	$\frac{0,041 \pm 0,008}{0,01..0,56}$	$\frac{0,04 \pm 0,009}{0,01..0,18}$	$\frac{0,026 \pm 0,005}{0,002..0,125}$	$\frac{0,046 \pm 0,013}{0,009..0,118}$	$\frac{0,54 \pm 0,19}{0,009..3,275}$	$\frac{0,05 \pm 0,01}{0,001..0,324}$	$\frac{0,011 \pm 0,001}{0,003..0,092}$
Тантал	$\frac{0,082 \pm 0,009}{0,05..1,1}$	$\frac{0,013 \pm 0,003}{0,01..0,06}$	$\frac{0,018 \pm 0,004}{0,003..0,159}$	$\frac{0,015 \pm 0,003}{0,01..0,035}$	$\frac{0,54 \pm 0,36}{0,01..5,993}$	$\frac{0,02 \pm 0,005}{0,001..0,172}$	$\frac{0,01 \pm 0,001}{0,007..0,071}$
Золото	$\frac{0,019 \pm 0,005}{0,001..0,375}$	$\frac{0,003 \pm 0,0006}{0,001..0,121}$	$\frac{0,005 \pm 0,0001}{0,004..0,014}$	$\frac{0,004 \pm 0,0005}{0,002..0,005}$	$\frac{0,005 \pm 0,001}{0,001..0,011}$	$\frac{0,006 \pm 0,002}{0,0003..0,0429}$	$\frac{0,014 \pm 0,007}{0,004..7,438}$
Торий	$\frac{0,07 \pm 0,01}{0,005..0,352}$	$\frac{0,04 \pm 0,007}{0,01..0,21}$	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,001..0,281}$	$\frac{0,08 \pm 0,03}{0,019..0,231}$	$\frac{1,46 \pm 0,45}{0,165..4,016}$	$\frac{0,16 \pm 0,04}{0,002..0,616}$	$\frac{0,05 \pm 0,02}{0,01..0,185}$
Уран	$\frac{9,9 \pm 0,8}{1,8..32,91}$	$\frac{4,4 \pm 0,4}{1,6..8,9}$	$\frac{6,7 \pm 0,7}{1,2..14,8}$	$\frac{23,3 \pm 10,4}{2,6..93,2}$	$\frac{21,0 \pm 5,3}{0,816..119,9}$	$\frac{92,3 \pm 18,7}{10..327,58}$	$\frac{3,5 \pm 2,2}{0,05..15,21}$

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные средние содержания химических элементов среди изученных районов; в скобках указано количество проб.



Анализ этих данных показывает, что все определяемые элементы разделяются на несколько групп по диапазону содержаний: Cr, Zn, Co – 5 порядков в разнице минимальных и максимальных содержаний; Na, Fe, Sb, U – 4 порядка; Sc, As, Sr, Ag, Ba, La, Sm, Yb, Hf, Ta, Au, Th – 3 порядка; Ca, Rb, Cs, Ce, Eu, Tb, Lu – 2 порядка (рисунок 5.1).

Анализ таблицы 5.4 показывает, что максимальное количество изученных элементов, встречающихся в наибольших концентрациях в КОППВ, отмечается в районе Усть-Баргузинской впадины (19 из 27 изученных), на правобережье р. Ангара отмечается уже только 6 (Na, Br, Rb, Cs, Tb, Au), и по одному элементу в максимальных содержаниях зафиксировано в Боргойской впадине (Sr) и во впадинах пригорода г. Улан-Удэ (U).

Таким образом, для каждой территории наблюдается своя геохимическая специализация, обусловленная факторами природного и техногенного происхождения.

На территории Байкальского региона техногенез носит сугубо очаговый характер, и среди изученных районов выделяются два с проявлением сильной техногенной нагрузки: 1) район влияния ПЯВ «Рифт-3» (Осинский район Иркутской области) и 2) г. Закаменск – район воздействия хвостохранилищ бывшего ДВМК (Закаменский район Республики Бурятия) (рисунок 5.8, 5.9). В остальных изученных районах преобладают природные факторы формирования химического состава питьевых вод, соответственно, и карбонатных отложений.

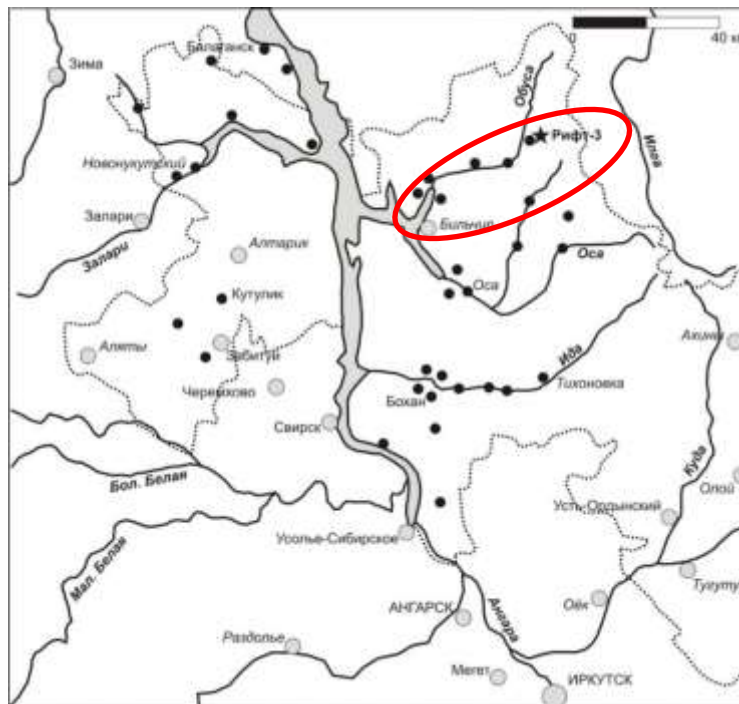


Рисунок 5.8 – Карта размещения точек отбора проб карбонатных отложениях природных пресных вод в Иркутской области

Примечание: красной линией выделены населенные пункты зоны вероятного влияния ПЯВ



Рисунок 5.9 – Карта размещения точек отбора карбонатных отложениях природных пресных вод в Закаменском районе

Примечание: красным кругом выделен г. Закаменск, в пределах которого расположены хвостохранилища бывшего ДВМК.

## 5.2. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАКИПИ В РАЙОНАХ СО СЛАБОЙ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ

### *Правый берег р. Ангара*

На правом берегу р. Ангара расположены два изученных района: Боханский и Осинский, в административном отношении входящие в Усть-Ордынский Бурятский округ Иркутской области.

В целом для правобережья р. Ангара в пределах данных районов для накипи природных пресных вод характерно максимальное концентрирование Ca, Br, Rb, Cs, Tb, Au внутри Байкальского региона (табл. 4.4). Относительно фоновых содержаний образцы с данного района обогащены Ca, Fe, Zn, Sr, Ag, Ba, Eu, Tb, Lu, Ta и U (рисунок 5.10).

Некоторые из этих элементов (Ca, Br, Sr, Rb, Cs) отражают в данном случае участие водовмещающих пород в формировании химического состава природных пресных вод. В геологическом строении фундамента данной части Сибирской платформы принимают участие кмебрийские соленосные и гипсоносные толщи, в пределах которых известны горизонты с рассолами, обогащенными Li, Mg, K, Sr, Rb, Cs, Br, REE (Пиннекер, 1966; Букаты, 1999; Вахромеев, 2008, 2009, 2014; Рябцев и др., 2013).

Однородность геологического строения правобережной части р. Ангара находит также свое отражение при расчетах коэффициентов парной и множественной корреляции. По коэффициентам парной корреляции выделяются следующие двойные и тройные

системы ( $> 0,7$ ): Fe-Co-Sb, As-Ag, Lu-Ce-U, Hf-Ta. Эти же группы элементов выделяются при выделении кластеров (рисунок 5.11).

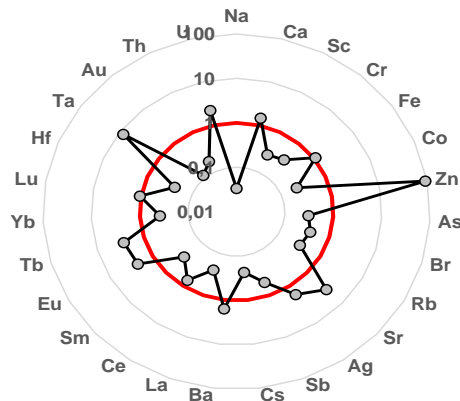


Рисунок 5.10 – Геохимическая специализация накипи природных пресных вод из населенных пунктов правобережья р. Ангара (относительно накипи из воды оз. Байкал)

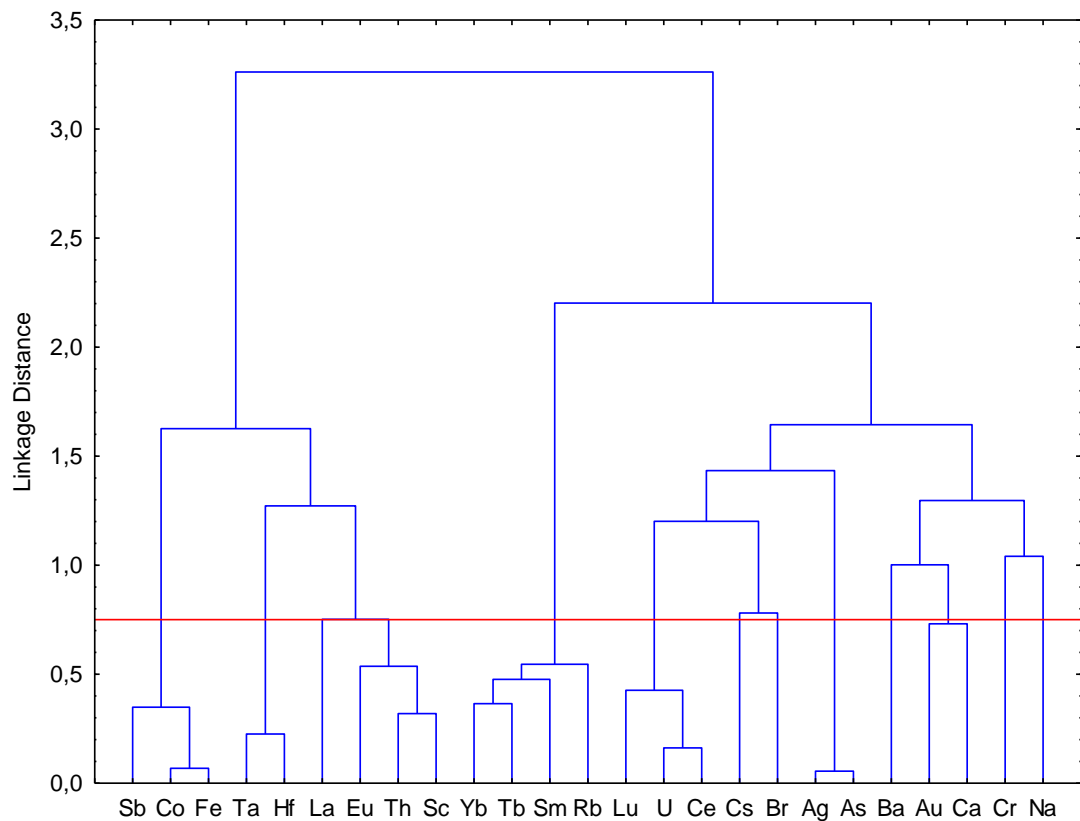


Рисунок 5.11 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод правобережья р. Ангара ( $1-Pearson r(0,05) = 0,75$ ; объем выборки – 64 пробы)

Первые две ассоциации видимо обусловлены минерагеническими особенностями территории. Пространственно изучаемые районы на правобережье р. Ангара расположены

в пределах двух минерагенических районов: Центрально-Сибирской глиноземно-буроугольной провинции и Бураевского Hg-Ag-Au прогнозируемого района (Государственная геологическая карта ..., 2009<sub>2</sub>). В первом из них известны повышенные концентрации Fe, Co и Sb; во втором прогнозные ресурсы (P<sub>3</sub>) Au составляют 41,12 тонн. Наличие редкоземельных, редких и радиоактивных элементов требует дополнительных исследований. Подтверждением Ag-Au специализации территории могут являться повышенные значения Au/Ag (0,037).

Отражение геологического строения и участия водовмещающих пород видно и в распределении структурообразующих элементов (Na, Ca, Fe). Для данных элементов характерны более широкие вариации содержаний по сравнению с левобережьем р. Ангара (рисунок 5.12). Особенно это касается Na, распределение которого в тройной системе «Na-Ca-Fe», по сравнению с пробами из населенных пунктов с левобережья р. Ангара, отличается большим сдвигом в сторону данного элемента.

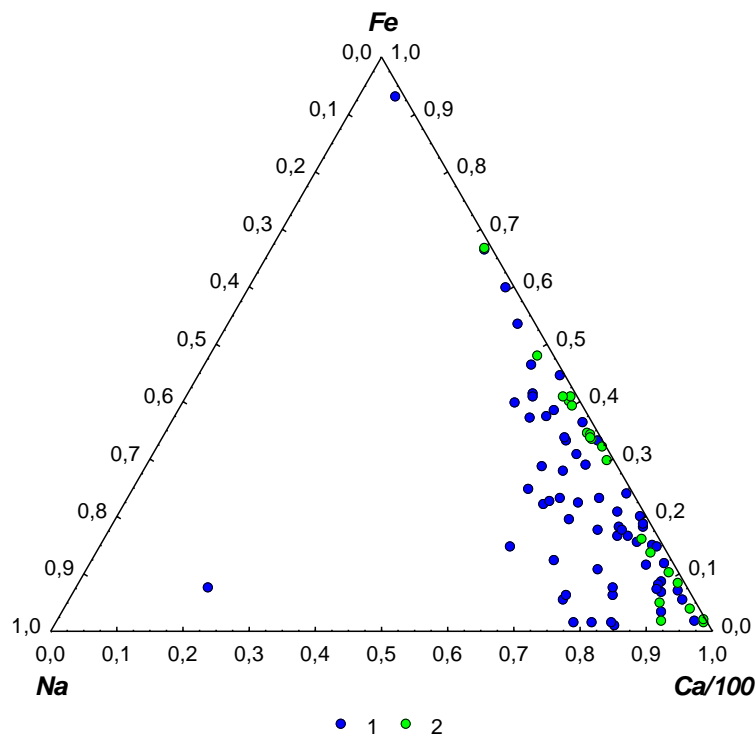


Рисунок 5.12 – Распределение проб карбонатных отложений природных пресных вод Прибайкалья в системе «Na-Ca/100-Fe»

1 – правобережье р. Ангара (Боханский и Осинский районы); 2 – левобережье р. Ангара

Различия наблюдаются также внутри изучаемой территории. Так, для Боханского района характерны максимальные средние показатели концентрации Ca, Tb и Au. Здесь отмечается чрезвычайно интересная As-Ag-Au специализация накипи, которая требует дальнейших детальных исследований.

Накипь из населенных пунктов находящегося рядом Осинского района выделяется повышенным накоплением 4 элементов: Br, Rb, Cs, Ta. Если Br, Rb, Cs, вероятнее всего, обусловлены особенностями геологического строения территории: кембрийскими соленосными и гипсоносными толщами, вмещающими проявления нефти (отсюда и Br), и наличием рассолов, то природа Ta непонятна. Так, например, в с. Ново-Ленино в карбонатных отложениях природных пресных вод наблюдается концентрация Ta – 1,1 мг/кг, что выше его кларка для гранитов (Виноградов, 1957), что требует проверки данной информации и ее объяснения.

При этом, согласно литературным данным (Коваль и др., 2003; Коковкин и др., 2008) только около 10 % проб природной воды, используемой для питьевого водоснабжения, в пределах Усть-Ордынского Бурятского округа удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01. Остальная часть неблагоприятны по 2-7 параметрам, основные из которых суммарное содержание элементов 1-го и 2-го классов опасности, Mg, Fe, нитратов и сульфатов, высокая минерализация, жесткость (Ca+Mg) и повышенная величина pH. Также неблагоприятны воды по содержанию ряда микроэлементов (Hg, Pb, Cd, Sr, Ba). При сравнении с представленными данными видно, что и в природных водах, и в накипи этих вод фиксируются в повышенных концентрациях одни и те же элементы (Ca, Fe, Sr, Ba).

#### *Левый берег р. Ангара*

Пробы карбонатных отложениях природных пресных вод, отобранные в населенных пунктах левобережья р. Ангара (Аларский, Балаганский, Нукутский районы) характеризуются минимальным количеством химических элементов, превышающих фоновые показатели. Таковыми являются Zn, Tb, Sr, Lu, Eu, Ta, Ca (рисунок 5.13).

При этом коэффициенты концентрации характерных для платформенной части элементов (Ca, Fe, Br, Rb, Sr, Cs, Ba) снижаются по сравнению с правобережной частью, в некоторых случаях на порядок. Некоторые элементы (Zn, Lu) напротив показывают тенденцию к увеличению коэффициентов концентрации в 1,5-2 раза.

Эти изменения могут быть объяснены другим, отличным от правобережья, геологическим строением территории. Изученные районы полностью либо частично располагаются в пределах Присяянского прогиба, выполненного юрскими угленосными отложениями. В пределах данной впадины локализован Иркутский угольный бассейн, угли которого характеризуются повышенными содержаниями широкого ряда химических элементов (Sc, Cr, Zn, Co, REE, Hf, Ta) относительно среднего содержания в бурых углях мира (Ильенок, 2013; Arbuzov et al., 2014).

При этом по сравнению с правобережьем р. Ангара наблюдается резкое отличие при расчете коэффициентов парной и множественной корреляции: если для правобережной части выделялись 4 отдельные, не связанные между собой системы, то для левобережья напротив характерны 2 крупные системы (рисунок 5.14).

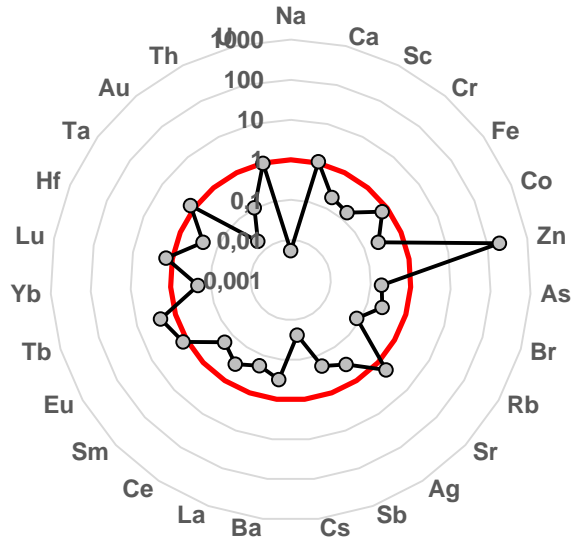


Рисунок 5.13 – Геохимическая специализация накипи природных пресных вод из населенных пунктов левобережья р. Ангара (относительно накипи из воды оз. Байкал)

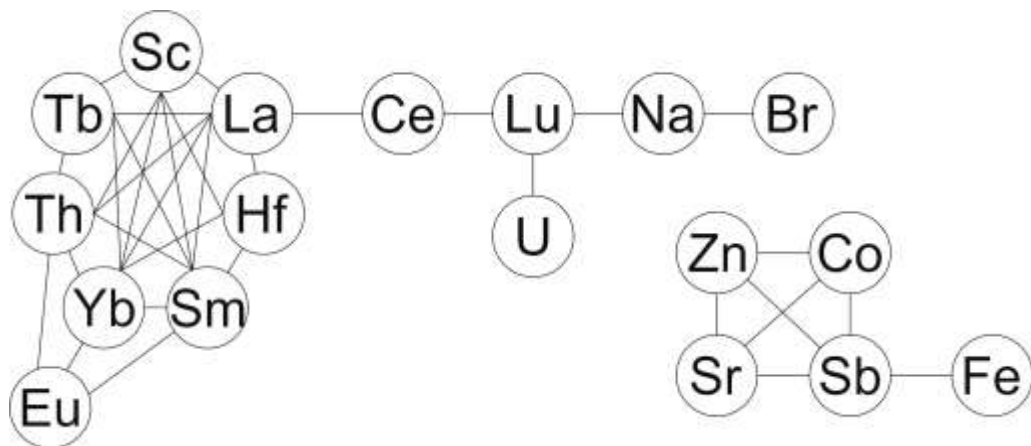


Рисунок 5.14 – Ассоциация химических элементов в накипи природных пресных вод левобережья р. Ангара по результатам расчета коэффициентов парной корреляции ( $r > 0,7$ )

Первая система включает Zn, Co, Sb, Sr, Fe. Данная система практически совпадает с таковой в правобережной части, однако единый источник в данном случае практически невозможно выделить: Присянская впадина является областью преимущественного накопления материала с Восточных Саян. Вторая система с большей вероятностью связана именно с угленосными отложениями, поскольку включает те же самые элементы, которыми обогащены угли Иркутского угольного бассейна: Sc, REE, Ta, Th, U.

Необходимо отметить, что к данной системе также примыкают Na и Br, при этом они характеризуются сильной отрицательной связью (0,72-0,75) с Zn и Co, что, скорее всего, обусловлено различными источниками поступления элементов в воды.

Та же тенденция сохраняется при кластерном анализе (рисунок 5.15).

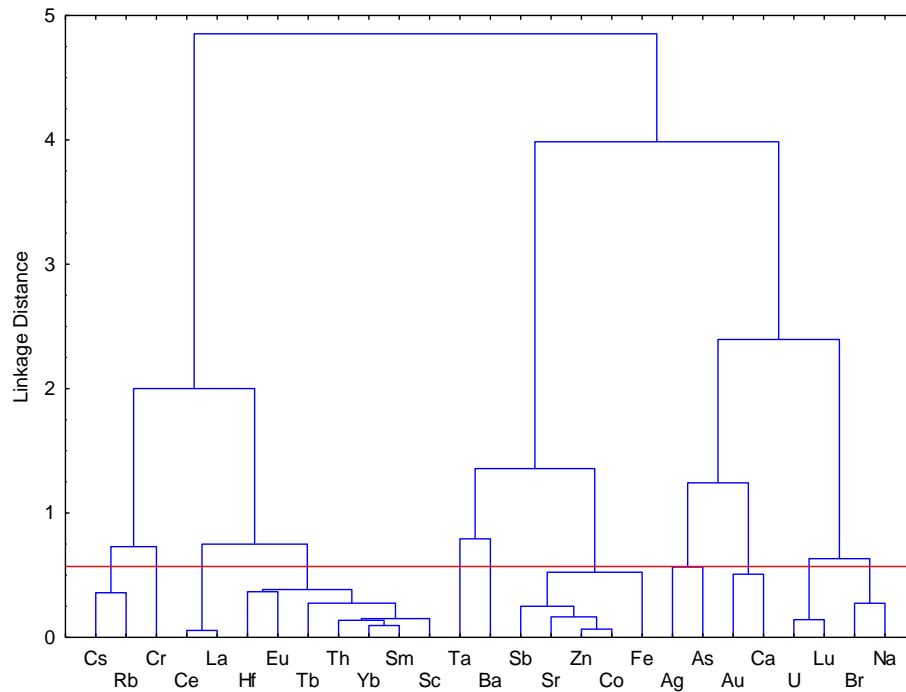


Рисунок 5.15 – Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод правобережья р. Ангара ( $1-Pearson\ r(0,05) = 0,57$ ; объем выборки – 21 проба)

#### Закаменский район

Накись природных пресных вод, отобранная в населенных пунктах Закаменского района, характеризуется накоплением относительно фона таких элементов, как Zn, Sr, Ag, Lu, Ta, U (рисунок 5.16).

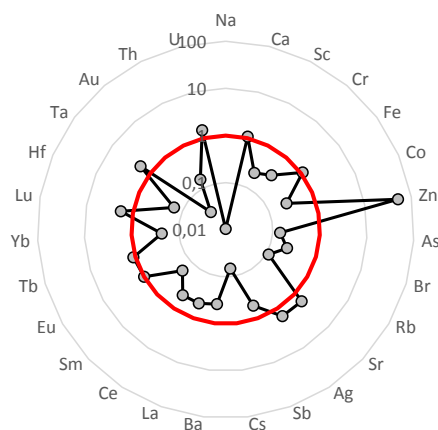


Рисунок 5.16 – Геохимическая специализация накиси природных пресных вод из населенных пунктов Закаменского района (относительно накиси из воды оз. Байкал)

Среди ассоциаций, выделяемых по коэффициентам парной корреляции, отмечаются ассоциации, уже встречавшиеся ранее: Zn-Fe-Co, Sc-REE. При этом только в Закаменском районе наблюдается ассоциация из 4-х элементов: La, Ce, Lu, U (рисунок 5.17).

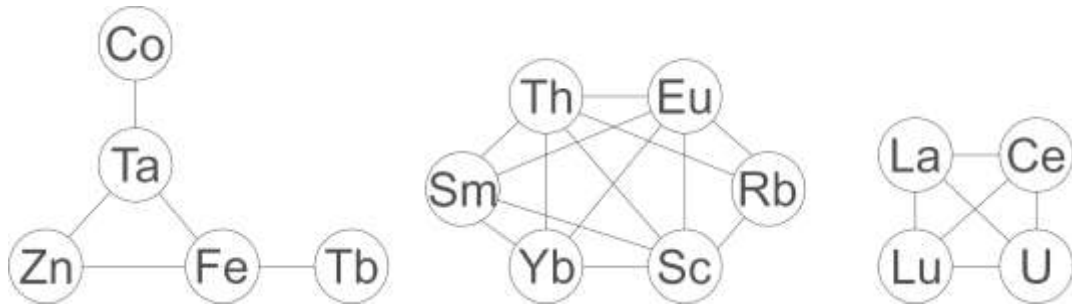


Рисунок 5.17 – Ассоциации химических элементов в накипи карбонатных отложений природных пресных вод Закаменского района по результатам расчета коэффициентов парной корреляции ( $r > 0,7$ )

В целом, КОППВ из населенных пунктов Закаменского района не специализированы геохимически.

#### *Тункинская котловина*

Тункинская котловина, расположенная в юго-восточной части БРЗ и пересекаемая одноименным разломом, характеризуется как район с минимальным антропогенным воздействием: в пределах впадины расположен одноименный административный район, совмещенный в границах с национальным парком. В пределах района ограничена хозяйственная деятельность человека. Район характеризуется как преимущественно сельскохозяйственный. Отсутствие каких-либо крупных источников загрязнения предполагает влияние только природной составляющей при формировании химического состава природных пресных вод, и, соответственно, карбонатных отложений (накипи).

Тункинская котловина известна своими минеральными источниками: Аршан, Жемчуг, Нилова Пустынь, Хонгор-Уула, Шумак и другие. Наибольшее распространение на территории Тункинской впадины имеют углекислые термальные воды (рисунок 5.18). Воды приурочены к зоне трещиноватых и закарстованных известняков иркутской свиты нижнего протерозоя. Водоупорами являются нижнепротерозойские сланцы ильчирской свиты и глины с включением гальки и валунов, лежащие в основе кайнозойской толщи. Проявления углекислых термальных вод связаны с активными разломами и узлами разрывных нарушений. Данные разрывные нарушения служат для них коллекторами (Павлов и др., 1995 и др.).



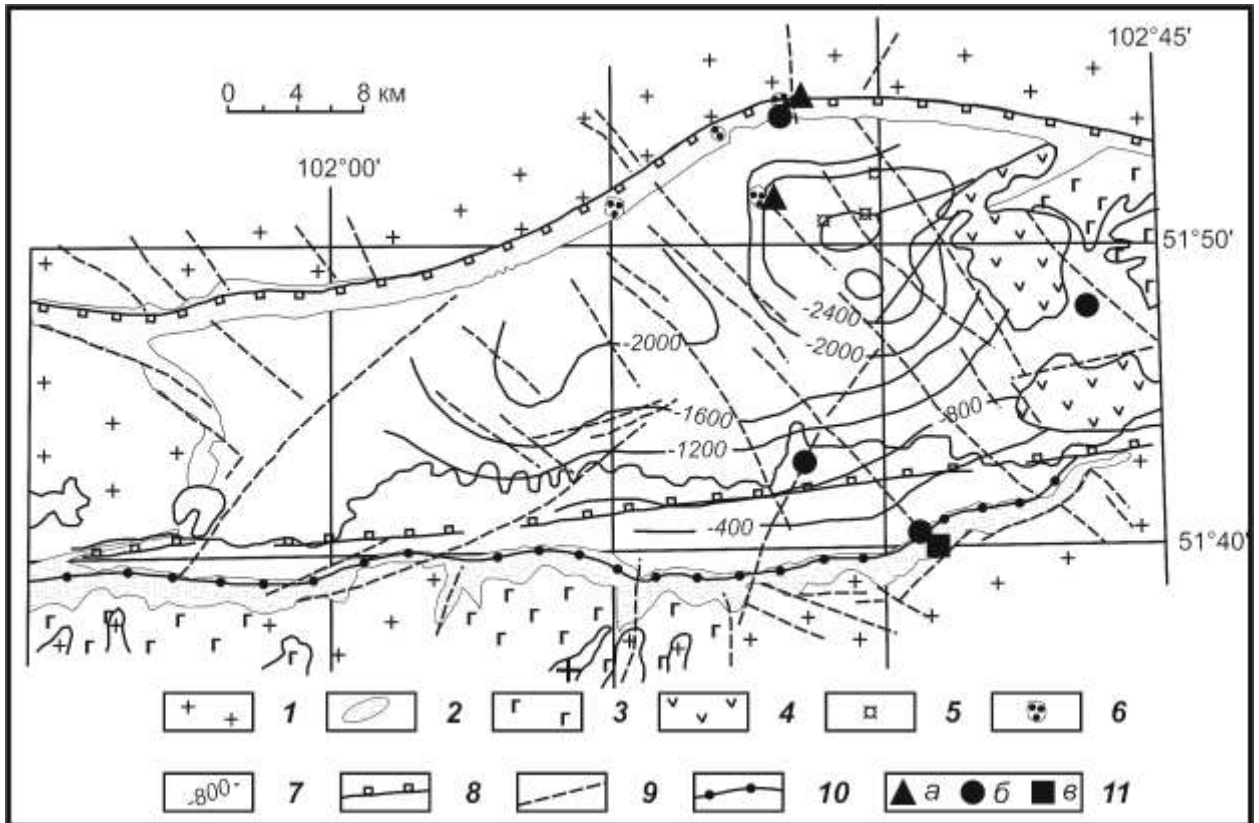


Рисунок 5.18 – Карта распространения углекислых вод в Тункинской впадине (по Павлову и др., 1995 с изменениями авторов)

Условные обозначения: 1 – гидрогеологический массив пресных кислородно-азотных и азотных трещинных и трещинно-жильных вод; 2 – контур распространения межгорного артезианского бассейна пресных азотных, азотно-метановых и метановых порово-пластовых вод; 3 – неогеновые базальты; 4 – четвертичные базальты; 5 – вулканы; 6 – известковые туфы (травертины); 7 – изогипсы фундамента впадины; 8 – региональные сбросы; 9 – локальные разломы; 10 – граница области термальных и холодных углекислых вод; 11 – проявления углекислых вод: а – родник, б – скважина, в – колодец.

Существует ряд гидрогеологических и гидрогеохимических признаков, указывающих на смешивание минеральных вод с грунтовыми поверхностными водами (скрытые очаги разгрузки), являющихся источником питьевого водоснабжения (Ломоносов, 1974; Павлов и др., 1995 и др.). Это будет доказано также нашими материалами в Главе 7.

Геохимическая специализация накипи природных пресных вод в данном районе проявляется в превышении фоновых показателей Zn, Fe, Sr, Ba, Lu, Tb (рисунок 5.19).

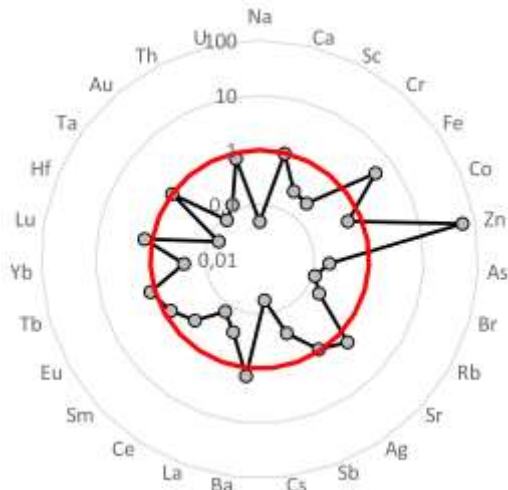


Рисунок 5.19 – Геохимическая специализация накипи природных пресных вод из населенных пунктов Тункинской впадины (относительно накипи из воды оз. Байкал)

Также необходимо отметить в данном районе Ag-Au специализацию КОППВ в местности Вышка, где на базе двух скважин Г-1 (углекислой) и Р-1 (метановой) функционирует курорт. В пределах небольшой территории отмечаются аномальные концентрации данных элементов: Ag – до 27 мг/кг, Au – до 7,5 мг/кг, отношение Au/Ag в КОППВ данного района максимальное для изученных районов (0,05). Более подробно данный феномен рассмотрен в Главе 7. Нужно добавить, что такие высокие концентрации предполагают наличие природного источника данных элементов, что может быть подтверждено литературными данными (Брюханова, 2007). Согласно данным минерагенического районирования, впадина находится между двумя подразделениями, специализированными на Au: Окинской и Хамар-Дабанской минерагеническими зонами (Государственная геологическая карта ..., 2009<sub>1</sub>).

#### *Усть-Баргузинская впадина*

Усть-Баргузинская впадина находится в аналогичной геолого-структурной позиции, что и Тункинская котловина. Усть-Баргузинская впадина является частью более крупной структуры БРЗ: Баргузинской котловины, которая пересекается одноименным тектоническим разломом. Тункинская и Баргузинская котловины, по определению академика Н.А. Флоренсова (1960), являются впадинами байкальского типа кайнозойского возраста. Геохимическая специализация впадин кайнозойского возраста в элементном составе накипи природных пресных вод ярко видна при сравнительном анализе с впадинами мезозойского возраста. Так, при изучении распределения редкоземельных элементов в накипи из населенных пунктов в этих двух типах впадин видно, что впадины кайнозойского возраста характеризуются пониженным, за исключением двух проб,

содержанием легких лантаноидов (La, Ce) (рисунок 5.20). Для впадин мезозойского возраста не наблюдается какая-либо связь в распределении редкоземельных элементов.

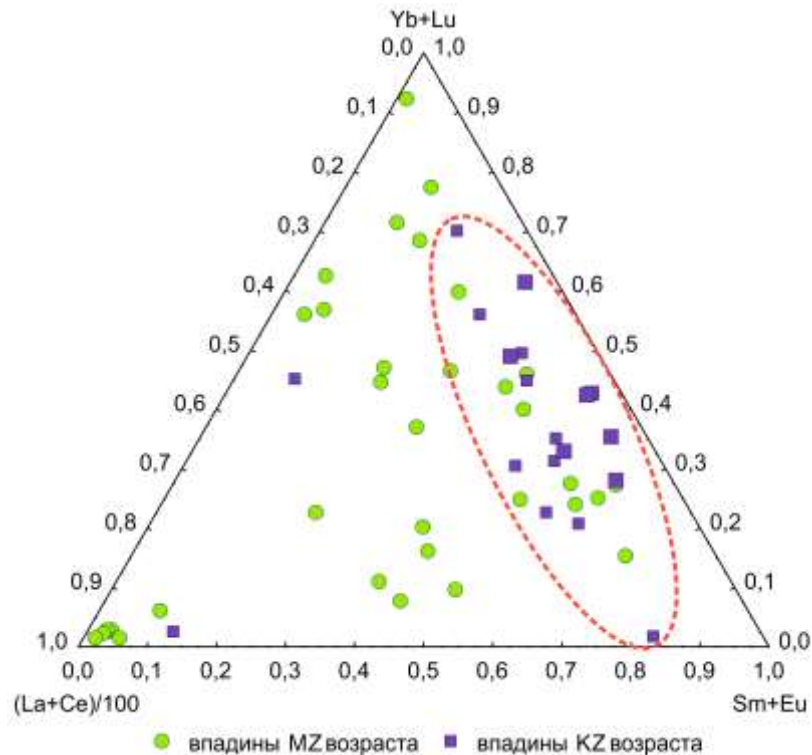


Рисунок 5.20 – Распределение проб карбонатных отложений природных пресных вод из впадин MZ и KZ возраста в системе «(La+Ce)/100-Sm+Eu-Yb+Lu»

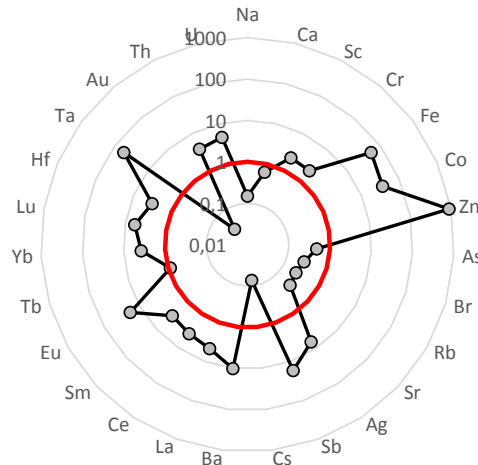
Характеристика Тункинской и Усть-Баргузинской впадин как рифтовых ярко проявляется при расчете индикаторных отношений: для данных районов характерны максимальные значения Na/Br, Co/Cr, Co/Th, La/Ce, Th/ $\Sigma$ REE и минимальные значения Sr/Ba, U/Th (таблица 5.5)

Таблица 5.5 – Индикаторные показатели отношения элементов в накипи природных пресных вод Тункинской и Усть-Баргузинской впадин

Территория	Na/Br	Co/Cr	Co/Th	La/Ce	Th/ $\Sigma$ REE	Sr/Ba	U/Th
Правый берег р. Ангара	58,5	1,4	56	0,13	0,016	17,6	141
Левый берег р. Ангара	15,0	3,2	105	0,21	0,018	46,1	110
Закаменский район	30,9	1,6	73	0,37	0,018	33,0	112
Боргойская впадина	107,6	0,7	15	0,26	0,010	71,3	291
<b>Усть-Баргузинская впадина</b>	<b>386,6</b>	<b>35,0</b>	<b>429</b>	<b>0,47</b>	<b>0,049</b>	<b>0,2</b>	<b>14</b>
Пригород г. Улан-Удэ	47,0	0,2	9	0,12	0,008	59,7	577
<b>Тункинская котловина</b>	<b>301,4</b>	<b>5,4</b>	<b>196</b>	<b>0,69</b>	<b>0,037</b>	<b>8,9</b>	<b>70</b>

При этом при сравнении образцов накипи из Тункинской и Усть-Баргузинской впадин видны значительные различия в элементном составе. КОШВ, отобранные в

населенных пунктах Усть-Баргузинской впадины, характеризуются максимальным количеством химических элементов с  $КК > 1$  относительно фона – 18 из 27 изученных: Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Ag, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U (рисунок 5.21). Более того, для большей части элементов характерны максимальные КК в накипи для всего Байкальского региона.



*Рисунок 5.21 – Геохимическая специализация накипи природных пресных вод из населенных пунктов Усть-Баргузинской впадины (относительно накипи из воды оз. Байкал)*

Обращают на себя внимание высокие содержания в карбонатных отложениях Th, U, Hf, редких земель, а также аномальные концентрации Zn (в среднем 1,4 %), Co (в среднем 0,06 %), Ba (в среднем 0,2 %).

Специализацию на радиоактивные и редкоземельные элементы КОППВ этого района можно объяснить участием в формировании химического состава вод элементов кор выветривания гранитоидов Ангаро-Витимского батолита, обогащенного данными компонентами ( $U > 10$  г/т,  $Th > 30$  г/т). Природа повышенных содержаний в накипи этого района Zn, Co и Ba является на данный момент невыясненной.

В качестве рабочей гипотезы можно предполагать, что в данном случае происходит разгрузка глубинных термальных вод, которые поступают по системам разрывных нарушений и впоследствии смешиваются с грунтовыми и поверхностными водами. Подтверждением этого могут служить геохимические данные по анализу большого количества минеральных источников Байкальской рифтовой зоны (Ломоносов, 1974; Плюснин и др., 2000; Трошин и др., 2008 и др.). В отдельных случаях, как например, в районе Кулиных болот на Баргузино-Чивыркуйском перешейке по существу дела формируется водородная геохимическая аномалия (U, Se, Mo и ряд других элементов)

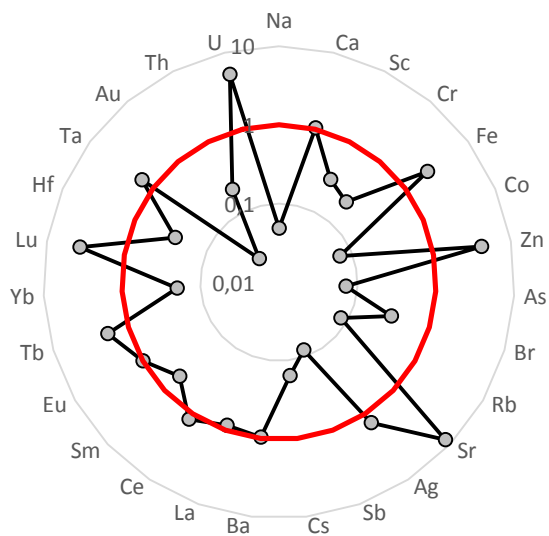
(Трошин и др., 2001; Брюханова, 2007 и др. ), что также подтверждается нашими исследованиями (Рихванов и др., 2013).

*Боргойская впадина. Пригород г. Улан-Удэ*

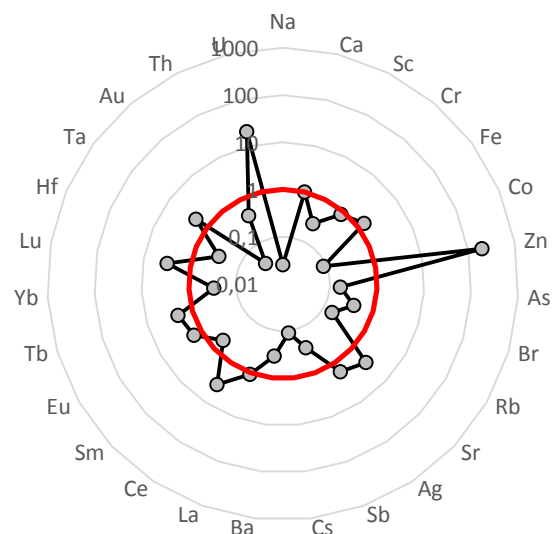
Изученные районы расположены в пределах так называемых межгорных впадин забайкальского типа мезозойского возраста (Флоренсов, 1960).

Геохимическая специализация накипи природных пресных вод в данных районах практически идентична: Fe, Zn, Sr, Ag, Ce, Tb, Lu, Ta, U. В районе пригорода г. Улан-Удэ также коэффициентами концентрациями больше 1 характеризуются La, Eu (рисунок 5.22).

а)



б)



*Рисунок 5.22 – Геохимическая специализация накипи природных пресных вод из населенных пунктов: а) Боргойской впадины; б) пригорода г. Улан-Удэ (относительно накипи из воды оз. Байкал)*

КОППВ из данных районов выделяются также по отношению элементов (таблица 5.6). Для них характерны максимальные показатели Fe/Co, U/Th, La/Yb, La+Ce/Yb+Lu и минимальные – Co/Th.

В элементном составе КОППВ из населенных пунктов данных районов необходимо выделить аномальные концентрации U, превышающие фоновые концентрации в 5-20 раз (рисунок 5.22). Максимальные концентрации данного элемента в накипи достигают 370 мг/кг. Такие аномалии по U, по нашему мнению, напрямую связаны с металлогеническими особенностями территории.

Таблица 5.6 – Индикаторные показатели отношения элементов в накипи природных пресных вод Боргойской впадины и пригорода г. Улан-Удэ

Территория	$Fe/Co$	$U/Th$	$La/Yb$	$La+Ce/Yb+Lu$	$Co/Th$
Правый берег р. Ангара	409	141	8,9	57,7	56
Левый берег р. Ангара	253	110	12,4	39,4	105
Закаменский район	365	112	27,5	53,1	73
<b>Боргойская впадина</b>	<b>2776</b>	<b>291</b>	<b>58,6</b>	<b>89,5</b>	<b>15</b>
Усть-Баргузинская впадина	126	14	16,9	45,2	429
<b>Пригород г. Улан-Удэ</b>	<b>1392</b>	<b>577</b>	<b>51,2</b>	<b>222,1</b>	<b>9</b>
Тункинская котловина	650	70	14,7	21,8	196

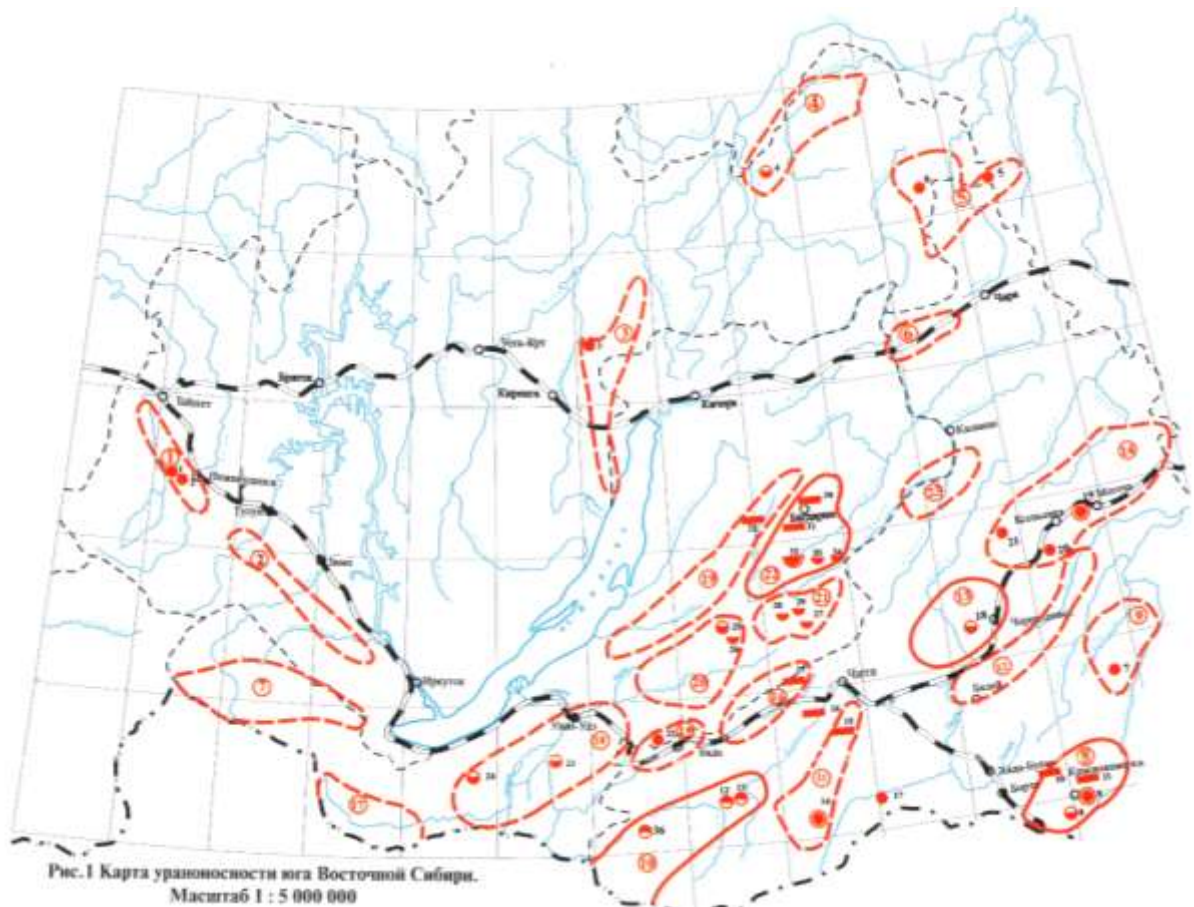


Рисунок 5.23 – Карта ураноносности юга Восточной Сибири  
(Минерально-сырьевая ..., 2012)

Урановорудные районы: 1 – Бирюсинский, 2 – Присяянский, 3 – Ажитканский, 4 – Тонодский, 5 – Чарский, 6 – Сьюльбанский, 7 – Окинский, 8 – Урулунгуевский, 9 – Урюмкано-Уровский, 10 – Чикойский, 11 – Даурский, 12 – Сретенский, 13 – Оловский, 14



– Тунги́ро-Могочи́нский, 15 – Бади́нский, 16 – Могзо́нский, 17 – Джи́динский, 18 – Селе́нги́нский, 19 – Курба-Вити́мканский, 20 – Еравни́нский, 21 – Южно-Вити́мский, 22 – Вити́мский, 23 – Вити́мо-Каре́нский

По литературным данным, территория, примыкающая к долине р. Селенги, расположена в пределах Селенгинского потенциально урановорудного района (№ 18 на рисунке 5.23) (Минерально-сырьевая ..., 2012). Также к территории пригорода г. Улан-Удэ с юго-востока пространственно тяготеют субщелочные граниты витимканского комплекса, которые находятся на Цаган-Дабанской площади, перспективной на выявление U-Мо минерализации: здесь известно Брянское месторождение Мо и ряд рудопроявлений U. К юго-западу от г. Улан-Удэ расположен Жарчихинский редкометальный рудный узел, приуроченный к сиенитам и щелочным гранитам куналейского комплекса. Зафиксированные концентрации U в этих местах –  $(3-15) \cdot 10^{-4} \%$  и  $(3-20) \cdot 10^{-4} \%$  соответственно (Региональная геохимия ..., 2008). По нашему мнению, питьевое водоснабжение местного населения ведется из водоносных горизонтов, примыкающим к урановым рудопроявлениям.

Эти данные по геохимическому составу КОППВ позволяют говорить о возможности использования элементного состава карбонатных отложений, образующихся при кипячении воды, для целей металлогенического прогнозирования. Данные Монголиной Т.А. (2011) подтверждают это.

### **5.3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАКИПИ В РАЙОНАХ С СИЛЬНОЙ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ**

Согласно ранее проведенным исследованиям (Язиков, 2006; Монголина, 2011; Барановская, 2011) антропогенная деятельность влияет достаточно сильно на элементный состав КОППВ. Так, Монголиной Т.А. на примере Томск-Северской промышленной агломерации показано, что деятельность предприятий ядерно-топливного цикла находит свое отражение в повышенных концентрациях ряда химических элементов (Cs, REE). Эти же элементы выделяются при сравнении данных по элементному составу накипи из населенных пунктов, расположенных в зоне влияния НПО «Маяк» (Челябинская область).

На территории Байкальского региона, среди изученных районов присутствуют два достаточно сильных источника техногенной трансформации природных сред, в том числе и гидросферы: 1) ПЯВ «Рифт-3»; 2) ранее функционировавший ДВМК.

Для каждого источника нами была сформирована выборка проб, которая включала образцы с территории влияния, согласно литературным данным.

*Район проведения подземного ядерного взрыва «Рифт-3»*

ПЯВ «Рифт-3» был проведен 31 июля 1982 г. в верховьях р. Обуса на территории Осинского района Усть-Ордынского автономного округа, в нескольких километрах от поселка Борохал. Заряд мощностью 8,5 килотонн был заложен на глубину 700 м.

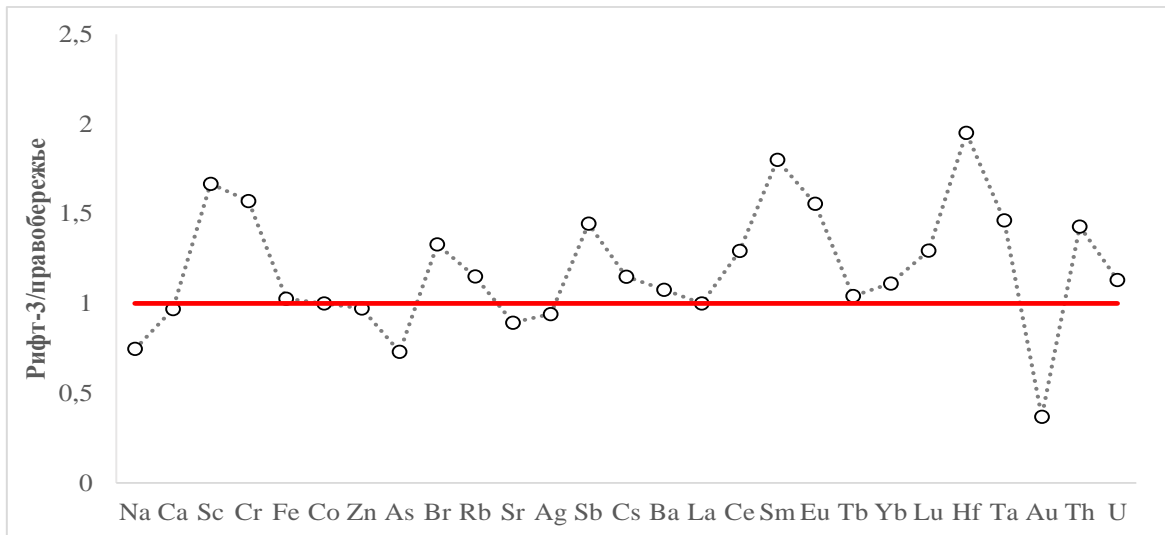
Согласно данным по содержанию химических элементов в КОППВ данного района, воздействие как прямое, так и косвенное выразилось в повышенных концентрациях ряда химических элементов (таблица 5.7, рисунок 5.24). Известно, что в результате взрыва произошел разрыв сплошности геологических пластов, дробление горных пород и прорыв глубинных напорных минерализованных вод в горизонт грунтовых питьевых вод. Взрыв также привел к нарушению палеозойских карбонатных пород с залежами каменной соли, которые активно выщелачивались (Медведев и др., 2005).

*Таблица 5.7 – Средние содержания химических элементов (мг/кг) в карбонатных отложениях природных пресных вод зоны влияния ПЯВ «Рифт-3»*

Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min. \max}$
Натрий	$\frac{319 \pm 54}{50. .910}$	Рубидий	$\frac{2,3 \pm 0,3}{1. .8}$	Европий	$\frac{0,028 \pm 0,006}{0,01. .0,1}$
Кальций	$\frac{339317 \pm 12225}{237300. .425000}$	Стронций	$\frac{5288 \pm 2669}{667. .10734}$	Тербий	$\frac{0,025 \pm 0,003}{0,02. .0,09}$
Скандий	$\frac{0,20 \pm 0,04}{0,004. .0,6}$	Серебро	$\frac{0,5 \pm 0,05}{0,1. .1,5}$	Иттербий	$\frac{0,06 \pm 0,007}{0,05. .0,19}$
Хром	$\frac{4,4 \pm 1,1}{0,02. .2212,8}$	Сурьма	$\frac{0,26 \pm 0,08}{0,05. .1,87}$	Лютеций	$\frac{0,022 \pm 0,003}{0,001. .0,05}$
Железо	$\frac{1637 \pm 259}{150. .44320}$	Цезий	$\frac{0,1 \pm 0,01}{0,05. .0,4}$	Гафний	$\frac{0,08 \pm 0,03}{0,01. .0,56}$
Кобальт	$\frac{3,9 \pm 1,0}{0,36. .100,66}$	Барий	$\frac{363 \pm 27}{182. .775}$	Тантал	$\frac{0,12 \pm 0,04}{0,05. .1,1}$
Цинк	$\frac{1428 \pm 193}{154. .3459}$	Лантан	$\frac{0,48 \pm 0,09}{0,02. .1,53}$	Золото	$\frac{0,007 \pm 0,001}{0,001. .0,016}$
Мышьяк	$\frac{0,95 \pm 0,03}{0,6. .1}$	Церий	$\frac{4,68 \pm 0,47}{1,37. .9,12}$	Торий	$\frac{0,1 \pm 0,02}{0,02. .0,35}$
Бром	$\frac{9,7 \pm 1,0}{2,3. .21}$	Самарий	$\frac{0,09 \pm 0,03}{0,01. .0,53}$	Уран	$\frac{11,2 \pm 1,4}{1,8. .22,5}$

Согласно результатам кластерного анализа, для населенных пунктов по р. Обуса выделяются три индикаторные устойчивые ассоциации элементов: Rb-Sm-Yb-Tb, Sb-La-Th, U-Lu-Ce. При этом первые две ассоциации кардинально отличаются от таковых, установленных для правобережья р. Ангара (Fe-Co-Sb, As-Ag, Lu-Ce-U, Hf-Ta).





*Рисунок 5.24 – Спектр химических элементов в накипи природных пресных вод в зоне вероятного влияния ПЯВ «Рифт-3», нормализованный на среднее содержание для правобережья р. Ангара*

Факт возможного воздействия ПЯВ на гидросферу в целом подтверждается нами при изучении распределения редкоземельных и радиоактивных элементов в накипи. В пробах, отобранных в населенных пунктах вдоль р. Обуса, обнаружены наиболее высокие показатели концентрации Sm, Eu и Th (рисунок 5.25) по сравнению с накипью из остальных населенных пунктов Прибайкалья. Также населенные пункты в зоне возможного влияния ПЯВ «Рифт-3» выделяются повышенным показателем Th/U отношения: в пределах Осинского района населенные пункты делятся на две группы по этому показателю – находящиеся в зоне ПЯВ и вне этой зоны. Особенно это характерно для населенных пунктов Горхон, Хандагай, Борохал, которые находятся в верховьях р. Обуса, ближе всего к эпицентру взрыва. Для них характерен максимальный показатель Th/U отношения (№ 1, 2, 3 на рисунке 5.26).

Согласно ранее проведенным исследованиям (Таркхаева et al., 2010, Тапхаева и др., 2011) образцы КОППВ, отобранные в населенных пунктах по р. Обуса, характеризуются комплексными геохимическими аномалиями по ряду тяжелых, редкоземельных и радиоактивных элементов. Также обращает на себя внимание увеличение концентраций ряда редкоземельных элементов (La, Sm, Eu, Lu) по мере приближения к месту взрыва. Для населенных пунктов, расположенных ближе всего в месту проведения ПЯВ, характерны пониженные значения отношений  $La+Ce/Yb+Lu$ ,  $Ce/Eu$ . По мнению авторов, эти геохимические данные вкупе с ранее полученными результатами (Мясников и др., 2000, 2003; Медведев и др., 2005) подтверждают предположения о загрязнении окружающей среды в результате проведения ПЯВ «Рифт-3».

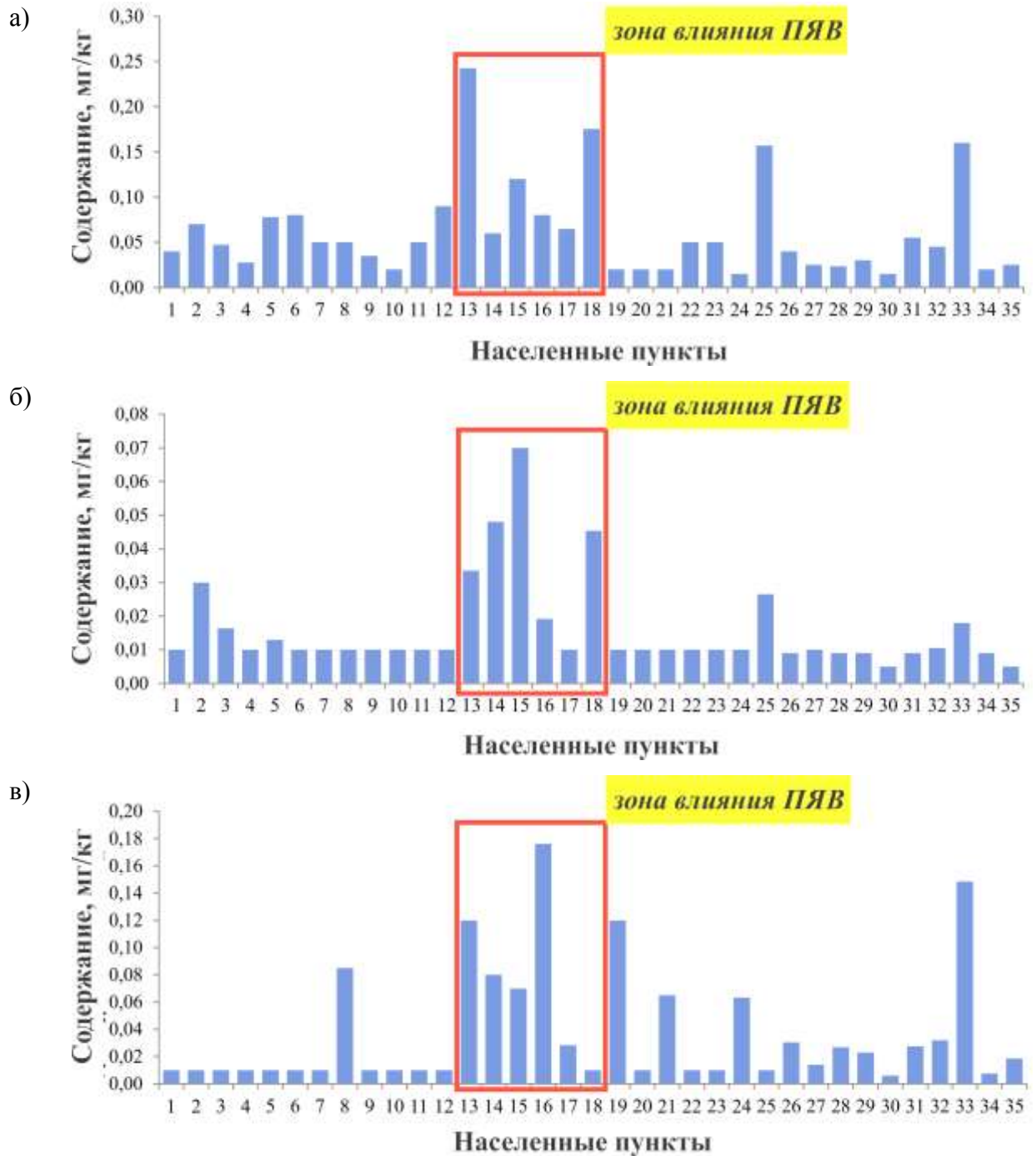


Рисунок 5.25 – Распределение  $Sm$  (а),  $Eu$  (б),  $Th$  (в) в накипи по населенным пунктам правобережья и левобережья р. Ангара

Населенные пункты: 1 – Тихоновка, 2 – Укыр, 3 – Хохорск, 4 – Шунта, 5 – Бохан, 6 – Заглик, 7 – Усть-Тараса, 8 – Тараса, 9 – Новая Ида, 10 – Улей, 11 – Буреть, 12 – Александровский, 13 – Хандагай, 14 – Борохал, 15 – Горхон, 16 – Обуса, 17 – Ново-Ленино, 18 – Кутанка, 19 – Шотой, 20 – Онгосор, 21 – Оса, 22 – Майск, 23 – Ирхидей, 24 – Хокта, 25 – Онгой, 26 – Балаганск, 27 – Новонукутский, 28 – Коновалово, 29 – Новоленино, 30 – Наймодай, 31 – Первомайск, 32 – Зунгар, 33 – Куйта, 34 – Зоны, 35 – Кутулик

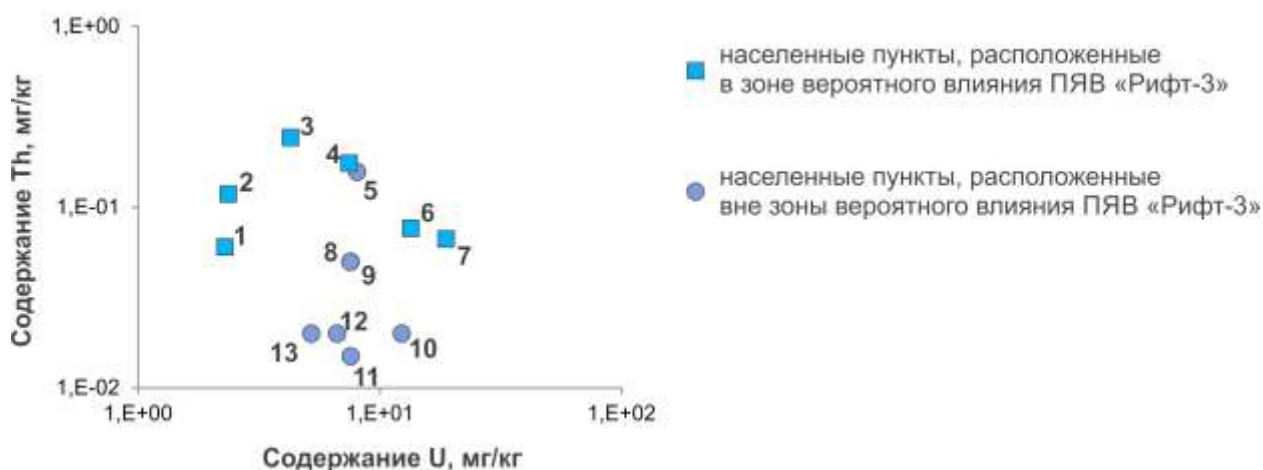


Рисунок 5.26 – Радиогеохимическая типизация карбонатных отложений природных пресных вод Осинского района (Иркутская область)

Населенные пункты: 1 – Борохал, 2 – Горхон, 3 – Хандагай, 4 – Кутанка, 5 – Онгой, 6 – Ново-Ленино, 7 – Обуса, 8 – Ирхидей, 9 – Майск, 10 – Оса, 11 – Хокта, 12 – Шотой, 13 – Онгосор

Необходимо отметить, что согласно тем же данным (Тапхаева и др., 2011) в крови юношей, проживающих в населенных пунктах по р. Обуса, отмечается преимущественное накопление Sr. Исходя из данных, что есть признаки истечения  $Sr^{90}$  из взрывной камеры по их накоплению (3,8-10,8 Бк/кг) в сухих остатках минерализованных вод в селах Борохал, Горхон, Обуса и Оса (Медведев и др., 2005), можно предполагать миграцию радионуклида из воды в организм человека.

Влияние ПЯВ на здоровье местного населения, согласно результатам медицинского исследования, проведенного в пп. Борохал и Горхон, проявляется в высоких уровнях микроаномалий развития и распространенности ряда болезней: болезни органов пищеварения, костно-мышечной и эндокринной системы, нарушения обмена веществ и расстройства питания. По мнению авторов, одной из причин может являться неблагоприятная радиозэкологическая обстановка (Колесникова и др., 2006).

#### *Район влияния хвостохранилищ Джидинского W-Мо комбината*

Джидинский W-Мо комбинат (ДВМК) являлся градообразующим предприятием г. Закаменск с 1934 по 1996 гг. На его основе сегодня сохранена развитая производственная и социальная инфраструктура города. Однако, являясь своеобразным «фундаментом» для города, ДВМК стал главной причиной формирования на территории города зоны экологического бедствия, что подтверждают различные экологические исследования, проводившиеся в разные годы (1990 – 2007 гг.), основной целью которых являлось оценка состояния окружающей природной среды, естественных экосистем, а также здоровья населения. Главным загрязнителем окружающей среды и объектом пристального

внимания являются отходы комбината, составляющие в объеме около 40 млн. тонн и занимающие площадь около 700 га (Отчет ..., 2005; Смирнова и др., 2010; Дорошкевич, Бардамова, 2014).

Согласно результатам эколого-геохимических исследований, проводившихся на территории г. Закаменска в 2004-2005 гг. поверхностные и грунтовые воды сильно испытывают сильную нагрузку от шахтных и инфильтрационных вод, поступающих из отработанных штолен и хвостохранилищ. Превышения ПДК наблюдаются по Pb, Cd, ряду других элементов. В питьевых водах города Закаменска по сравнению с контрольными населенными пунктами отмечаются повышенное содержание тяжелых металлов: Zn, Pb, Cd, Fe (Отчет ..., 2005; Отчет ..., 2007). По результатам медицинских исследований, детское население в пределах города подвержено высокому риску заболеваний органов дыхания и костно-мышечной системы (Прусаков и др., 2005). В соответствии с полученными результатами, состояние территории города оценивается как экологическое бедствие (Ходанович и др., 2003; Куликов и др., 2012; Хамнаева и др., 2013 и др.).

*Таблица 5.8 – Средние содержания химических элементов (мг/кг) в карбонатных отложениях природных пресных вод зоны влияния хвостохранилищ Джидинского W-Мо комбината на территории г. Закаменск*

Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$	Элемент	$\frac{x \pm \sigma}{\min.. \max}$
Натрий	$\frac{112 \pm 18}{59..165}$	Рубидий	$\frac{0,83 \pm 0,23}{0,5..1,92}$	Европий	$\frac{0,01 \pm 0,004}{0,004..0,028}$
Кальций	$\frac{265667 \pm 3432}{255000..276000}$	Стронций	$\frac{1182 \pm 113}{792..1520}$	Тербий	$\frac{0,01 \pm 0,004}{0,005..0,028}$
Скандий	$\frac{0,12 \pm 0,03}{0,008..0,214}$	Серебро	н.п.о.	Иттербий	$\frac{0,04 \pm 0,007}{0,013..0,062}$
Хром	$\frac{3,3 \pm 1,8}{0,8..12,12}$	Сурьма	$\frac{0,11 \pm 0,05}{0,012..0,308}$	Лютеций	$\frac{0,03 \pm 0,003}{0,02..0,039}$
Железо	$\frac{1745 \pm 730}{260..5180}$	Цезий	$\frac{0,04 \pm 0,026}{0,01..0,17}$	Гафний	$\frac{0,02 \pm 0,005}{0,002..0,035}$
Кобальт	$\frac{2,1 \pm 0,7}{0,35..5,19}$	Барий	$\frac{80 \pm 12}{35..119}$	Тантал	н.п.о.
Цинк	$\frac{405 \pm 61}{144,6..547,8}$	Лантан	$\frac{1,09 \pm 0,1}{0,69..1,42}$	Золото	н.п.о.
Мышьяк	$\frac{0,38 \pm 0,08}{0,08..0,5}$	Церий	$\frac{2,82 \pm 0,41}{1,3..4,2}$	Торий	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,011..0,16}$
Бром	$\frac{4,2 \pm 0,39}{2,9..5,6}$	Самарий	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,007..0,066}$	Уран	$\frac{7,5 \pm 1,2}{3,6..10,9}$

*Примечание:* «н.п.о.» - ниже предела обнаружения

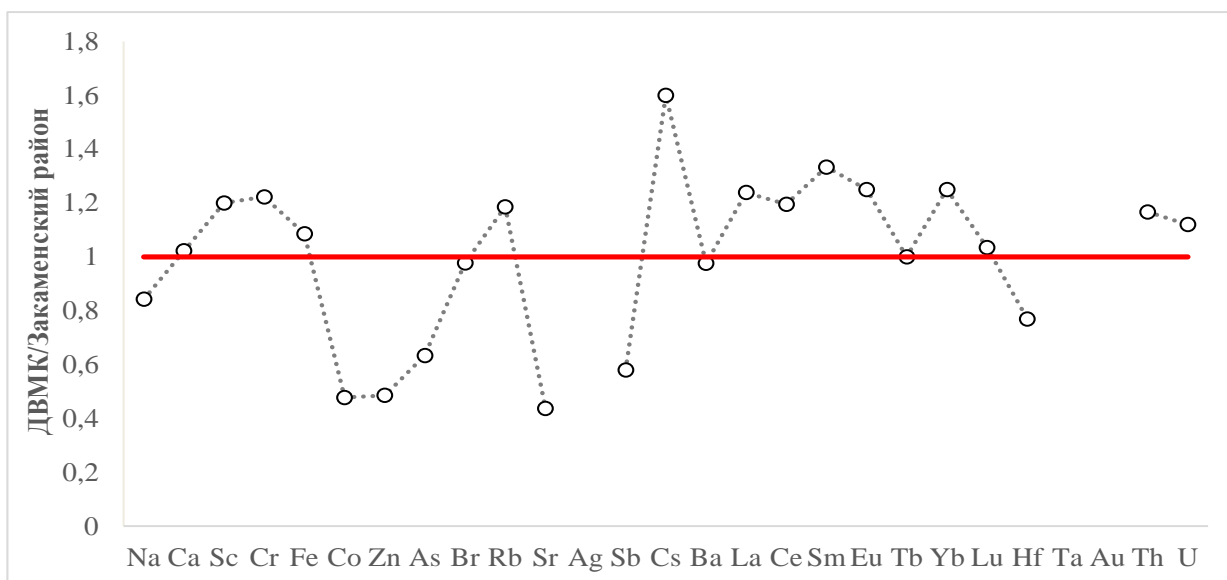


Рисунок 5.27 – Спектры химических элементов в накипи природных пресных вод г.

Закаменска, нормализованный на среднее содержание для Закаменского района

Примечание: содержания Ag, Ta, Au во всех пробах ниже предела обнаружения

Согласно полученным результатам по содержанию химических элементов в накипи, качество питьевых вод на территории города низкое и по ряду компонентов (Fe, Zn, Eu, Tb, Lu, U) превышает фоновые значения (таблица 5.8). При сравнении со средними значениями по Закаменскому району для территории, подпадающей под влияние хвостохранилищ, характерно превышение по ряду компонентов: Sc, Cr, Fe, Rb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, U (рисунок 5.27).

Так как применяемый нами основной метод анализа – ИНАА – не позволяет определять приоритетные элементы-загрязнители (Pb, Cd, Hg, F, Ni, Mo, Cu, W) согласно литературным данным, был применен метод ICP-MS. Было изучено 2 пробы КОППВ, отобранные у жителей города.

При сравнении с фоновыми показателями наибольшими показателями КК характеризуются Ni, Zn, Cd (100, 65, 31, соответственно). Среди остальных элементов необходимо отметить Be (КК=8,9), Hg (2,6), Bi (1,9). В свою очередь, основные рудообразующие элементы – W и Mo – не имеют тенденцию к накоплению в КОППВ.

Сравнение содержаний химических элементов в шламовых отложениях хвостохранилищ, накипи природных пресных вод, почве, листьях тополя, крови и волосах детей позволяет сделать вывод о едином виде распределения спектра химических элементов вне зависимости от депонирующей среды. Это позволяет говорить нам о миграции токсических элементов из окружающей среды в организм человека (рисунок 5.28).

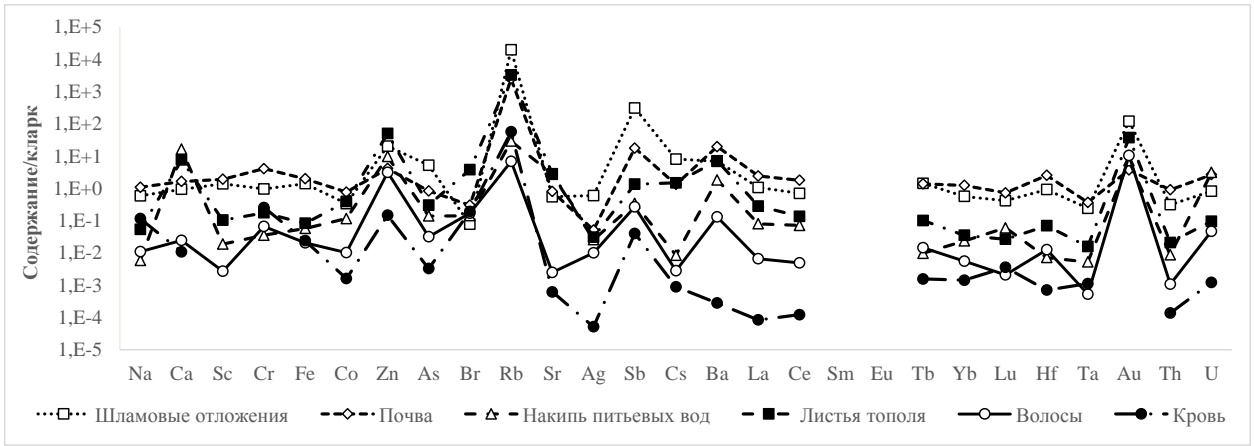


Рисунок 5.28 – Мультиэлементная диаграмма коэффициентов концентрации химических элементов в объектах окружающей среды и организме человека на территории г. Закаменск (относительно кларка ноосферы по Н.Ф. и М.А. Глазовским, (1982, 1988))

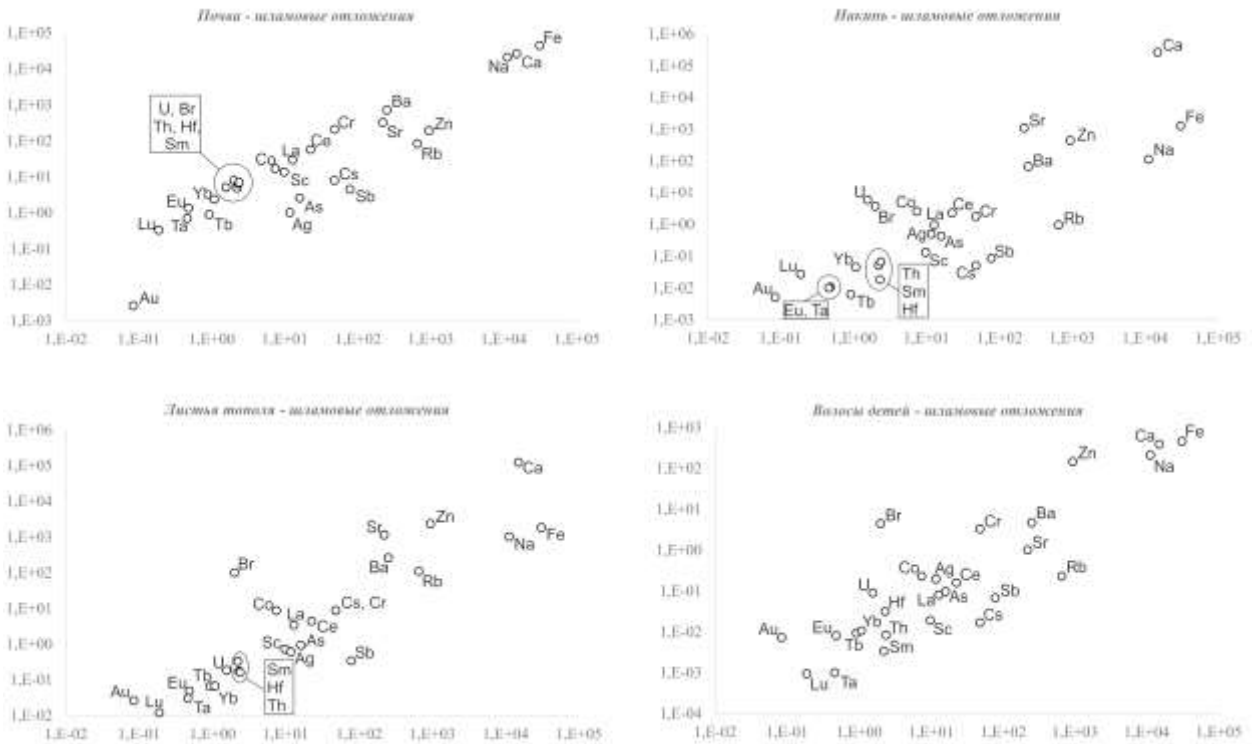


Рисунок 5.29 – Соотношение химических элементов в различных двойных системах компонентов природных сред и организма человека на территории г. Закаменск

При рассмотрении различных двойных систем с участием материала хвостохранилищ, видно, что сохраняются тенденции в соотношении и дифференциации элементов во всех изученных компонентах окружающей среды. Только лишь в системах с участием организма человека эти тенденции несколько нарушаются (рисунок 5.29). Это подтверждает выводы многих эколого-геохимических исследований о влиянии хвостохранилищ на состояние окружающей среды и организм человека.

#### 5.4. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД

Полученные данные по геохимическим особенностям КОППВ на территории Байкальского региона указывают на дифференциацию как по уровням накопления, так и ассоциациям химических элементов в изученных районах. Этот фактический материал позволяет в первом приближении наметить для выделения несколько геохимических типов накипи природных пресных вод. Нормирование средних содержаний относительно фонового показателя, в данном случае карбонатных отложений из вод оз. Байкал, позволяет определить геохимическую специализацию накипи в изученных районах (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Геохимическая специализация карбонатных отложений природных пресных вод изученных районов (относительно карбонатных отложений из вод оз. Байкал)

Регион	Геохимический ряд	Индикаторные отношения	
<b>Иркутская область:</b>			
правобережье Ангара	р. <b>Zn<sub>91,2</sub>-Ta<sub>8,2</sub>-Sr<sub>3,6</sub>-Tb<sub>2,7</sub>-Eu<sub>2,3</sub>-U<sub>2,2</sub>- Ag<sub>1,7</sub>-Ba<sub>1,6</sub>-Ca<sub>1,4</sub>-Fe=Lu<sub>1,1</sub></b>	max: Au/Ag	
левобережье Ангара	р. <b>Zn<sub>199,8</sub>-Tb<sub>2,4</sub>-Sr<sub>1,9</sub>-Lu<sub>1,4</sub>-Ta=Eu<sub>1,3</sub>- Ca<sub>1,1</sub></b>		
<b>Республика Бурятия:</b>			
Закаменский район	<b>Zn<sub>51,9</sub>-Lu=Ta<sub>1,8</sub>-Sr=Ag<sub>1,6</sub>-U<sub>1,5</sub>- Tb=Fe<sub>1,1</sub></b>		
Боргойская впадина	<b>Sr<sub>8,2</sub>-U<sub>5,2</sub>-Zn<sub>4,2</sub>-Lu<sub>3,8</sub>-Fe<sub>2,3</sub>-Tb<sub>1,9</sub>- Ta<sub>1,5</sub>-Ag<sub>1,4</sub>-Ce<sub>1,2</sub></b>	max: Fe/Co, U/Th, La/Yb, La+Ce/Yb+Lu	
Пригород г. Улан- Удэ	<b>Zn<sub>195,8</sub>-U<sub>20,5</sub>-Ce<sub>3,5</sub>-Lu<sub>3,1</sub>-Sr<sub>2,7</sub>-Tb<sub>2,1</sub>- Ta<sub>2</sub>-Ag<sub>1,7</sub>-Eu<sub>1,5</sub>-Fe<sub>1,4</sub>-La<sub>1,1</sub></b>	min: Co/Th	
Усть-Баргузинская впадина	<b>Zn<sub>905,1</sub>-Ta<sub>54</sub>-Fe<sub>53,5</sub>-Co<sub>36,3</sub>-Eu<sub>18,8</sub>- Sb<sub>17</sub>-Ba<sub>10,3</sub>-Ag<sub>6,4</sub>-Lu<sub>5,9</sub>-La=U<sub>4,7</sub>- Th=Yb<sub>3,8</sub>-Ce<sub>3,7</sub>-Hf=Sm<sub>3,2</sub>-Sc<sub>2,2</sub>- Cr<sub>2,1</sub></b>	max: Na/Br, Co/Cr, Co/Th, La/Ce, Th/ $\Sigma$ REE	
Тункинская котловина	<b>Zn<sub>58,3</sub>-Fe<sub>4,3</sub>-Sr<sub>1,6</sub>-Ba=Lu<sub>1,4</sub>-Tb<sub>1,2</sub></b> в единичных пробах аномалии Ag и Au	min: Sr/Ba, U/Th	max: Au/Ag

*Примечание:* жирным выделены элементы с коэффициентами концентрации больше 2; курсивом выделены общие для всех районов элементы

Предварительно могут быть выделены следующие геохимические типы карбонатных отложений (накипи) природных пресных вод:

1. «Баргузинский» тип накипи, характеризующийся ассоциацией редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, по-видимому, отражающий влияние процессов рифтогенеза на гидросферу и развитие специализированных гранитоидов (Усть-Баргузинская впадина).

2. «Среднеселенгинский» тип накипи, связанный со степными и лесостепными ландшафтами Забайкалья, которые характеризуются развитием локальных скоплений U в осадочных породах (Боргойская впадина и район г. Улан-Удэ). По результатам изучения КОППВ, этот тип является наиболее потенциально опасным в экологическом плане: связано это с «ураганными» содержаниями U в накипи. Нужно отметить также следующий факт, что только в накипи из Боргойской впадины геохимический ряд начинается с Sr, тогда как во всех других он начинается с Zn.

3. «Тункинский» тип КОППВ, специализированный на Au и Ag, исследование которого продолжается в настоящее время (Соктоев и др., 2014<sub>1</sub>).

*Таким образом, анализ элементного состава карбонатных отложений природных пресных вод на территории Байкальского региона показал, что для данного региона характерно накопление Ca, Sr, Cs, Se. Внутри региона наблюдается дифференциация по концентрациям химических элементов, при этом отмечается преобладание природных факторов формирования элементного состава над техногенными. Природная составляющая выражается во влиянии особенностей геологического строения и металлогении: кембрийских соленосных и юрских угленосных толщ, процессов рифтогенеза, существующих урановорудных районов. Результаты позволяют выделить три типа карбонатных отложений как по концентрациям химических элементов, так и по их соотношению: баргузинский, среднеселенгинский, тункинский. Техногенез по данным изучения накипи природных пресных вод носит очаговый характер.*



## **ГЛАВА 6. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД**

Исследования осадков, образующихся в системах водоснабжения на всех этапах, начиная с добычи и подготовки и заканчивая транспортировкой и поступлением населению, широко распространены в мировой научной практике (Clark, 1948; Cowan, Weintritt, 1976; Snoeynick, Wagner, 1996; Benjamin et al., 1996; Schock, 2005; Friedman et al., 2003; Mineral Scales ..., 2014 и др.). В бывшем СССР и России эта тема также активно изучается, начиная с 50-х годов XX века, в связи с необходимостью проектирования, строительства и эксплуатации электростанций, в особенности атомных (Берг, Кот, 1951; Бокий, 1951; Кузнецов, Хлапова, 1951; Хлапова, Кузнецов, 1952). Различным аспектам образования солевых отложений в системах водоснабжения, в том числе и минералогии, посвящены публикации, связанные с проблемными вопросами повышения эффективности работы водозаборных сооружений и утилизации осадков (Телеснецкий и др., 1969; Шевченко, 1985; Архипенко и др. 1986; Вологодина, 2001; Потапов и др., 1998; Минеральные ..., 2002 и др.).

Публикаций, посвященных исследованию минерального состава карбонатных отложений природных пресных вод, формирующихся непосредственно в бытовых условиях при нагревании воды, не так много (Потапов и др., 1998; Тихонова и др., 2007; Цыро и др., 2011; Скоробогатов и др., 2012; Маланова и др., 2013).

### **6.1. МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МАТРИЦЫ**

Из литературных данных известно, что осадки систем водоснабжения представляют собой полиминеральную смесь, в составе которой принимают участие оксидная, гидроксидная, фосфатная, карбонатная и алюмосиликатная минеральные фазы (таблица 6.1). При этом все эти фазы, как правило, обнаружены в объектах теплоэнергетики и транспортировки воды (водозаборы, водопроводные трубы), что влечет за собой вопрос о влиянии материала труб и различных антискалантов на состав отложений. Данные исследования являются одним из основных направлений в изучении процессов накипеобразования: многочисленными примерами показано, что как антискаланты, так и материал труб являются источником дополнительного поступления химических элементов и последующего обогащения ими отложений (Assessment ..., 2010; Mineral Scales ..., 2014 и др.).

Таблица 6.1 – Минеральные фазы в осадках систем водоснабжения по литературным данным

№	Минерал и формула	№	Минерал и формула
1	Медь Cu	34	Беркеит $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$
2	Никель Ni	35	Ангидрит $\text{CaSO}_4$
3	Пирротин $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$	36	Бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
4	Троилит $\text{FeS}$	37	Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	Марказит $\text{FeS}_2$	38	Тенардит $\text{Na}_2\text{SO}_4$
6	Пирит $\text{FeS}_2$	39	Барит $\text{BaSO}_4$
7	Халькозин $\text{Cu}_2\text{S}$	40	Бернессит $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
8	Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	41	Вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
9	Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$	42	Фторapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
10	Шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	43	Хлорapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
11	Куприт $\text{Cu}_2\text{O}$	44	Гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
12	Кварц $\text{SiO}_2$	45	Скорзалит $[(\text{Fe}^{+2}), \text{Mg}]\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
13	Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	46	Штрунцит $\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14	Опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	47	Штрэнгит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15	Кристобалит $\text{SiO}_2$	48	Дюфренит $(\text{Fe}^{2+}), (\text{Fe}^{3+})_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16	Периклаз $\text{MgO}$	49	Парбигит $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
17	Известь $\text{CaO}$	50	Карбонат-фторapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
18	Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$	51	Рокбриджеит $(\text{Fe}^{+2})\text{Mn}(\text{Fe}^{+3})_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$
19	Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$	52	Бераунит $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
20	Гётит $\text{Fe}(\text{OH})_3$	53	Брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21	Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$	54	Струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
22	Вернадит $(\text{MnO}_2)(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	55	Эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$
23	Феррогидрит $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56	Анальцим $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24	Галит $\text{NaCl}$	57	Пектолит $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$

25	Флюорит $\text{CaF}_2$	58	Натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
26	Кальцит $\text{CaCO}_3$	59	Каолинит $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
27	Арагонит $\text{CaCO}_3$	60	Монтмориллонит $m\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\} \cdot p\{(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
28	Магнезит $\text{MgCO}_3$	61	Канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$
29	Сидерит $\text{FeCO}_3$	62	Нозеан $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)$
30	Родохрозит $\text{MnCO}_3$	63	Волластонит $\text{CaSiO}_3$
31	Натрит $\text{NaCO}_3$	64	Ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$
32	Нахколит $\text{NaHCO}_3$	65	Серпентин $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
33	Термонатрит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		

*Примечание:* использованы данные Потапова С.С. и др. (1998); «Минеральные ...» (2002); Clark L.M. (1948); Cowan J.C., Weintritt D.J. (1976); «Mineral Scales ...» (2014)

Карбонатные отложения, формирующиеся в бытовых условиях, согласно литературным данным и нашим исследованиям, на 90-95 % состоят из карбоната кальция с незначительной примесью железистой и магниальной составляющей, в ней также могут присутствовать глинистые минералы, гидроксиды Fe, Ti (рисунок 6.2). По макроминеральному составу накипь более всего близка травертинам – природным карбонатным образованиям, формирующимся на минеральных источниках (Pentecost, 2005).

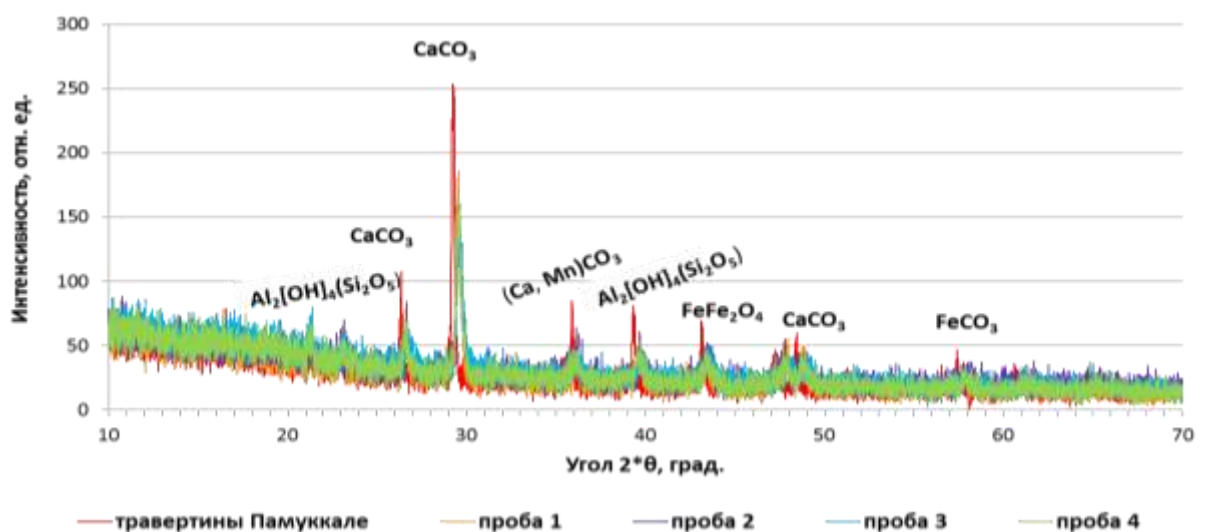


Рисунок 6.2 – Сравнительный анализ результатов рентгенофазового анализа травертинов (Памуккале) и проб накипи (Монголина, 2011)

Известно, что карбонат кальция в природе встречается в виде трех полиморфных модификаций – кальцит (тригональная сингония), арагонит (ромбическая сингония), ватерит (гексагональная сингония). Из них ватерит является наименее термодинамически стабильной модификацией, которая легко трансформируется в более стабильные модификации – арагонит и кальцит. В литературе известны многочисленные экспериментальные работы по оценке соотношений минеральных фаз  $\text{CaCO}_3$  при различных условиях (Карбонаты ..., 1987; Bischoff, 1969; Crawford, Hoersch, 1972; Ogino et al., 1987; Gutjahr et al., 1996<sub>1</sub>, 1996<sub>2</sub>; Amjad, 2006; Worse et al., 2007 и др.).

Анализ данных показывает, что при выпаривании воды в экспериментальных условиях формируются все модификации карбоната кальция, при этом процентное соотношение фаз различно, но, как правило, в таких исследованиях в минеральном составе преобладает арагонит (рисунок 6.3).

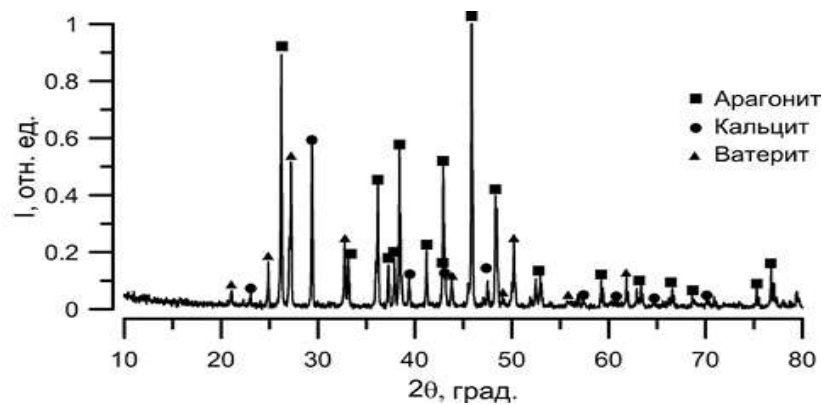


Рисунок 6.3 – Рентгеновский спектр образца, полученного при выпаривании модельного раствора (Маланова и др., 2013)

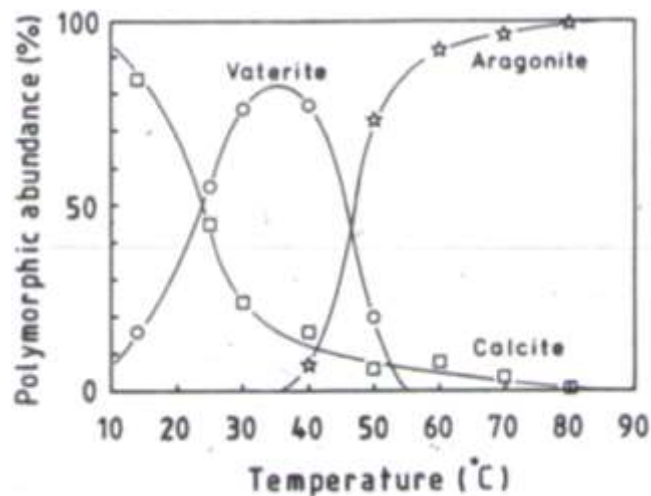


Рисунок 6.4 – Относительное содержание полиморфных модификаций карбоната кальция в зависимости от температуры (Ogino et al., 1987)

Необходимо отметить, что фаза ватерита диагностируется при температурах 10-50° С, при дальнейшем повышении температуры он трансформируется в кальцит или арагонит (рисунок 6.4).

В исследованиях по изучению КОППВ на территории Байкальского региона нами получены новые данные по их минеральному составу. Всего было изучено 21 проба накипи, представленными 3-4 образцами с каждого района и геохимического типа.

Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, макроминеральный состав накипи природных пресных вод на территории Байкальского региона представлен кальцитом и арагонитом. При этом редки случаи, когда накипь описана только одним минеральным видом (100 % кальцит – 1 проба, 100 % арагонит – 3 пробы). В большинстве случаев КОППВ представляют собой полиминеральную смесь в разных соотношениях двух модификаций CaCO<sub>3</sub>. Необходимо отметить также изоморфное замещение Ca ионами Mg в кристаллической решетке (от 3 до 13 %). В наших образцах ватерит не был обнаружен, что, вероятнее всего, обусловлено его нестабильностью при нормальных условиях и непостоянным режимом кипячения-остывания воды в бытовых условиях. При сравнении с известными литературными данными, можно констатировать существенную разницу: в исследовании Потапова С.С. с соавторами (1998) из 8 изученных проб в 7 образцах преобладающим минералом являлся кальцит, в некоторых случаях с изоморфным замещением Ca ионами Mn. Причиной такой разницы может быть различный химический состав вод, используемых для питьевого водоснабжения.

Пространственное распределение минерального состава матрицы накипи также может быть охарактеризовано как неравномерное (рисунок 6.5). Интересным является факт преимущественно кальцитовой специализации КОППВ в котловинах кайнозойского возраста, что может быть рассмотрено как признак именно рифтогенных процессов.

Переходя к вопросу о различном соотношении минеральных фаз карбоната кальция в накипи, необходимо отметить, что данные по этому вопросу противоречивы и в большинстве случаев основываются на модельных насыщенных растворах (Карбонаты ..., 1987; Bischoff, 1969; Crawford, Hoersch, 1972; Ogino et al., 1987; Gutjahr et al., 1996<sub>1</sub>, 1996<sub>2</sub>; Amjad, 2006; Brečević, Kralj, 2007; Worse et al., 2007; Jamialahmadi, Müller-Steinhagen, 2012 и др.). Среди факторов, оказывающих влияние на соотношение кальцит-арAGONIT в накипи, перечисляются температура, ионная сила раствора, двухвалентные катионы (Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>), ряд анионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>), органическое вещество (Brečević, Kralj, 2007; Worse et al., 2007; Jamialahmadi and Müller-Steinhagen, 2012 и др.). В работе Потапова с соавторами (1998) в качестве фактора, дестабилизирующего образование арагонита, предполагаются ионы железа в воде.

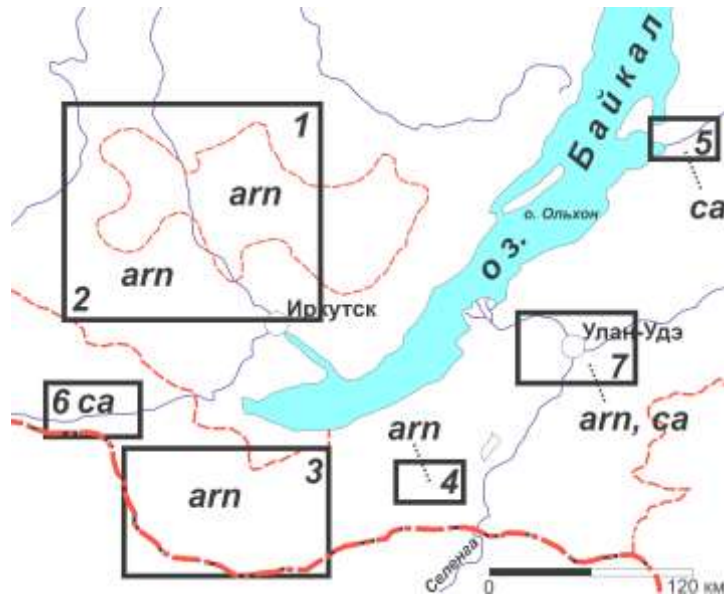


Рисунок 6.5 – Территориальное распределение минерального состава карбонатных отложений природных пресных вод

Примечание: 1-7 – районы исследования (см. рисунок 2.1), arn – арагонит, ca - кальцит

Практически такой же перечень факторов, контролирующих формирование минеральных фаз, упоминается в исследованиях по травертинам (температура воды (Folk, 1994; Fouke et al., 2000), отношение Mg/Ca (Leitmeier, 1915; Folk, 1994), коэффициент водонасыщения,  $Fe^{2+}$ , Ba (Buczynski, Chafetz, 1991),  $Sr^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  (Malesani, Vanucci, 1975),  $pCO_2$  и содержание  $CO_2$  (Kele et al., 2008)).

Полученные результаты по минеральному составу накипи природных пресных вод сопоставлялись с результатами элементного состава по данным ИНАА. По расчетам коэффициентов парной корреляции необходимо отметить сильную корреляционную связь кальцита с содержанием Cr, Fe, Co (0,76-0,98, вероятность – 95 %), что частично подтверждает гипотезу Потапова С.С. с соавторами о том, что из железосодержащих вод формируется кальцит. Более интересна связь арагонита с содержанием Sr (0,7, вероятность – 95 %). Во всех пробах, где арагонит отсутствует или не является доминирующим минералом, содержание Sr не превышает 0,2 %. В литературе известны данные по травертинам в Венгрии и Японии, где также отмечается корреляция арагонита со Sr (Kele et al., 2008; Ishigami and Suzuki, 1977). Объяснение такой корреляции было предложено Gaetani G.A. и Cohen A.L. (2006): арагонит по сравнению с кальцитом сорбирует больше Sr.

## 6.2. МИКРОМИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Отмеченные нами повышенные концентрации ряда химических элементов в КОППВ: Na – до 1 %, Zn – до 4,8 %, Sr – до 2,6 %, Ba – до 0,7 %, Ag – до 60 мг/кг, Au – до 7,5 мг/кг, U – до 410 мг/кг – по нашему мнению, должны были найти свое отражение в минеральном составе, поэтому одной из задач данной работы являлось попытаться найти таковые.

По литературным данным известно, что двухвалентные катионы ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ ) легко могут захватываться карбонатами кальция. Среди механизмов этого процесса называются: 1) адсорбция (образование поверхностных комплексов), 2) образование твердых растворов (внедрение ионов металлов в кристаллическую решетку с замещением структурных катионов), 3) соосаждение микрокомпонентов в виде вторичных фаз (Zachara et al., 1991; van Cappelen et al., 1993; Rimstidt et al., 1998; Zhu, 2002; Martin-Garin et al., 2003; Lakshtanov, Stipp, 2007; Brečević, Kralj, 2007; Gaskova et al., 2009 и др.).

В наших исследованиях определение микроминеральных форм проводилось с использованием двух методов: рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Метод рентгеновской дифрактометрии позволил обнаружить собственные минеральные фазы ряда химических элементов: Na, Zn, Ba, Si, Sr. Нами выявлены минеральные фазы Zn в виде гемиморфита ( $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7] \cdot nH_2O$ ) – водосодержащего силиката островной структуры (рисунок 6.6, 6.7) при содержании данного элемента в пробах 2,4 и 3 %.

В ряде проб нами также обнаружен сульфат Ba – барит ( $BaSO_4$ ) (рисунок 6.7) при содержании данного элемента по данным ИНАА 0,8 %. В единичных случаях методом рентгеновской дифрактометрии на основе анализа 1-2 пиков нами выявлены стронцианит с содержанием Ba 0,2 % ( $Sr_{0,8}Ba_{0,2}CO_3$ ), гипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), галит (NaCl). При этом необходимо отметить, что такие минеральные фазы в процентном отношении не превышают 5 %, поэтому они отнесены нами к микроминеральным фазам.

Применение метода сканирующей электронной микроскопии позволило выявить гораздо больше микроминеральных фаз различных элементов в накипи природных пресных вод. При этом необходимо отметить, что практически все микроминеральные фазы найдены в пробах, территориально расположенных в пределах впадин мезозойского и кайнозойского возрастов (таблица 6.2). В данном случае, вероятнее всего, сказывается влияние процессов рифтогенеза, а также процессы поступления минерализованных вод из более глубоких горизонтов по разрывным нарушениям.

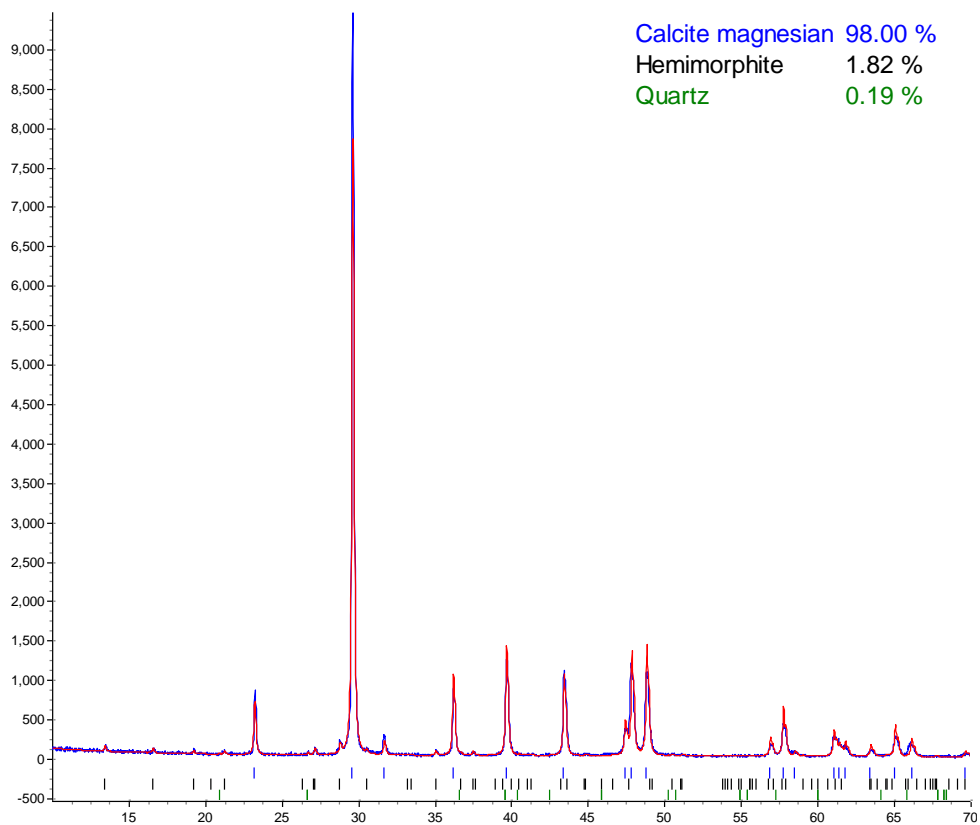


Рисунок 6.6 – Дифрактограмма образца накипи с содержанием Zn – 2,4%

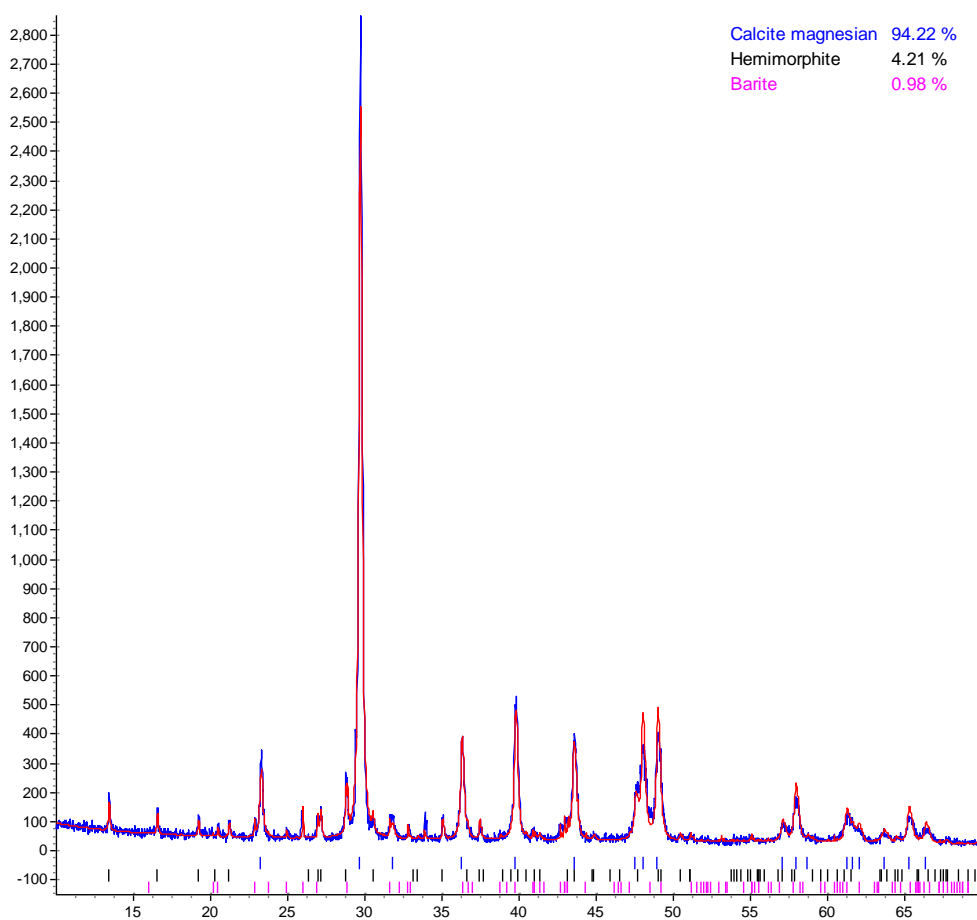


Рисунок 6.7 – Дифрактограмма образца накипи с содержанием Zn – 3 %, Ba – 0,8 %



Также немаловажным является, что микроминеральный состав не ограничивается карбонатами, а включает также фосфаты, алюмосиликаты, самородные формы (Соктоев и др., 2014з). Примеры таких микроминеральных фаз представлены на рисунке 6.8. Размеры таких фаз варьируют от первых микрометров до сотен микрометров.

Особенно богата микроминеральными фазами накипь из района Тункинской впадины, которая обсуждается отдельно в Главе 7.

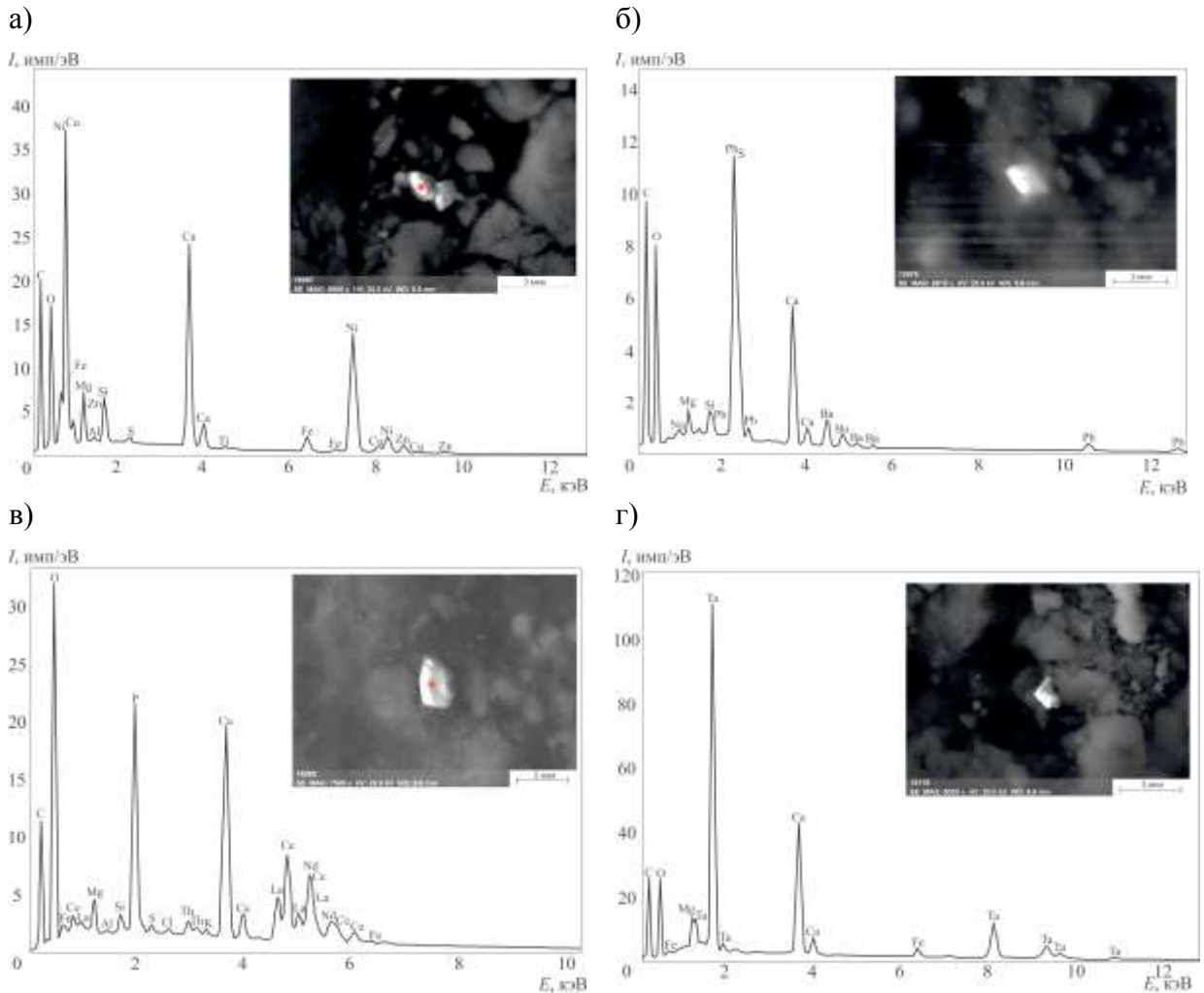


Рисунок 6.8 – Микроминеральные фазы некоторых химических элементов в карбонатных отложениях природных пресных вод по данным сканирующей электронной микроскопии

а – фаза, содержащая Cu, Ni, Zn; б – фаза, содержащая Pb, Ba, S; в – редкоземельный фосфат; г – фаза, содержащая Ta

Таблица 6.2 – Минеральные фазы в карбонатных отложениях природных пресных вод Байкальского региона

Минерал	Правобережье р. Ангара	Левобережье р. Ангара	Закаменский район	Тункинская впадина	Усть- Баргузинская котловина	Боргойская впадина	Пригород г. Улан-Удэ
<i>Макроминеральные фазы</i>							
Арагонит	+	+	+			+	+
Кальцит				+	+		+
<i>Микроминеральные фазы</i>							
Барит					+		
Галенит (?)				+			
Галит							+
Гемиморфит					+		
Гипс							+
Кварц					+		
Монацит (?)							+
Стронцианит						+	+
Акантит (?)				+ (с Au)			
Самородные формы							+ (Cu, Ni, Zn) + (Ta)

### 6.3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД ПО ДАННЫМ f-РАДИОГРАФИИ

Как уже было сказано, одной из характерных особенностей накипи природных пресных вод ряда районов является аномально высокое содержание U (до 0,04 %), что выше минимально промышленных концентраций данного элемента (0,01 %).

Согласно литературным данным (Рихванов и др., 1986<sub>1</sub>, 1986<sub>2</sub>; Рихванов, 2002), среднее содержание U в эндогенных карбонатах составляет 1,2 мг/кг, и только в зонах с гидротермальными урановыми проявлениями концентрации U превышают 100 мг/кг (Рихванов и др., 1986<sub>1</sub>, 1986<sub>2</sub>). При этом изменяется не только концентрация, но и характер распределения урана в карбонатных минералах: по данным f-радиографии вместо равномерного (молекулярного) рассеяния наблюдается его концентрирование в виде собственных минералов.

В связи с аномальностью КОППВ Байкальского региона по U нам было чрезвычайно важно рассмотреть вопрос о формах его нахождения в данном объекте.

Одним из высокоточных методов определения уровня радионуклидов в объектах окружающей среды являются радиографические методы. Существует большое количество видов радиографических исследований (Флеров, Берзина, 1979). Особое место занимает метод осколочной радиографии (f-радиографии), которая позволяет с высокой чувствительностью и точностью определять количественное содержание делящихся радионуклидов, их пространственное распределение, а также формы нахождения в исследуемом объекте.

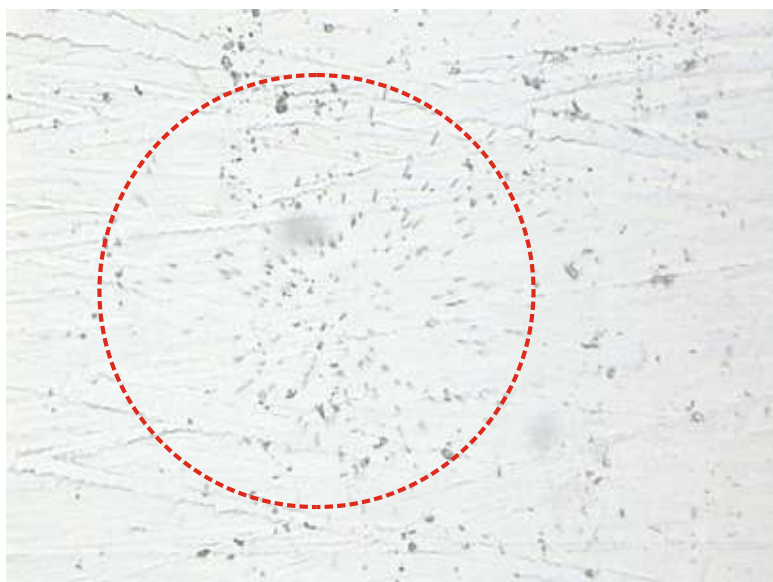
На первых этапах использования этот метод применялся для решения геологических задач (изучение содержания и характера распределения U и Th в минералах, рудах и горных породах) (Рихванов, 2002 и др.). В настоящее время метод f-радиографии находит свое применение в экологических исследованиях, прежде всего, для оценки радиоэкологической обстановки территории. При этом возможности применения осколочной радиографии не ограничиваются одним объектом: многочисленными исследованиями (Флеров, Берзина, 1979; Берзина, 1991; Рихванов и др., 2002; Рихванов и др., 2007; Арбузов и др., 2011; Язиков, 2003; Язиков, Таловская, 2013; Bersina et al., 1995; Boulyga et al., 1999; Vlasova et al., 2006; Minh et al., 2014; Al-Hamzawi et al., 2015 и др.) показано его применение при исследовании годовых колец деревьев, углей, торфа, почв, пылеаэрозолей, донных отложений, растений, крови человека.

Нами для изучения особенностей распределения и выявления форм нахождения U в КОППВ были подготовлены и изучены 4 пробы накипи с различным содержанием U (мг/кг): 1,8; 135,5; 305,2; 436.

Анализ литературы показывает, что при фоновых концентрациях U, распределение треков деления на детекторе характеризуется как равномерное. Такой же характер распределения треков выявлен нами при изучении слюды после травления образца накипи с содержанием U – 1,8 мг/кг (рисунок 6.9).



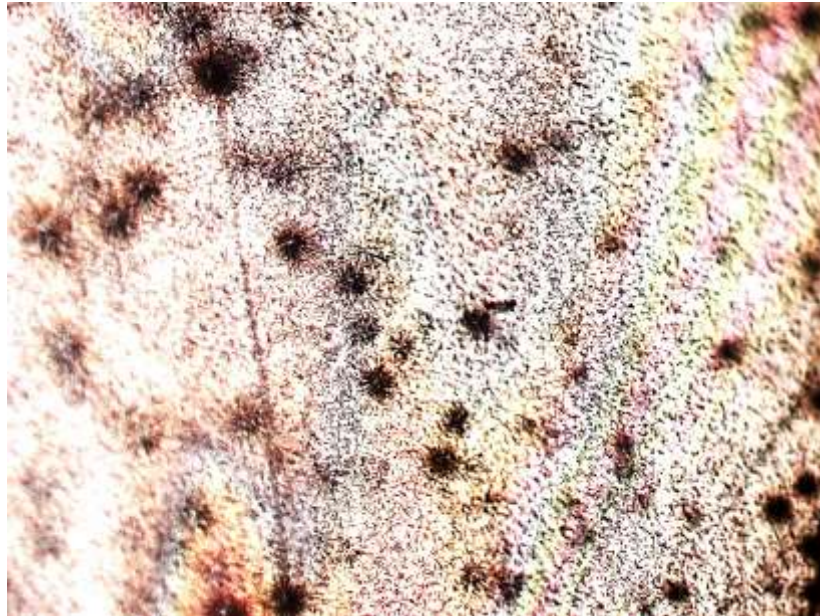
*Рисунок 6.9 – Равномерный характер распределения U в накипи природных пресных вод (содержание элемента – 1,8 мг/кг). Детектор – слюда. Увеличение – 120x*



*Рисунок 6.10 – Локальное скопление треков в накипи питьевых вод (содержание U – 135,5 мг/кг). Детектор – слюда. Увеличение – 120x*

При более высоких концентрациях ( $> 100$  мг/кг) уран, по данным осколочной радиографии, начинает концентрироваться и формировать собственные минеральные фазы с проявлением таковых в виде «звезд» (рисунок 6.10).

Выше представленные данные были получены при облучении потоком  $10^{12}$ - $10^{16}$  н·см<sup>2</sup>/с. Увеличение плотности потока нейтронов (до  $10^{18}$  н·см<sup>2</sup>/с) привело нас к неожиданным результатам. Согласно результатам осколочной радиографии, даже в пробах с нижекларковыми концентрациями U мы наблюдаем собственные минеральные фазы данного элемента, которые формируют так называемые «звезды» из треков осколков деления (рисунок 6.11). При этом фиксируется также увеличение плотности равномерно распределенного урана, аналогично показанному на рисунке 6.9, 6.10.



*Рисунок 6.11 – Локальные скопления треков в карбонатных отложениях природных пресных вод (содержание элемента – 1,8 мг/кг). Детектор – слюда. Увеличение – 100х*

*Таким образом, по результатам изучения карбонатных отложений природных пресных вод методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и осколочной радиографии можно сделать ряд выводов. Повышенные концентрации ряда химических элементов находят свое отражение в минеральном составе накипи природных пресных вод. Химические элементы образуют собственные минеральные фазы: карбонаты, силикаты, сульфаты, хлориды, фосфаты. U в накипи также находится в форме собственных минеральных фаз, причем данные фазы фиксируются даже при низких валовых концентрациях U.*

## **ГЛАВА 7. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД В ЗОНЕ РАЗГРУЗКИ ТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА (СКВАЖИНА Г-1, ТУНКИНСКАЯ ВПАДИНА)**

В процессе изучения природных аналогов КОППВ нами было обращено внимание на высокое содержание Ag и Au в пробах как травертинов, так и накипи питьевых вод в местности Вышка, расположенной в 5 км от с. Жемчуг (Соктоев и др., 2014<sub>1</sub>, 2015). Данный факт послужил предметом детального исследования по изучению индикаторной роли КОППВ для целей металлогенического прогнозирования (Соктоев и др., 2013; Соктоев и др., 2015), результаты которого представлены в данной главе.

Тункинская впадина является продолжением впадины озера Байкал и входит в БРЗ, крупнейшую на территории России и вторую по размерам на Земле. С позиций современной геодинамики этот район рассматривается как зона сопряжения рифтовых систем, отражающая существование плюма (Ярмолюк, Коваленко, 2003; Kuzmin et al., 2010; Зорин, Туруханов, 2005). К одним из признаков проявления современных рифтогенных процессов можно отнести присутствие более 600 минеральных источников различных по химическому составу, температуре и бальнеологическим свойствам (Гидрогеология Прибайкалья, 1968; Ломоносов и др., 1977 и др.). Закономерности их распространения определяются комплексом геологических, гидрогеологических, геохимических и геотермических условий их формирования.

Нередко на местах разгрузки источников наблюдается интенсивное минералообразование с формированием специфических типов горных пород, известных под названием гейзеритов и травертинов (Плюснин и др., 2000), иногда занимающих значительные площади (рисунок 7.1), как например в Аршанской системе источников в Тункинской котловине.

Современное гидротермальное минералообразование на континентах в какой-то мере аналогично современным рудообразующим системам, функционирующим на дне Мирового океана (Басков, Суриков, 1975; Бортников, Викентьев, 2005) и изучение их минерального и геохимического состава позволит получить новые данные для понимания этих процессов.

Интерес к изучению продуктов современного гидротермального рудообразования обусловлен их информативностью для датирования периодов активизации тектономагматических процессов (Дислер, 1971), установления палеосейсмических событий, не определяемых другими методами (Дислер, Автандилова, 1991; Zilberman et al., 2000), реконструкции хронологии палеоклиматических событий (Poage et al., 2000). Такая позиция обуславливает интерес не только с точки зрения геологии, но и геохимии,

микробиологии, что выражается в активном изучении процессов перераспределения и концентрирования химических элементов микроорганизмами в составе этих гидротермалитов (Lazareva et al., 2009; Геохимическая деятельность ..., 2011; Лазарева и др., 2010).

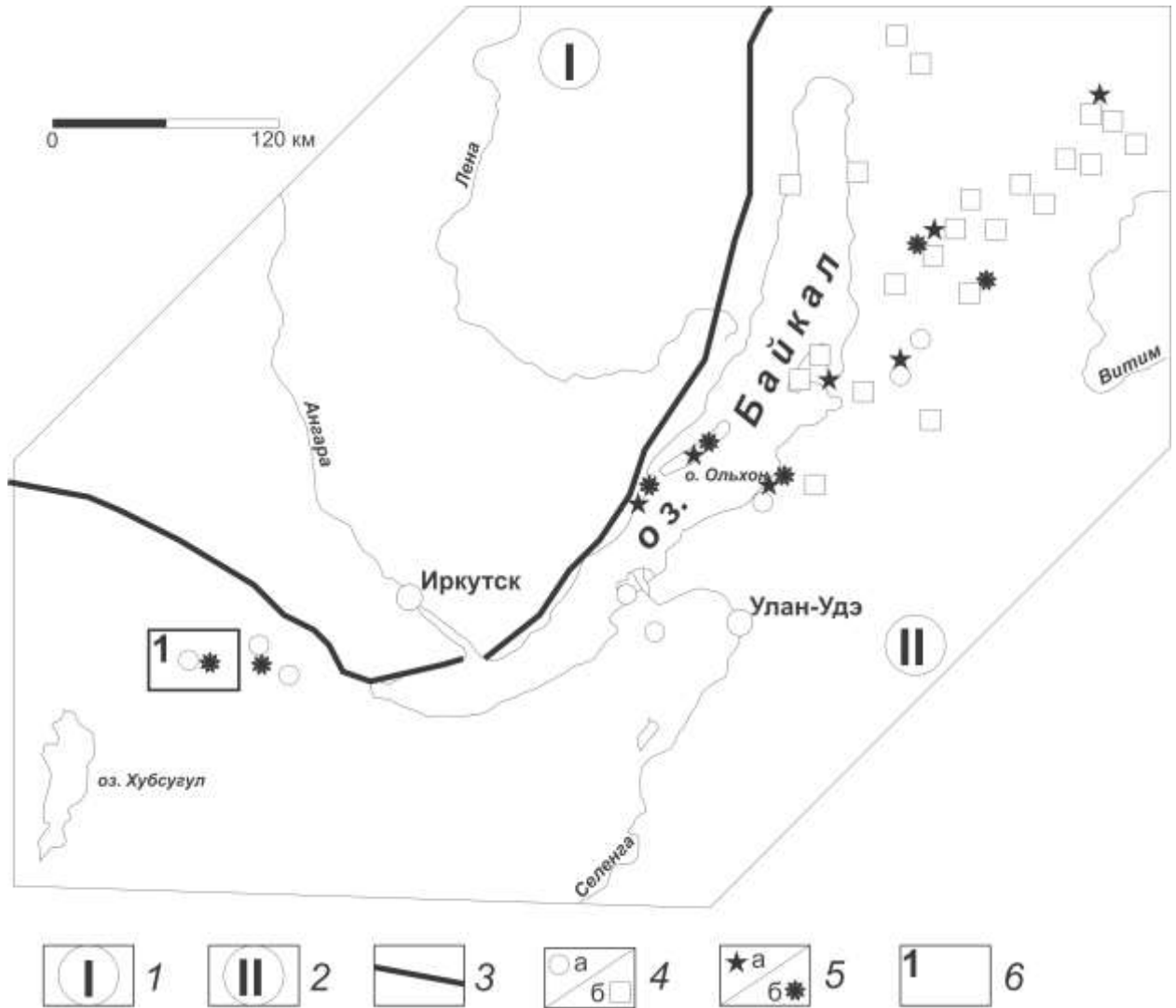


Рисунок 7.1 – Современные гидротермальные проявления и минералообразование в Байкальской рифтовой зоне (по Склярву и др., 2007 с изменениями автора)

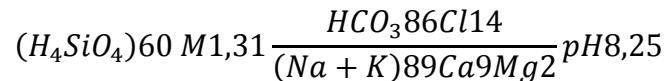
1 – Сибирский кратон; 2 – Саяно-Байкальская складчатая область; 3 – граница кратона и складчатой области; 4 – источники (а) и скважины (б) с температурой воды выше 42°C (по Писарскому, 1987); 5 – гейзериты (а) и травертины (б); 6 – район исследования

Район исследования входит в состав Байкальской гидрогеологической складчатой области. Водоносные комплексы и формации Тункинского бассейна представлены широким возрастным диапазоном (Лехатинов, Лехатинова, 2008). Согласно работе (Гидрогеология Прибайкалья, 1968), в осадочных отложениях преобладают порово-

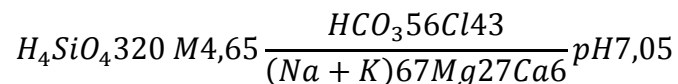
пластовые, трещинно-пластовые, пластово-трещинные напорные, в том числе термальные минеральные воды. В метаморфических и магматических породах более широко распространены трещинные, трещинно-карстовые и трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений. Впадина отличается наличием значительного количества источников минеральных и пресных вод (только зарегистрированных – более 22 водопунктов).

Местность Вышка известна как курорт, функционирующий на базе двух самоизливающихся источников: Р-1 и Г-1.

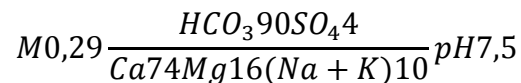
Скважина Р-1 была пробурена в 1954 г. в поисковых целях месторождения нефти и газа. Глубина скважина 1026 м, минеральные воды поступают с глубины 840 м. Вода является слабоминерализованной (1,2 г/дм<sup>3</sup>) метановой, гидрокарбонатно-натриевой. Температура воды 38 °С. Химический состав подземных вод, отобранных из скважины Р-1 в 2011 г., отражен в формуле (Лехатинов, Оргильянов, 2012):



Скважина Г-1 была пробурена в 1987 г. в 150 м севернее скважины Р-1 на глубину 1093 м. Вода является углекислой, хлоридно-гидрокарбонатной магниевой-натриевой с минерализацией 4,2 г/дм<sup>3</sup>. Температура воды на выходе 55 °С. Формула химического состава воды имеет вид (Лехатинов, Оргильянов, 2012):



Для питьевого водоснабжения используется, главным образом, вода первого от поверхности водоносного горизонта, вскрываемого колодцами и скважинами на глубине 4-8 м. Формула химического состава пресных холодных вод выражается формулой (Лехатинов, Оргильянов, 2012):



Для изучения процесса гидротермального минералообразования из этих двух источников бóльший интерес представляет углекислый источник Г-1, поскольку на выходе скважины Р-1 отсутствуют признаки минералообразования. Напротив, на выходе скважины Г-1 отмечается интенсивное минералообразование с формированием натечных образований высотой 0,5-0,7 м (рисунок 7.2). Солевые образования накапливаются и периодически удаляются. Ежегодная масса прироста данных солевых образований ориентировочно может быть оценена в 30-50 кг и за 27 лет своего функционирования образовавшаяся масса может составлять несколько тонн.





*Рисунок 7.2 – Общий вид выхода термальных вод на скважине Г-1. Ярко выражен конус карбонатных новообразований – травертинов.*

Образующиеся минеральные образования имеют богатую палитру цветов: от белесо-серой до черной, оранжевой, зеленой, буро-красной, и весьма напоминают по своей цветовой характеристике травертиновые образования в источнике Виши (Франция).

Образующиеся породы макроскопически весьма неоднородны по своим текстурным особенностям. Среди них отмечаются рыхлые землистые и весьма плотные разновидности, большинство из них имеют кавернозную текстуру с четко выраженным ритмично сложенным строением, иногда со ствольными ветвистыми частями. По своему характеру они весьма напоминают строматолиты (Анисимов, 2013). Мощность отдельных пропластков колеблется от долей мм до сантиметров, образующих отдельные ритмы. Поэтому их опробование производилось по отдельным прослоям и участкам с различных сторон образующегося натечного конуса (рисунок 7.3).

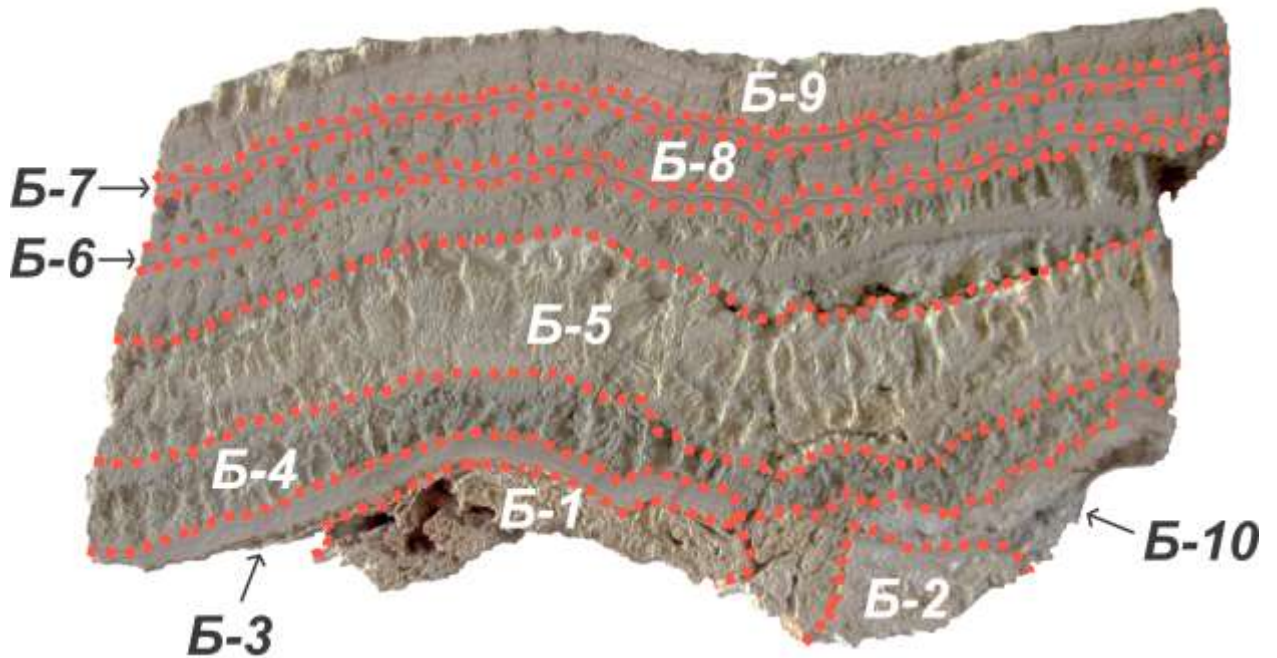


Рисунок 7.3 – Ритмично-слоистое строение травертиновых образований. Скважина Г-1.  
Натуральная величина.

Примечание: показаны места отбора проб для аналитических исследований

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что преобладающими компонентами в составе травертинов являются Ca (до 27,8 %), Fe (до 2,5 %), Na (до 0,5 %), Sr (до 0,12 %). По данным ICP-MS, эти же пробы характеризуются высокими содержаниями Mg (до 11 %), Al (до 0,2 %), P (до 0,1 %), K (до 0,1 %), Mn (до 0,1 %). Содержание всех других изученных элементов находится на уровне от десятков мг/кг до сотых мг/кг, то есть данные породы не обладают какими-либо яркими геохимическими особенностями. Но при детальном более тонком исследовании в выборочных точках и тонких прослоях в них выявляются аномально высокие содержания Ag (до 174,1 мг/кг), Au (до 8,73 мг/кг), Zn (до 0,2 %), наличие которых подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями. При этом комплекс этих же элементов и образуемых ими минералов отмечаются в карбонатных отложениях природных пресных вод (таблица 7.1), что будет обсуждаться далее.

Распределение в породе главных элементов (Ca, Mg, Si, Fe, C, O), образующих матричные минералы, крайне неоднородно, о чем можно судить по изученному профилю через микрослоистость данных образований (рисунок 7.4).

Судя по химическому составу минералов матрицы, в породе наблюдается чередование микропрослоев минералов от существенно магниевых-кремниевых с железом, с содержанием Mg – 18,9 %, Si – 20 %, Fe – 1-9 %, и присутствием Ca, Na на уровне 0,1-0,9

%, до карбонатных с переменным количеством Fe и Mg и железистых (Fe – до 27-36 %). Редко отмечаются существенно кремниевые образования.

*Таблица 7.1 – Элементный состав минеральных образований, микробиальных сообществ (матов) у устья скважины Г-1, карбонатных отложений природных пресных вод (гостиница «Красная поляна», м. Вышка) по данным ИНАА*

Элемент, мг/кг	Травертин	Карбонатные отложения природных пресных вод	Микробиальные сообщества (маты)
Na	90	300	4900
Ca	123000	278700	45800
Sc	0.28	0.05	9
Cr	1.37	<0.4	64.66
Fe	1800	8100	24900
Co	11.96	2.45	14.15
Zn	1824	219.8	90.2
As	1.47	0.3	2.99
Br	3.44	2.35	9.88
Rb	<0.4	0.4	31.2
Sr	1220	703	178
Ag	<b>174.1</b>	<b>56.67</b>	<0.2
Sb	0.371	0.044	0.156
Cs	<0.008	0.008	2.61
Ba	89	456	374
La	1.83	0.52	21.16
Ce	2.2	0.12	41.59
Sm	0.246	0.04	3.74
Eu	<0.005	0.005	0.9771
Tb	<0.008	0.009	0.365
Yb	0.148	0.009	2.215
Lu	0.091	0.073	0.31
Hf	0.139	0.01	1.454
Ta	<0.01	0.01	0.351
Au	<b>8.73</b>	<b>7.438</b>	0.022
Th	0.195	0.01	3.084
U	3.7	0.62	4.42

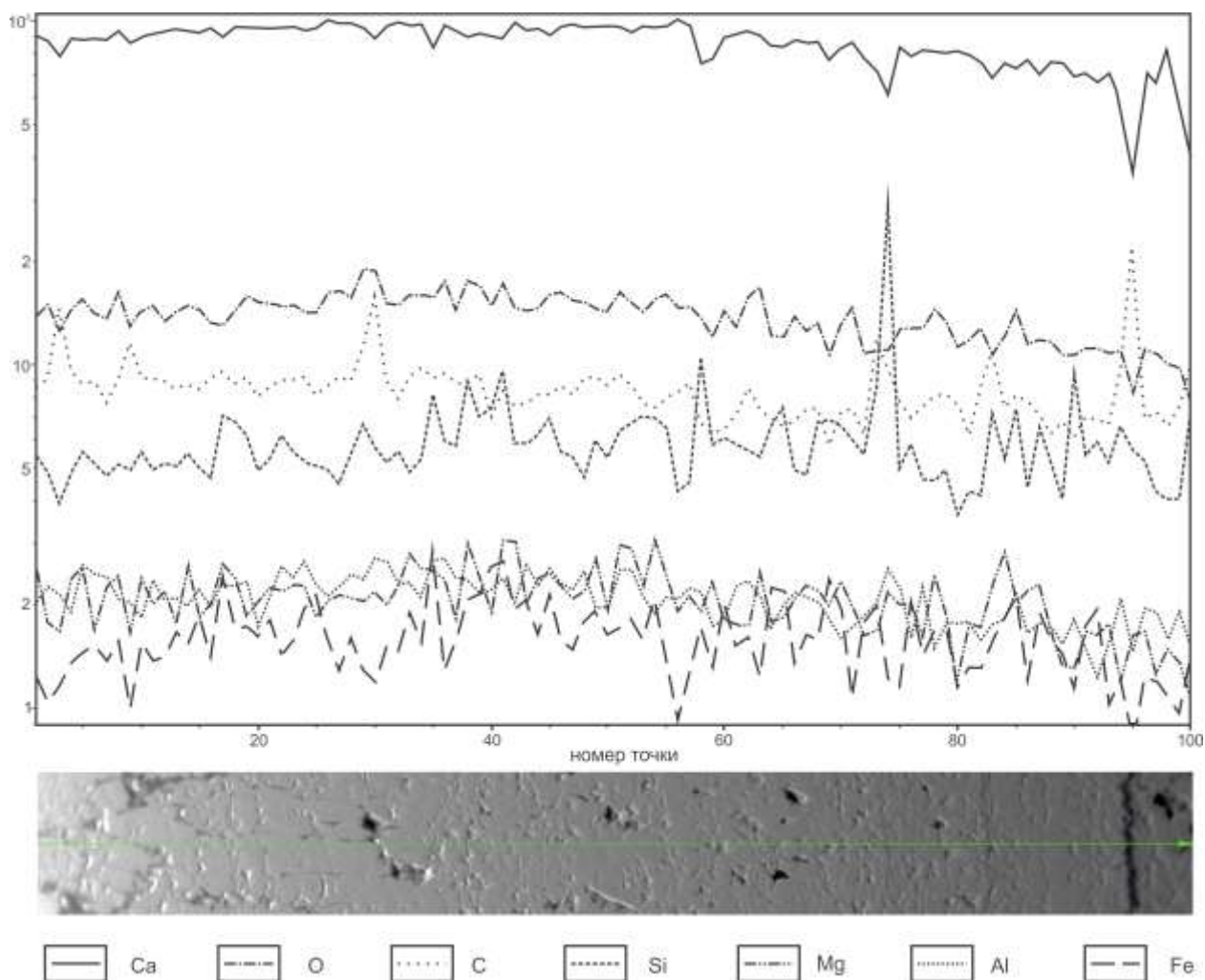


Рисунок 7.4 – Профиль распределения Ca, O, C, Si, Mg, Al, Fe через микрослоистость в травертине по данным сканирующей электронной микроскопии

Такая крайняя неоднородность в распределении химических элементов находит отражение при исследовании минерального состава данных пород методами оптической микроскопии, СЭМ, рентгенофазового анализа.

По данным рентгеновской дифрактометрии для 10 групп слоев (рисунок 7.3, таблица 7.2) видно, что основной минеральной фазой является арагонит, количество которого колеблется от 86,9 до 93,5 %, кальцит, на долю которого приходится от 1,1 до 7,2 %, кварц (1,2-2 %), а также тальк (1,1-1,4 %). Во всех изученных образцах, в нерастворимом остатке после обработки HCl обнаруживается присутствие гетита (около 1 %), стромейерита (около 1 %) и йодаргирита (около 1 %). В отдельных локальных пробах в составе матрицы преобладает магниезиальный кальцит (до 97,7 %), с фазой арагонита (1,7 %) и рутила (0,6 %).

Таблица 7.2 – Минералогический состав травертинов источника Г-1, % по данным рентгеновской дифрактометрии

Минерал	Б-1	Б-2	Б-3	Б-4	Б-5	Б-6	Б-7	Б-8	Б-9	Б-10
Арагонит	93.5	93.2	86.9	88.8	92.8	92.8	93.2	93.2	93.0	92.2
Кварц	1.2	1.4	1.6	1.5	1.6	1.4	1.4	1.4	1.3	2.0
Кальцит	1.1	1.3	7.2	5.6	1.2	1.6	1.3	1.1	1.3	1.5
Тальк	1.2	1.1	1.3	1.1	1.4	1.2	1.1	1.3	1.4	1.3
Гётит	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Стромейерит	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Йодаргирит	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Сумма, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100,0

Примечание: Б-1 ... Б-10 – см. рисунок 7.3

В процессе детального электронно-микроскопического анализа в данной породе обнаружено более 30 микроминеральных фаз самого различного состава (таблица 7.3).

Таблица 7.3 – Химический состав микроминеральных форм в травертинах по данным сканирующей электронной микроскопии

Элемент	Примечание
Ag	содержание Ag – 71.5 %, размер ~20 мкм
	содержание Ag – 39.1 %, размер ~1 мкм, элемент-спутник: S (3.1 %) (акантит?)
As	содержание As – 14.3 %, размер ~2 мкм, элементы-спутники: Fe (11.2 %), S (5.0 %)
Au	содержание Au – 22 %, размер ~9 мкм, элементы-спутники: Cu (14 %), Ag (2.3 %)
	содержание Au – 28,3 %, размер ~2-3 мкм, элементы-спутники: Ag (17.3 %), S (1.1 %)
Ba	содержание Ba – 19.7-24 %, размер ~5-10 мкм, элемент-спутник: S (4.1-4.9 %)
Cu	содержание Cu – 39.7 %, размер ~4x2 мкм, элементы-спутники: Sn (8.4 %), Co (3.4 %)
	содержание Cu – 8.8 %, размер ~1 мкм, элементы-спутники: Fe (7,5 %), S (6.1 %) (халькопирит?)

	содержание Cu – 22.3 %, размер ~1-2 мкм, элементы-спутники: Ni (5,5 %), S (1.1 %)
	содержание Cu – 29.1 %, размер ~1 мкм, элементы-спутники: Zn (19.3 %), Ni (5.4 %)
Fe	содержание Fe – 49 %, размер ~5 мкм (оксид железа?)
	содержание Fe – 16.5 %, размер ~0.5-2 мкм, образует глобулы, элемент-спутник: S (13.3 %)
La	размер ~5 мкм, элементы-спутники: Ce, F, Ca, Sr
Na	содержание Na – 22.9 %, друзовидные сростки кристаллов, элемент-спутник: Cl (44 %) (галит?)
Ni	сферулы, расположенные вдоль микрослоистости, размер ~1-2 мкм, элемент-спутник: Cr
Pb	содержание Pb – 34.3 %, размер ~2 мкм, элемент-спутник: S (4.5 %) (галенит?)
	содержание Pb – 15.8 %, размер ~2 мкм, элемент-спутник: Ba (4.4 %), S (2.5 %) (Ba-содержащий галенит?)
Sb	содержание Sb – 23-28.4 %, размер ~2 мкм, элемент-спутник: S (10.2 %) (антимонит?)
	содержание Sb – 7.3 %, размер ~3x1.5 мкм, элементы-спутники: S (3.8 %), Fe (2.1 %)
Sn	содержание Sn – 16 %, размер ~2x1 мкм, элемент-спутник: Fe (1.8 %)
	содержание Sn – 35 %, размер ~2x1 мкм
W	содержание W – 9.8 %, размер ~0.5 мкм
Zn	содержание Zn – 32.7 %, размер ~2 мкм, элементы-спутники: Si (3.2 %), Fe (1.2 %), Al (0.7 %)
Zr	содержание Zr – 39.5 %, размер ~20 мкм, элементы-спутники: Hf (8.6 %), Si (10.9 %) (циркон?)

Нами отмечены фазы Ag, но не в виде тех фаз, которые диагностированы рентгеновской дифрактометрией (стромейерит и йодаргирит), а, вероятно, в виде микровключений акантита (рисунок 7.5), золотосодержащего акантита (рисунок 7.6), золото-медь-серебряного соединения, но без серы (рисунок 7.7) и других соединений.

Нами не выявлено присутствие йодсодержащих фаз, но в ряде образцов установлено присутствие микрофаз NaCl (рисунок 7.8).



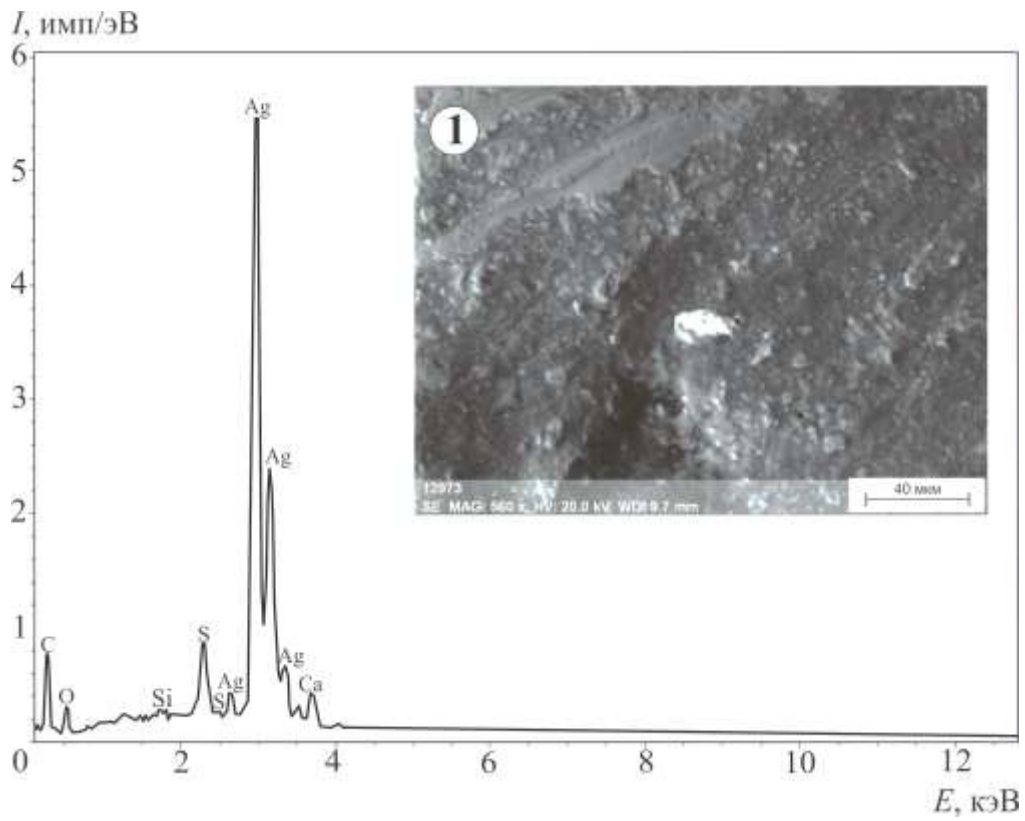


Рисунок 7.5 – Акантит(?) в травертине и его энергодисперсионный спектр

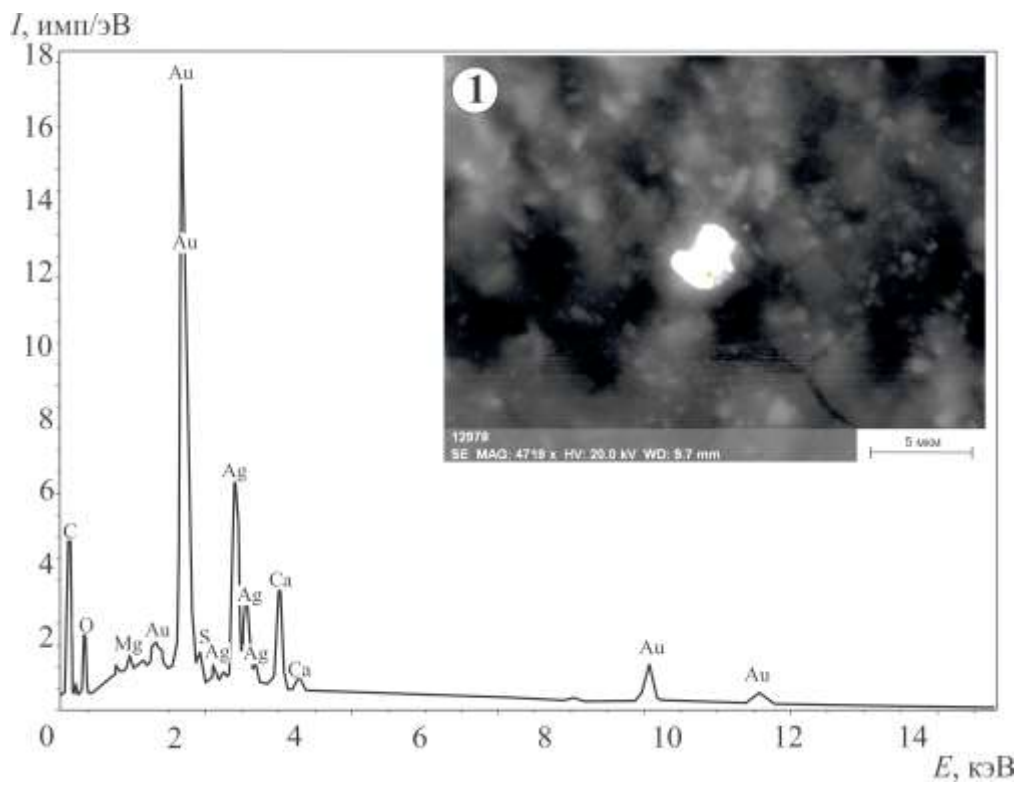


Рисунок 7.6 – Золотосодержащий акантит (?) в травертине и его энергодисперсионный спектр

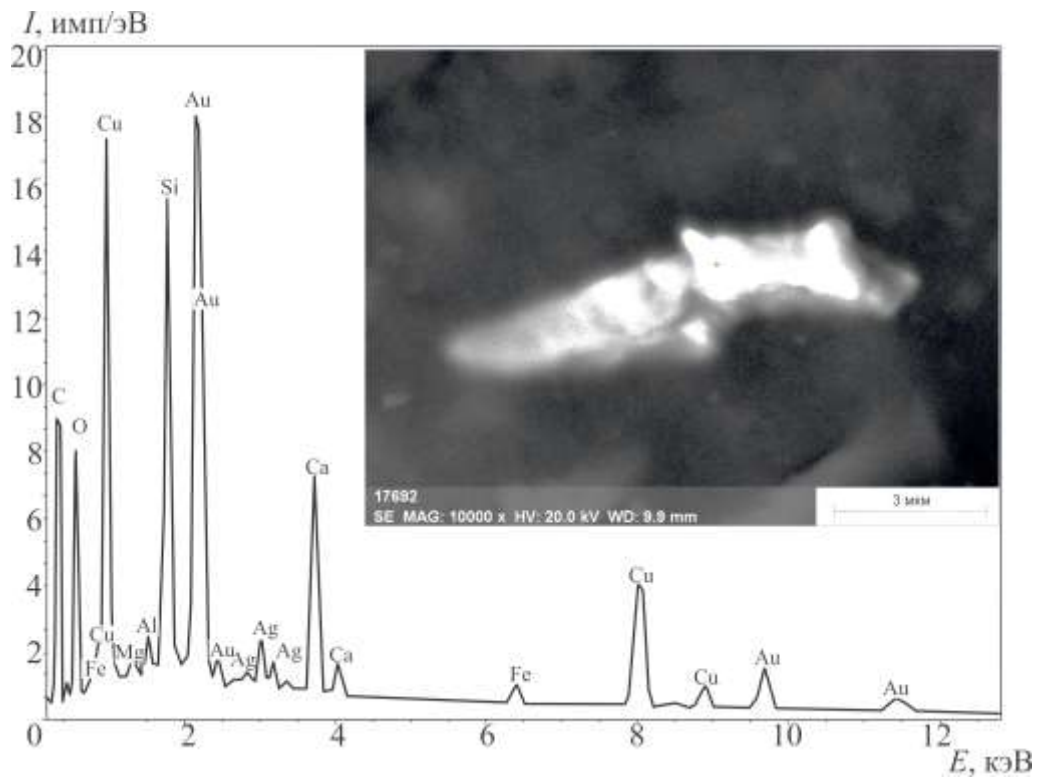


Рисунок 7.7 – Соединение  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$  в состава травертина и его энергодисперсионный спектр

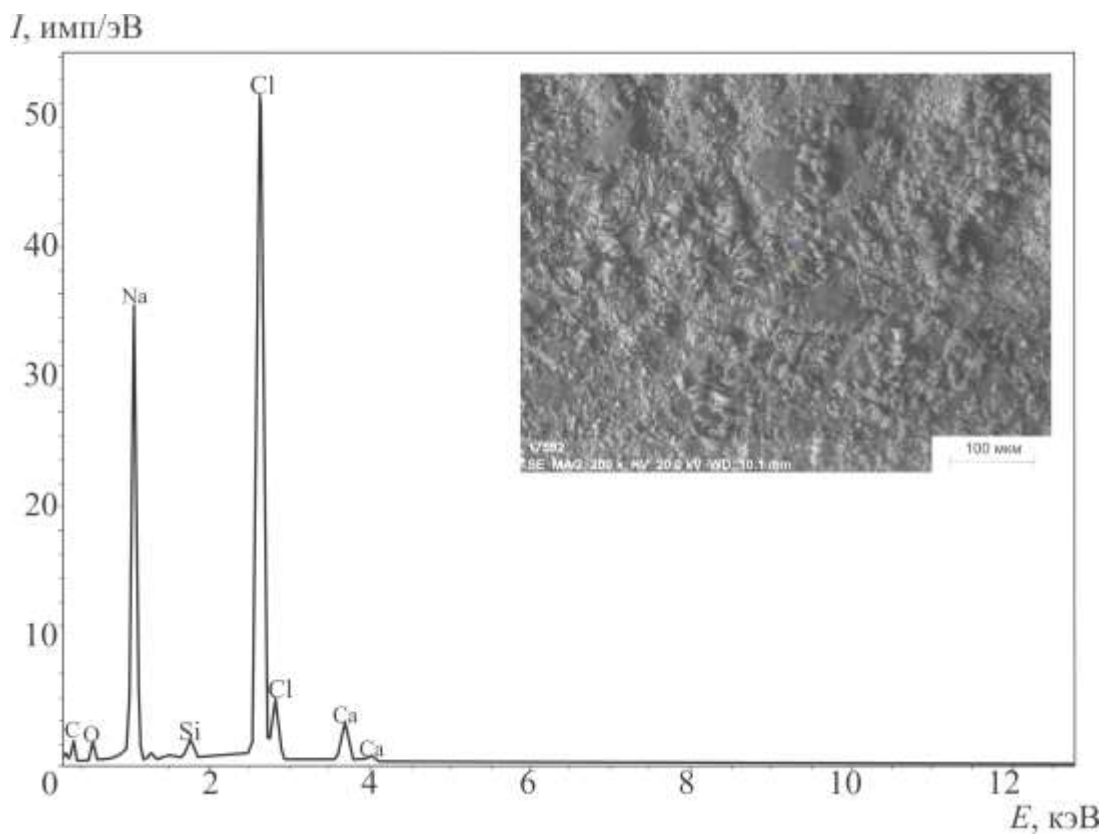


Рисунок 7.8 – Галит в составе травертина и его энергодисперсионный спектр



Кроме Ag-Au-содержащих фаз в породах установлено присутствие пирита, образующих глобулы в карбонатной матрице (рисунок 7.9), фаз по составу соответствующих галениту, арсенопириту, антимониту, бариту, иногда содержащему Pb.

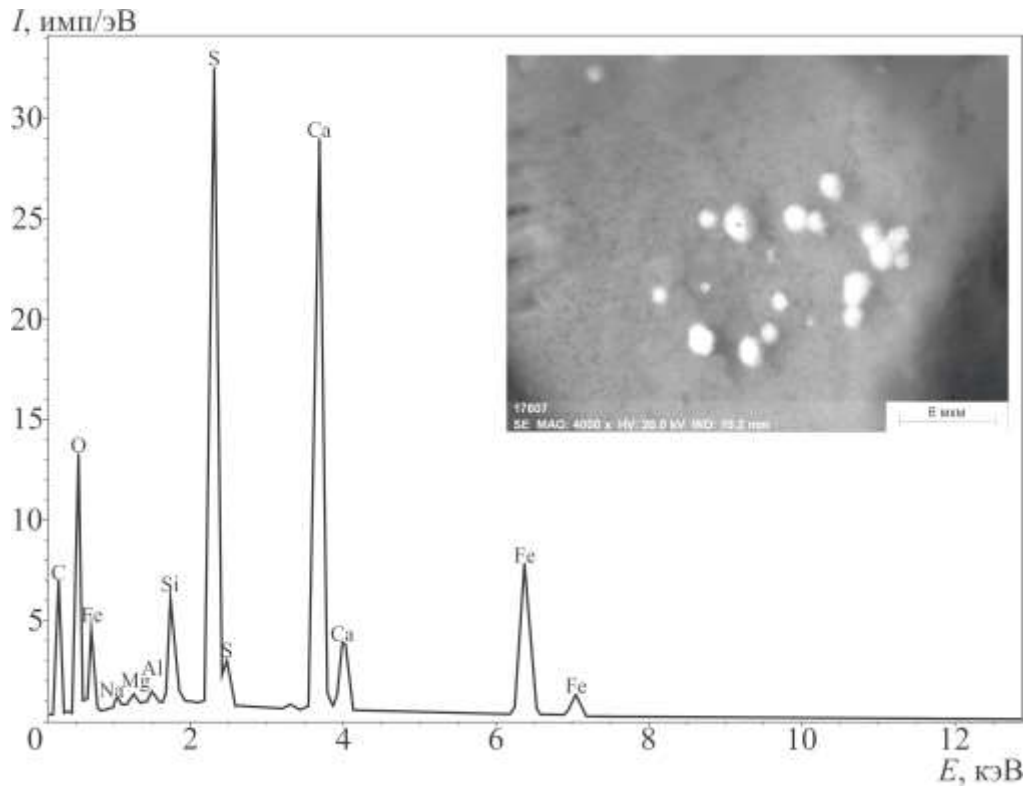
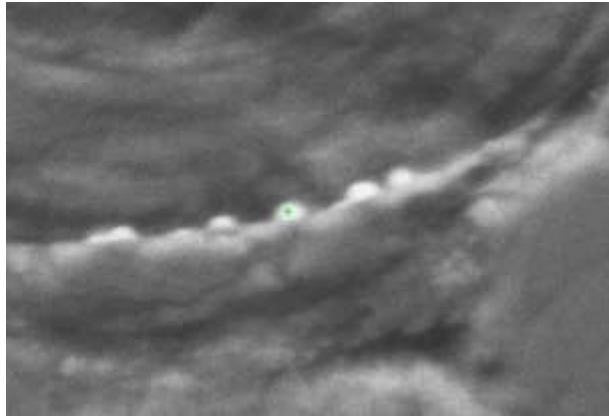


Рисунок 7.9 – Глобулы пирита в составе травертина и его энергодисперсионный спектр

В породе достаточно часто встречаются экзотические безсульфидные минеральные фазы, содержащие Sn, Zn, а также комплексные интерметаллические соединения типа Cu-Sn-Co, Cu-Zn-Ni, Cu-Ni, а также Cr-Ni. Последний образует сферулы, расположенные вдоль микрослоистости (рисунок 7.10). Обращает на себя внимание, что такие соединения наблюдаются в тех участках породы, где в составе карбонатной матрицы присутствует Sr (до 1,1 %).

В единичных случаях фиксируются микроминералы, по составу соответствующие циркону (Zr – 39,5 %, Hf – 2 %, Si – 11 %), а также La-Ce карбонаты.

Такое накопление химических элементов может быть связано с деятельностью микроорганизмов в микробиальных матах, изучение которых активно ведется в настоящее время (Геохимическая деятельность ..., 2011; Dupraz et al., 2009; Ferris et al., 1994). Ряд отечественных и зарубежных исследователей указывает на значимую роль таких сообществ в концентрировании химических элементов (Douglas, Douglas, 2001; Landrum et al., 2009; Lazareva et al., 2011; Censi et al., 2015).



*Рисунок 7.10 – Микросферулы Cr-Ni состава, расположенные вдоль микрослоистости  
(содержание Cr – 13 %, Ni – 45 %)*

Концентрирующая роль микробных сообществ в данной гидротермальной системе достаточно четко прослеживается для таких элементов как Na, Sc, Cr, Fe, Co, As, Br, Rb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Ta, Th, U (таблица 7.1).

Столь сложный и постоянно меняющийся минеральный состав матрицы и микроминеральных фаз позволяет говорить о работе чрезвычайно неравновесной гидротермальной системы с постоянно изменяющимися параметрами ее химического состава. Наблюдения за температурой источника говорят о ее стабильности в пределах точности измерения (Лехатинов, Оргильянов, 2012).

Яркой геохимической особенностью данной гидротермальной системы является ее повышенная радиоактивность. На поверхности травертинов мощность экспозиционной дозы гамма-излучения составляет в среднем 0,46 мкЗ/час. Для такого типа пород это достаточно высокий показатель радиоактивности. Измерение содержания естественных радиоактивных элементов гамма-спектрометрическим методом непосредственно на поверхности конуса показало, что содержание U (по Ra) составляет 3-7 (среднее 4,3) мг/кг, Th – 24-92 (среднее - 66) мг/кг, а K – 0,2-1,5 %.

Определение урана и тория другими независимыми методами (прямое определение методами ИНАА, ICP-MS) показало, что реальное содержание этих элементов много ниже и составляет для U – 0,08 мг/кг, Th – 0,04 мг/кг. Это однозначно свидетельствует о том, что в образующихся травертинах нарушено радиоактивное равновесие в сторону Ra и продуктов его распада, но более всего в сторону продуктов распада Th. Об этом свидетельствует и спектр гамма-излучающих компонентов, полученный на приборе «Санбегга», на котором достаточно четко просматриваются дочерние радионуклиды – продукты распада  $^{232}\text{Th}$ , реже  $^{238}\text{U}$  (рисунок 7.11).

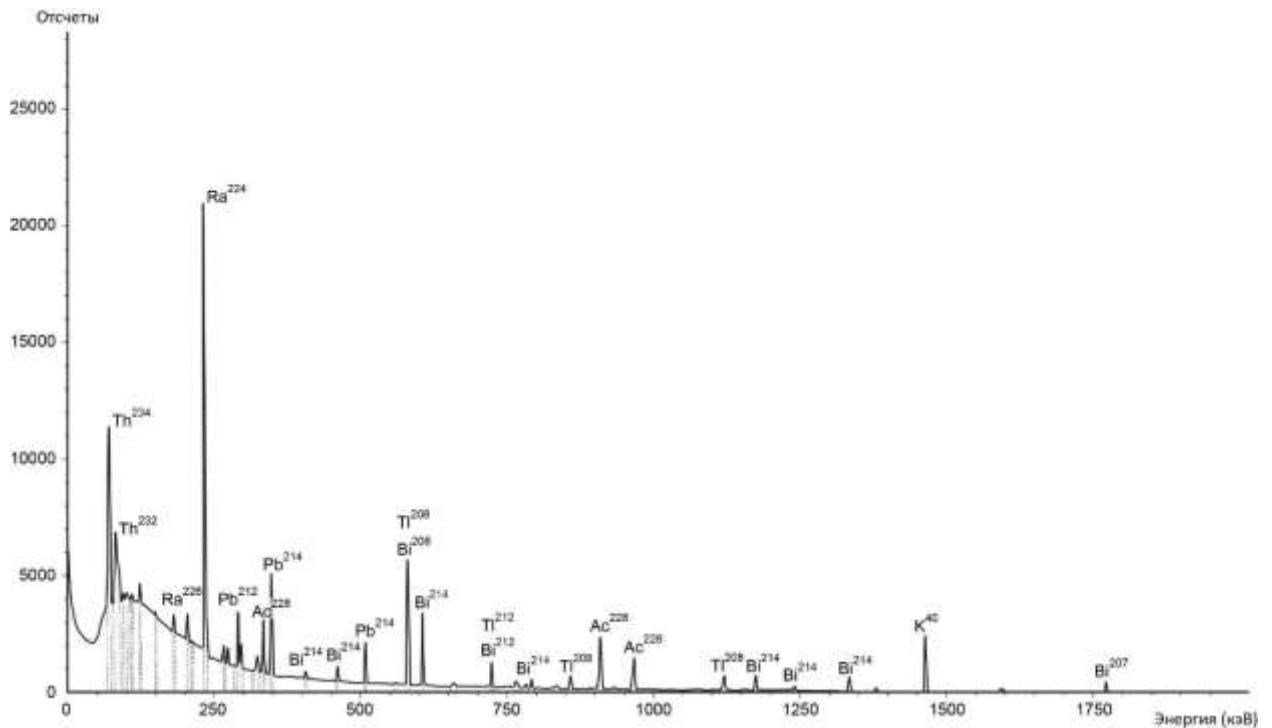


Рисунок 7.11 – Спектрограмма гамма-излучающих компонентов в образце травертина

Небезынтересно отметить, что подобный радиогеохимический феномен был обнаружен при исследовании «черных курильщиков» на хребте Хуан-де-Фука (Grasty et al., 1988). Полученный ими гамма-спектр имеет аналогичный характер, как для изученных образований у скважины Г-1.

Особенностью изученной гидротермальной системы, по-видимому, является ее гидравлическая связь с водами террасового комплекса, из которого идет водоснабжение гостиничных комплексов («Красная поляна» и др.).

Об этом, прежде всего, свидетельствует удивительно разнообразный микроминеральный состав КОППВ, формирующихся на стенках посуды для кипячения. В их составе уверенно выявлены такие микроминеральные фазы как: Ag (49 %) – Fe (0,8 %) – S (3,9 %), находящихся в матрице из кальцита (рисунок 7.12), Au (10-13 %) – Ag (4,6-17,7 %) – Fe (0,6-1,6 %) – S (0,9-3,5 %) (рисунок 7.13).

Необходимо отметить существенную разницу в макроминеральном составе травертинов и накипи природных пресных вод: в первом случае материал практически всегда сложен арагонитом, КОППВ, наоборот, состоит из кальцита.

И это при всем притом, что химический состав этих питьевых вод (рисунок 7.14) по сравнению с водой из источника Г-1 содержит значительно меньшие концентрации изученных компонентов, в том числе Ag, Au. Исключением из этого являются Ga, Sb, Mo, La, Ce, Nd, U.

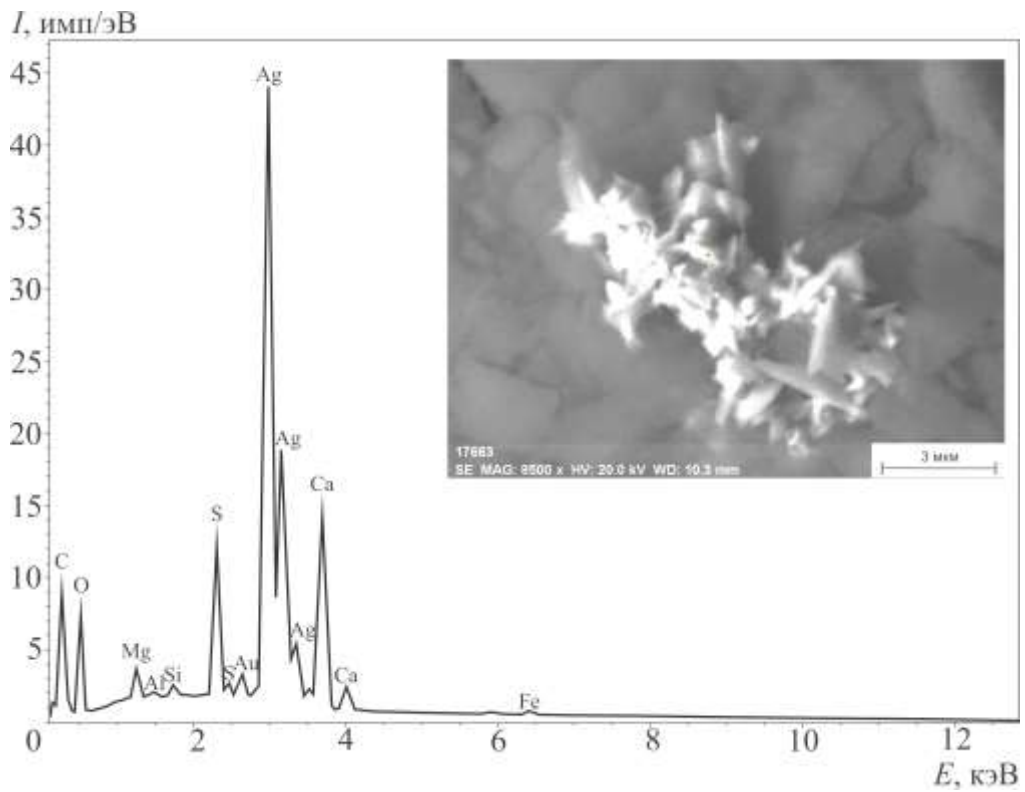


Рисунок 7.12 – Акантит(?) в накипи и его энергодисперсионный спектр (с. Жемчуг, Республика Бурятия)

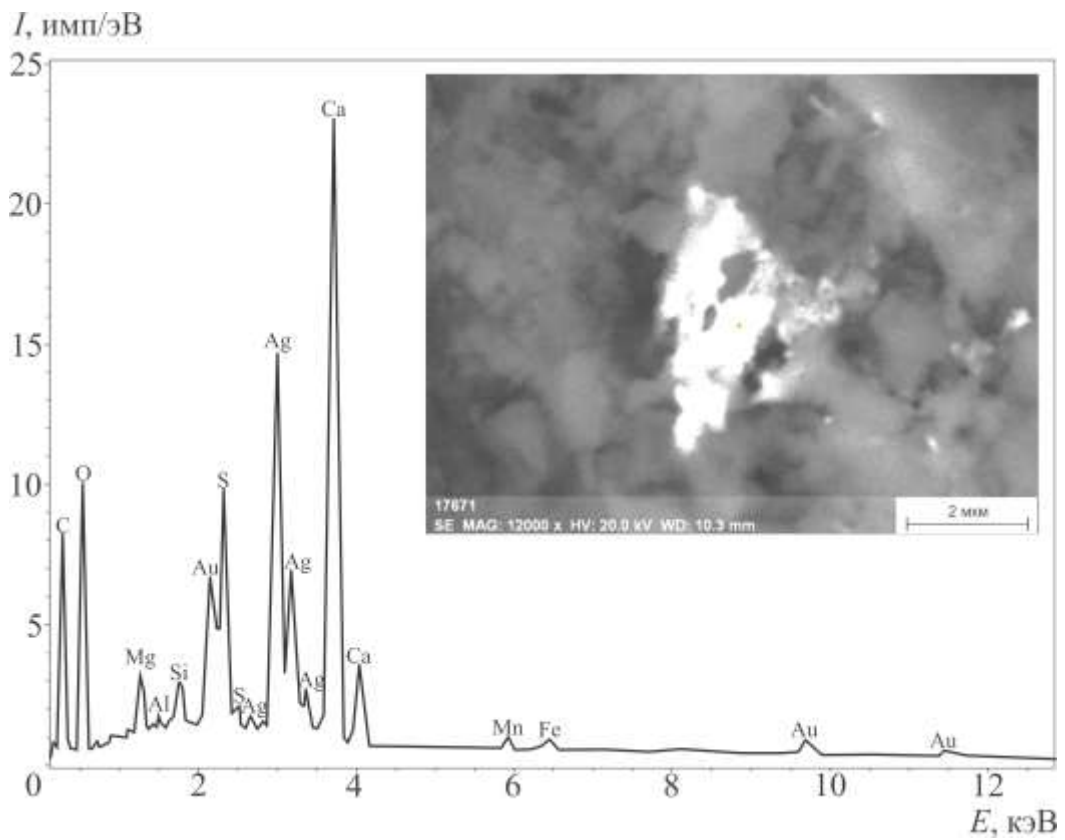


Рисунок 7.13 – Акантит (?) с золотом в накипи и его энергодисперсионный спектр (с. Жемчуг, Республика Бурятия)

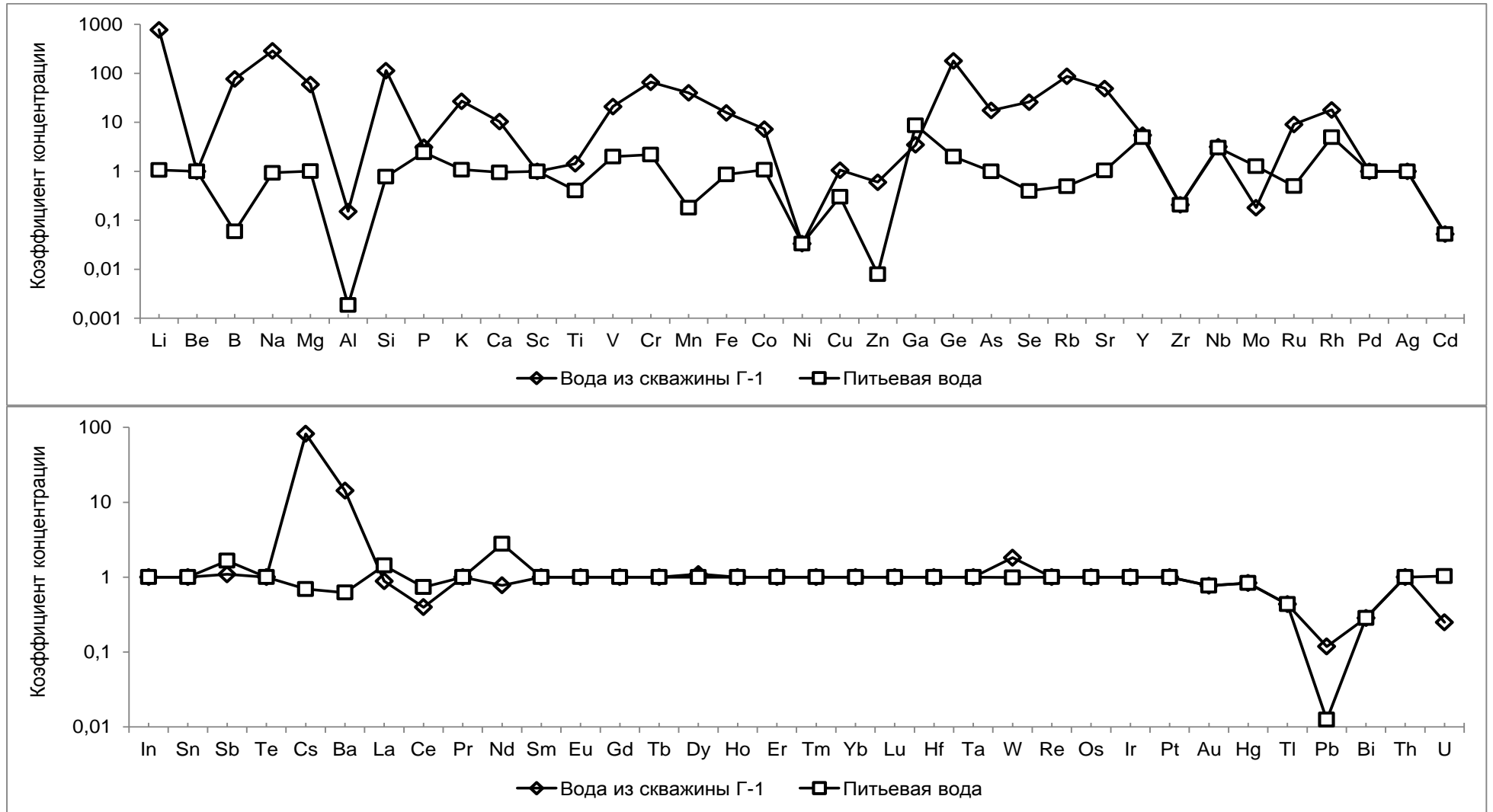


Рисунок 7.14 – Нормированный спектр элементного состава термальной воды из скважины Г-1 и питьевой воды (нормирование выполнено по элементному составу воды оз. Байкал)

При этом, накипь с аномальным концентрированием Ag и Au установлена только вблизи скважины Г-1 (в радиусе 300-500 м от нее), тогда как на удалении 3-5 км, карбонатные отложения не имеют аномальных концентраций указанных элементов. Следует отметить, что аномальность карбонатных образований (накипи) в гостиничном комплексе «Красная поляна» подтверждена при двухкратном отборе в 2012 (Б.Р. Соктоев) и 2013 годах (Л.П. Рихванов).

Видимо, столь необычная специфика КОППВ обусловлена разгрузкой углекислых вод в рыхлые отложения и их последующим разбавлением пресными подземными водами зоны интенсивного водообмена, которые используются для питьевого водоснабжения. На это явление в свое время обращали внимание гидрогеохимики, изучавшие данный район (Ломоносов, 1974; Павлов и др., 1995 и др.).

При этом формирование минеральных фаз благородных металлов происходит из вод, не характеризующихся повышенными содержаниями Ag, Au. Это еще раз подтверждает, что формирование рудных концентраций не всегда происходит из обогащенных теми или иными компонентами вод. На это обращали внимание исследователи современных гидротермальных систем (Басков, Суриков, 1975 и др.).

На наш взгляд в этом случае наиболее ярко проявляется металлогеническая индикаторная роль КОППВ, тогда как гидрогеохимические показатели воды об этом не свидетельствуют.

*Таким образом, можно констатировать, что в пределах Тункинской впадины БРЗ функционирует весьма специфическая по своим геохимическим особенностям неравновесная гидротермальная система, из которой формируются преимущественно карбонатные образования, содержащие в отдельных случаях большое количество микроминералов Ag, Au, Pb, Cu, Sb и других химических элементов. Данная гидротермальная система имеет, по-видимому, гидравлическую связь с зонами вод террасового комплекса, поскольку в накипи природных пресных вод нами выявлены микроминеральные фазы практически тех же химических элементов (Ag, Au).*

*Это значит, что в данном случае накипь отражает минералого-геохимические особенности функционирующей гидротермальной системы, о чем свидетельствует образование микроминеральных фаз одних и тех же химических элементов как в травертинах, так и в карбонатных отложениях природных пресных вод. Все это свидетельствует о том, что накипь природных пресных вод может быть специфическим индикатором геологических и металлогенических обстановок.*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что воды, используемые для питьевого водоснабжения на территории Байкальского региона, являются по химическому составу гидрокарбонатными кальциевыми или магниевыми-кальциевыми. Преобладающая роль карбонатной составляющей воды (72 %) способствует формированию в процессе кипячения главных минералов накипи – кальцита и арагонита. Установлена значимая положительная корреляционная связь кальцита с содержанием Fe, Cr, Co, арагонита – со Sr.

2. Карбонатные отложения (накипь) природных пресных вод практически полностью наследуют элементный состав воды, из которой они формируются. Данные экспериментальных исследований показывают, что кипячение воды не является способом снижения концентрации химических элементов. В ряде случаев происходит увеличение содержания некоторых химических элементов (Li, Na, Si, K, Cr, Cs, W, P, Co, Ga, Rb, Mo, Sn, Sb, U), что представляет потенциальную экологическую опасность для человека.

3. Геохимическая специализация карбонатных отложений природных питьевых вод на территории Байкальского региона проявляется в повышенных концентрациях Zn, Ca, Sr, Cs, Se. Распределение элементного состава накипи крайне неоднородно и характеризует контрастную обстановку на исследуемой территории, обусловленную природно-техногенными факторами. При этом природные факторы формирования элементного состава накипи преобладают над техногенными.

4. Полученные результаты позволяют выделить несколько типов карбонатных отложений природных пресных вод: 1) баргузинский, 2) среднеселенгинский, 3) тункинский – которые установлены как по концентрациям химических элементов, так и по их соотношениям и ассоциациям.

5. Повышенные концентрации некоторых химических элементов (Na, Zn, Sr, Ba, Ag, Au, U) способствуют формированию собственных минеральных фаз данных элементов в составе накипи. Методом f-радиографии показано, что уран в накипи находится также в форме собственных минеральных фаз даже при низких валовых концентрациях.

6. Установленная минералого-геохимическая Ag-Au специализация карбонатных отложений природных пресных вод из района Тункинской впадины, которые унаследуют минеральный и элементный состав вод и образующихся из них травертинов (Ag, Au) в районе функционирующей гидротермальной системы скважины Г-1, является наиболее ярким доказательством возможности использования накипи для прогнозно-металлогенических целей.

7. Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования данных образований как косвенного поискового признака при прогнозно-поисковых работах на месторождения Ag, Au, U.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева, В. И. Особенности техногенного загрязнения и формы переноса ртути в Братском водохранилище / В. И. Алиева, Е. В. Бутаков, М. В. Пастухов, Л. Д. Андрулайтис // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2011. – № 5. – С. 431-438.
2. Анисимов А. Ю. Стратиграфическое значение микробиальных образований (строматолиты и микрофитолиты) для отложений среднего рифея – нижнего кембрия Присаянья и Восточного Саяна: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2013. – 23 с.
3. Арбузов, С. И. Формы нахождения урана и тория в углях и торфах Северной Азии / С. И. Арбузов, С. С. Ильенок, А. В. Волостнов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 109-115.
4. Архипенко, Д. К. Исследование осадка, образующегося на фильтрах обезжелезивания / Д. К. Архипенко, В. Н. Столповская, Г. Н. Григорьева и др. // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8. – № 6. – С. 62–64.
5. Атлас Байкала / гл. ред. Г. И. Галазий. – М.: Федеральная служба геодезии и картографии России, 1993. – 160 с.
6. Атлас. Иркутская область: экологические условия развития. – Москва-Иркутск, 2004. – 90 с.
7. Атлас. Озеро Байкал. – Иркутск: Восточно-Сибирское аэрогеодезическое предприятие, 2005. – 118 с.
8. Балабан-Ирменин, Ю. В. Закономерности накипеобразования в водогрейном оборудовании систем теплоснабжения (обзор) / Ю. В. Балабан-Ирменин, А. В. Богловский, Л. Г. Васина и др. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. - № 3(30). – С. 10-16.
9. Барановская, Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Томск, 2011. – 46 с.
10. Барсуков В. Л. Геохимические методы поисков рудных месторождений / В. Л. Барсуков, С. В. Григорян, Л. Н. Овчинников. – М.: Наука, 1981. – 317 с.
11. Басков, Е. А. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли / Е. А. Басков, С. Н. Суриков. – М.: Недра, 1975. – 172 с.
12. Белоголова, Г. А. Биогеохимическая характеристика природных и техногенных экосистем Южного Прибайкалья / Г. А. Белоголова, Г. В. Матяшенко, Р. Х. Зарипов // Экология. – 2000. – № 4. – С. 263-269.

13. Белоголова, Г. А. Распределение макроэлементов в растениях Южного Прибайкалья / Г. А. Белоголова, П. В. Коваль, Г. В. Матященко и др. // Сибирский экологический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3. – С. 359-396.
14. Белоголова, Г. А. Береза как индикатор эколого-геохимических условий в Южном Прибайкалье / Г. А. Белоголова, Г. В. Матященко // География и природные ресурсы. – 2010. – № 1. – С. 63-70.
15. Берг, Л. Г. Физико-химическое исследование фазового состава накипей солеотложений термографическим методом / Л. Г. Берг, А. А. Кот // Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1951. – С. 88-94.
16. Берзина, И. Г. Обнаружение радиоактивного загрязнения окружающей среды по радиографии растений // Тезисы докладов 3-го Всесоюзного радиогеохимического совещания «Радиографические методы исследования в радиогеохимии и смежных областях». – Новосибирск: Изд. ОИГГМ СО РАН СССР, 1991. – С. 102–103.
17. Бокий, Г. Б. Кристаллооптический анализ и его применение для исследования накипей // Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1951. – С. 98-103.
18. Большая Советская Энциклопедия (БСЭ), 2013. URL: <http://www.bse-sci-lib.com> (дата обращения 15.03.2013).
19. Боровиков, В. П. Statistica. Искусство анализа данных на компьютере. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.
20. Бортников, Н. С. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане / Н. С. Бортников, И. В. Викентьев // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 16-50.
21. Бочкарев, Г. Р. Влияние электрохимической обработки воды на форму кристаллизации карбоната кальция / Г. Р. Бочкарев, А. А. Величко // Известия ВУЗов. Строительство. – 2006. – № 9. – С. 53-57.
22. Брюханова, Н. Н. Геохимия серы, селена, теллура и сопутствующих элементов в кайнозойских отложениях Байкальской рифтовой зоны: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Иркутск, 2007. – 21 с.
23. Букаты, М. Б. Геология и геохимия подземных рассолов западной части Сибирской платформы: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Иркутск, 1999. – 42 с.

24. Вахромеев, А. Г. Закономерности формирования и концепция освоения промышленных рассолов (на примере юга Сибирской платформы): автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Иркутск, 2009. – 36 с.
25. Вахромеев, А. Г. Поисковые гидрогеологические критерии локализации месторождений редкометалльных промышленных рассолов Сибирской платформы // Известия СО РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – 2008. – Т. 33. – № 7. – С. 30-41.
26. Вахромеев, А. Г. Месторождения промышленных поликомпонентных рассолов глубоких горизонтов гидроминеральной провинции Сибирской платформы // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 9(92). – С. 73-78.
27. Вернадский, В. И. История природных вод. – М.: Наука, 2003. – 751 с.
28. Ветров, В. А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал / В. А. Ветров, А. И. Кузнецова, О. А. Склярова // География и природные ресурсы. – 2013. – № 3. – С. 41-51.
29. Виноградов, А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 230 с.
30. Вологодина, И. В. Природно-техногенные минеральные новообразования на водозаборах из подземных источников Томской области: автореферат дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2001. – 23 с.
31. ВСЕГИНГЕО, 2015. URL: <http://www.vsegingeo.ru/raionirovanie.html> (дата обращения 10.03.2015).
32. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 т. Т. 1: Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В. А. Алексеев, Б. Н. Рыженко, С. Л. Шварцев и др.; отв. ред. С. Л. Шварцев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
33. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 т. Т. 2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С. Л. Шварцев, Б. Н. Рыженко, В. А. Алексеев и др.; отв. ред. Б. Н. Рыженко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
34. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б. Б. Намсараев, Д. Д. Бархутова, Э. В. Данилова и др. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2011. – 302 с.
35. Гидрогеология Прибайкалья / Е. В. Пиннекер, С. И. Писарский, И. С. Ломоносов и др. – М.: Наука, 1968. – 168 с.

36. Гидрогеология СССР: в 50 т. Т. 19: Иркутская область / под ред. В. Г. Ткачук. – М.: Недра, 1968. – 496 с.
37. Гидрогеология СССР: в 50 т. Т. 22: Бурятская Автономная Советская Социалистическая Республика / под ред. А. И. Ефимова. – М.: Недра, 1970. – 432 с.
38. Глазовский, Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Наука, 1982. – С. 7-28.
39. Глазовская, М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
40. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М., 2003. – 84 с.
41. ГН 2.1.5.2280-07 Дополнения и изменения № 1 к гигиеническим нормативам «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». – М., 2007. – 5 с.
42. ГН 2.1.5.2307-07 Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М., 2007. – 57 с.
43. Голева, Р. В. Способ поисков скрытых урановых месторождений: авт.с. № 173325 СССР / Р. В. Голева, А. И. Смирнова. – Опубл. 06.07.1982
44. Гордеева, О. Н. Биогеохимические особенности миграции ртути в системе «почва-растение» Южного Прибайкалья / О.Н. Гордеева, Г.А. Белоголова, Л.Д. Андрулайтис // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Биология. Экология. – 2012. – Т. 5. – № 3. – С. 23-32.
45. ГОСТ 18164-72 Метод определения содержания сухого остатка. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 4 с.
46. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 32 с.
47. ГОСТ 31942-2012 Вода. Отбор проб для микробиологического анализа. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2012. – 33 с.
48. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Алдано-Забайкальская серия. Лист М-48 – Улан-Удэ. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009<sub>1</sub>. – 271 с.

49. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Ангаро-Енисейская. Лист N-48. – Иркутск. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009<sub>2</sub>. – 574 с.
50. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист N-49 – Чита. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011. – 604 с.
51. Григорьев, Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 383 с.
52. Дислер, В. Н. Возможные направления эволюции углекислых вод и азотных терм областей новейшего горообразования // Бюллетень МОИП. – 1971. – Т. XLVI(3). – С. 114-124.
53. Дислер, В. Н. О принципах и методах палеосейсмических реконструкций по травертинам на примере углекислых гидротерм Гарм-Чашма (Юго-Западный Памир) / В. Н. Дислер, Н. И. Автандилова // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 316. – № 3. – С. 683-687.
54. Дорошкевич, С. Г. Влияние отходов горно-обогатительного производства на плодородие каштановой почвы / С.Г. Дорошкевич, И.В. Бардамова // Агрехимия. – 2014. – № 9. – С. 20-25.
55. Жабин, Г. Г. Закономерности отложения карбоната кальция на поверхности нагрева из потока некипящей жидкости // Труды ВОДГЕО. – 1975. – Вып. 49. – С. 42–48.
56. Зорин, Ю. А. Плюмы и геодинамика Байкальской рифтовой зоны / Ю.А. Зорин, Е.Х. Турутанов // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 7. – С. 685-699.
57. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. – М.: Недра, Экология, 1994-1997. – 6 кн.
58. Ильенок, С. С. Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 65-71.
59. Карбонаты: минералогия и химия: пер. с англ. / под ред. Р. Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – 496 с.
60. Кирюхин, В. А. Гидрогеохимия складчатых областей / В. А. Кирюхин, Н. Б. Никитина, С. М. Судариков. – Л.: Недра, 1989. – 253 с.
61. Кирюхин, В. А. Гидрогеохимия / В. А. Кирюхин, А. И. Коротков, С. Л. Шварцев. – М.: Недра, 1993. – 383 с.
62. Коваль, П. В. Антропогенная компонента и баланс ртути в экосистеме Братского водохранилища / П. В. Коваль, Г. В. Калмычков, С. М. Лавров и др. // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 388. – № 2. – С. 225-227.

63. Коковкин, В. В. Химический состав источников питьевых вод Прибайкалья как фактор риска повышенной заболеваемости местного населения / В. В. Коковкин, Ф. В. Сухоруков, О. В. Шуваева и др. // Сибирский экологический журнал. – 2008. – № 4. – С. 619-630.
64. Колдаева, И. Л. Основные закономерности накипеобразования гипса: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1993. – 20 с.
65. Колесникова, Л. И. Особенности состояния здоровья детей, проживающих в районе с неблагоприятным составом питьевой воды / Л. И. Колесникова, А. Г. Черкашина, Т. А. Астахова и др. // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. – 2006. – № 1(47). – С. 44-46.
66. Корж, В. Д. Новая методология решения глобальных экологических проблем гидросферы // Вода: химия и экология. – 2011. – № 6. – С. 9-19.
67. Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
68. Крайнов, С. Р. Гидрогеохимия / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – М.: Недра, 1992. – 463 с.
69. Кузнецов, В. Г. Литология. Осадочные породы и их изучение: учебное пособие для ВУЗов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007. – 511 с.
70. Кузнецов, В. Г. Фазовый анализ котельных накипей с помощью рентгеновских лучей / В. Г. Кузнецов, А. Н. Хлапова // Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1951. – С. 152-164.
71. Куликов, А. И. Экологическое зонирование и статистические параметры экологически опасных зон города Закаменска (Республика Бурятия) / А. И. Куликов, А. Ц. Мангатаев, М. А. Куликов и др. // Вестник ВСГУТУ. – 2012. – № 3(38). – С. 221-227.
72. Курнаков, Н. С. Введение в физико-химический анализ. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1940. – 562 с.
73. Лазарева, Е. В. Минералообразование в цианобактериальных матах щелочных гидротерм Баргузинской впадины Байкальской рифтовой зоны / Е. В. Лазарева, А. В. Брянская, С. М. Жмодик и др. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 430. № 5. С. 675-680.
74. Лапотышкина, Н. П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Н. П. Лапотышкина, Р. П. Сазонов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.
75. Лепокурова, О. Е. Геохимия подземных вод севера Алтае-Саянского горного обрамления, формирующих травертины: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2005. – 21 с.

76. Лехатинов, А. М. Объекты экологического мониторинга и познавательного туризма национального парка «Тункинский» / А. М. Лехатинов, Э. Б. Лехатинова. – Иркутск: ООО «Репроцентр А1», 2008. – 244 с.
77. Лехатинов, А. М. Термальные минеральные и пресные питьевые подземные воды рекреационных ландшафтов Тункинской впадины и их использование / А. М. Лехатинов, А. И. Оргильянов // Подземная гидросфера: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. – С. 474-478.
78. Ломоносов, И. С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 164 с.
79. Ломоносов, И. С. Минеральные воды Прибайкалья / И. С. Ломоносов, Ю. И. Кустов, Е. В. Пиннекер. – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное изд-во, 1977. – 220 с.
80. Маланова, Н. В. Исследование физико-химических свойств осадков солей временной жесткости современными методами анализа / Н. В. Маланова, В. И. Косинцев, А. И. Сечин и др. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6. – С. 323-327.
81. Медведев, В. И. Радиационное воздействие подземного ядерного взрыва «Рифт-3» на территорию и население Осинского района Иркутской области / В. И. Медведев, Л. Г. Коршунов, В. В. Коваленко и др. // Сибирский экологический журнал. – 2005. – № 6. – С. 1073–1078.
82. Мелихов, И. В. О нуклеации в диспергированных жидкостях / И. В. Мелихов, В. А. Присяжнюк // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53. – № 5. – С. 1108-1112.
83. Миллер, А. Д. Спектральное определение микроэлементов в водах и вытяжках на основе соосаждения с сульфидом кадмия / А. Д. Миллер, П. А. Степанов // Труды ВИТР. – 1959. – Вып. 17. – 25 с.
84. Минерально-сырьевая база урана Восточной Сибири / Д. А. Самович, И. И. Царук, А. А. Кокарев и др. – Иркутск, 2012. – 164 с.
85. Минеральные воды южной части Восточной Сибири. Т. I. Гидрогеология минеральных вод и их народнохозяйственное значение / под ред. В. Г. Ткачук. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – 346 с.
86. Минеральные воды южной части Восточной Сибири. Т. II. Минеральные источники, скважины, вскрывающие минеральные воды, и минеральные озера (каталоги) / под ред. В. Г. Ткачук. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 200 с.
87. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области / Д. С. Покровский, Е. М. Дутова, Г. М. Рогов и др. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 176 с.

88. Монголина, Т. А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2011. – 21 с.
89. Монголина, Т. А. Элементный состав солевых отложений питьевых вод Томской области / Т. А. Монголина, Н. В. Барановская, Б. Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 204-211.
90. Мясников, А. А. Радиационная обстановка в районах ПЯВ на территории Иркутской области / А. А. Мясников, В. И. Медведев, Л. Г. Коршунов // Вестник ГеоИГУ. – 2000. – Вып. 2. – С. 261-270.
91. Мясников, А. А. Радиоэкологическая обстановка объекта повышенной радиационной опасности ПЯВ «Рифт-3» в Осинском районе / А. А. Мясников, В. А. Богданов, Г. И. Калиновский и др. // Труды Всероссийской конференции «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири». – Томск, 2003. – С. 247-251.
92. Наумов, Г. Б. К вопросу о карбонатной форме переноса урана в гидротермальных растворах // Геохимия. – 1959. – № 1. – С. 6-20.
93. Павлов, С. Х. Углекислые воды Тункинской впадины (Восточный Саян) С. Х. Павлов, Е. В. Пиннекер, Б. И. Писарский // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – № 9. – С. 28-35.
94. Перельман, А. И. Геохимия элементов зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.
95. Пиннекер, Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
96. Писарский, Б. И. Закономерности формирования подземного стока бассейна озера Байкал. – Новосибирск: Наука, 1987. – 158 с.
97. Плюснин, А. М. Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта / А. М. Плюснин, А. П. Суздальницкий, А. А. Адушинов и др. // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 4. – С. 564–570.
98. Плюснин, А. М. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / А. М. Плюснин, Л. В. Замана, С. Л. Шварцев и др. // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 495-508.
99. Потапов, С. С. Минералогия солевых отложений в скважинах и другом нефтепромысловом оборудовании месторождений Западной Сибири: автореферат дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Екатеринбург, 2003. – 22 с.



100. Потапов, С. С. Минералогия и спектроскопия техногенных и антропогенных (бытовых) накипей / С. С. Потапов, С. Л. Вотяков, Д. Р. Борисов // Уральский минералогический сборник. – 1998. – № 8. – С. 151-170.
101. Предварительная оценка численности постоянного населения на 1 января 2015 года и в среднем за 2014 год // Федеральная служба государственной статистики, 2015 URL: <http://www.gks.ru> (дата обращения: 09.01.2015).
102. Природные ресурсы, хозяйство и население Байкальского региона: Атлас / под ред. Н. М. Сыроева, Л. А. Безрукова. – Иркутск: Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2009. URL: [http://www.irkipedia.ru/content/prirodnye\\_resursy\\_hozyaystvo\\_i\\_naselenie\\_baykalskogo\\_regiona\\_atlas\\_2009\\_g\\_soderzhanie](http://www.irkipedia.ru/content/prirodnye_resursy_hozyaystvo_i_naselenie_baykalskogo_regiona_atlas_2009_g_soderzhanie) (дата обращения 15.03.2015).
103. Присяжнюк, В. А. Жесткость воды: способы умягчения и технологические схемы // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. – 2003. – № 10. – С. 234–238.
104. Прусаков, В. М. Оценка риска здоровью детского населения от воздействия техногенных песков вольфрамо-молибденового ГОКа / В. М. Прусаков, А. В. Прусакова, И. Н. Басараба и др. // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. – 2005. – № 8(46). – С. 55-60.
105. Региональная геохимия окружающей среды Байкальского региона / В. И. Гребенщикова, Э. Е. Лустенберг, Н. А. Китаев, И. С. Ломоносов. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 232 с.
106. Резников, А. А. Методы анализа природных вод / А. А. Резников, Е. П. Муликовская, И. Ю. Соколов. – М.: Изд-во «Недра», 1970. – 488 с.
107. Рихванов, Л. П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (на примере Алтае-Саянской складчатой области). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2002. – 536 с.
108. Рихванов, Л. П. Способ поисков урановых месторождений: авт. с. № 2211812 СССР / Л. П. Рихванов, А. Я. Пшеничкин. – № 3080082; заявл. 28.02.83; опубл. 26.06.1985.
109. Рихванов, Л. П. Уран и торий в карбонатных минералах. Статья I / Л. П. Рихванов, Е. Г. Языков, С. И. Сарнаев // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 1986<sub>1</sub>. – № 7. – С. 37-42.
110. Рихванов, Л. П. Уран и торий в карбонатных минералах. Статья II / Л. П. Рихванов, Е. Г. Языков, С. И. Сарнаев // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 1986<sub>2</sub>. – № 8. – С. 34-38.

111. Рихванов, Л. П. Изучение уровня и динамика накопления делящихся радионуклидов в годовых кольцах деревьев / Л. П. Рихванов, Т. А. Архангельская, В. Д. Несветайло // Геохимия. – 2002. – № 11. – С. 1238-1245.
112. Рихванов, Л. П. Радиографические исследования в радиоэкологическом мониторинге / Л. П. Рихванов, Ю. Л. Замятина, Т. А. Архангельская // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 1. – С. 123-127.
113. Рихванов, Л. П. Новые данные о радиогеохимических особенностях природных сред Баргузино-Чивыркуйского перешейка (оз. Байкал) и Тункинской котловины / Л. П. Рихванов, Т. Т. Тайсаев, Н. В. Барановская и др. // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV Международной конференции. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 441–444.
114. Робертус, Ю. В. Особенности химического состава солевых отложений подземных питьевых вод Республики Алтай / Ю. В. Робертус, Л. П. Рихванов, Б. Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 190-195.
115. Рябцев, А. Д. Поликомпонентные литиеносные рассолы Сибирской платформы – сырье многоцелевого назначения / А. Д. Рябцев, Н. П. Коцупало, А. Г. Вахромеев и др. // Рациональное освоение недр. – 2013. – № 1(15). – С. 44-51.
116. Сает, А. И. Геохимия окружающей среды / А. И. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
117. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М., 2002. – 62 с.
118. СанПиН 2.1.4.1175-02 Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. – М., 2002. – 13 с.
119. Сапрыкин, Ф. Я. Геохимия почв и охрана природы. – Л.: Недра, 1989. – 231 с.
120. Сарнаев, С. И. Опыт по созданию эталона для определения урана методом f-радиографии / С. И. Сарнаев, Л. П. Рихванов // Тезисы докладов 3-го Всесоюзного радиогеохимического совещания «Радиографические методы исследования в радиогеохимии и смежных областях». – Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО АН СССР, 1991. – С. 75-77.
121. Сауков, А. А. Геохимические очерки. – М.: Наука, 1976. – 556 с.

122. Скляров, Е. В. Гидротермальная активность в Байкальской рифтовой зоне: горячие источники и продукты отложения гидротерм / Е. В. Скляров, В. С. Федоровский, О. А. Склярова и др. // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 412. – № 2. – С. 257-261.
123. Скоробогатов, Г. А. Ионообменные свойства шунгитов, контактирующих с водой / Г. А. Скоробогатов, А. В. Бахтиаров, Ю. А. Ашмарова // Экологическая химия. – 2012. – № 21(2). – С. 125-129.
124. Смирнова, О. К. Особенности нахождения тяжелых металлов в геотехногенных ландшафтах Джидинского вольфрамо-молибденового комбината / О. К. Смирнова, А. Е. Сарапулова, А. А. Цыренова // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2010. – № 4. – С. 319-327.
125. Соктоев, Б. Р. Аномальные минералого-геохимические особенности термальных вод и травертинов в современных континентальных рифтовых системах и сопряженных с ними солевых отложений из питьевых вод / Б. Р. Соктоев, С. С. Ильенок, Л. П. Рихванов // Материалы Третьей Российской молодежной Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования». – Москва: ИГЕМ РАН, 2013. – С. 209-211.
126. Соктоев, Б. Р. Геохимическая характеристика солевых отложений питьевых вод Байкальского региона / Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, Т. Т. Тайсаев и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2014<sub>1</sub>. – Т. 324. – № 1. – С. 209-223.
127. Соктоев, Б. Р. Солевые образования питьевых вод как индикаторная среда в эколого-геохимических и металлогенических исследованиях / Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, Ш. Ж. Усенова и др. // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014<sub>2</sub>. – № 1(84). – С. 40-45.
128. Соктоев, Б. Р. Минералого-геохимические особенности солевых отложений (накипи) из бытовой теплообменной аппаратуры / Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, С. С. Ильенок и др. // Минералогия техногенеза-2014. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2014<sub>3</sub>. – С. 140-146.
129. Соктоев, Б. Р. Минералого-геохимические особенности травертинов современных континентальных гидротерм (скважина Г-1, Тункинская впадина, Байкальская рифтовая зона) / Б. Р. Соктоев, Л. П. Рихванов, С. С. Ильенок и др. // Геология рудных месторождений. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 370-388.
130. Соловов, А. П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1985. – 294 с.
131. Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды: пат. 2298212 Рос. Федерация. Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков, Н. В. Барановская, Е. П. Янкович;

заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2005120840; заявл. 04.07.05; опубл. 27.04.07.

132. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / под ред. А. П. Соловова. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

133. Старцев, В. Эпицентр // Троицкий вариант. – 2013. – № 124. – С. 8.

134. Странский, И. Н. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / И. Н. Странский, Р. Каишев // Успехи физических наук. – 1939. – Т.21. – Вып. 4. – С. 408-465.

135. Тапхаева, А. Э. Геохимический анализ подземных вод и биосред в долинах рек Обусы, Осы и Иды / А. Э. Тапхаева, Т. Т. Тайсаев, Л. П. Рихванов и др. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 11-21.

136. Телеснецкий, А. Ф. Исследование состава осадков водопроводных станций с целью использования их для производства строительных материалов / А. Ф. Телеснецкий, В. В. Тимашев, А. В. Волкова // Труды Московского химико-технологического института. Сер. Силикаты. – 1969. – Вып. 39. – С. 283-285.

137. Тихонова, М. В. Возможности и преимущества метода фотонной корреляционной спектроскопии для изучения процессов осаждения в водных системах / М. В. Тихонова, Л. В. Цыро, Л. Н. Андреева и др. // Перспективные материалы. – 2007. – № 4. – С. 92-98.

138. Трошин, Ю. П. Геохимия рудообразующих элементов в отложениях кайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны / Ю. П. Трошин, И. С. Ломоносов, Т. К. Ломоносова и др. // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 1-2. – С. 348-361.

139. Трошин, Ю. П. Условия формирования рудно-геохимической специализации современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Ю. П. Трошин, И. С. Ломоносов, Н. Н. Брюханова // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 3. – С. 226-234.

140. Удодов, П. А. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири / П. А. Удодов, И. П. Онуфриенок, Ю. С. Париков. – М.: Высшая школа, 1962. – 190 с.

141. Успенская, М. Е. Минералогия с основами кристаллографии и петрографии. Ч.2. Систематическое описание минералов и процессы минералообразования / М. Е. Успенская, Т. В. Посухова. — М.: Диалог-МГУ, 1997. — 124 с.

142. Фалилеев, А. Н. Ландшафтно-геохимическое районирование территорий Байкальского полигона / А. Н. Фалилеев, Н. А. Китаев // Тезисы докладов IV Международного симпозиума по прикладной геохимии: в 2 т. – Иркутск, 1994. – Т. 2. – С. 143-144.

143. Флеров, Г. Н. Радиография минералов, горных пород и руд / Г. Н. Флеров, И. Г. Берзина. – М.: Атомиздат, 1979. – 224 с.
144. Флоренсов, Н. А. Мезозойские и кайнозойские впадины Прибайкалья. – М.-Л.: Издательство Академии наук СССР, 1960. – 237 с.
145. Хамнаева, Г. Г. О современном экологическом состоянии окружающей среды города Закаменска и сопредельной территории / Г. Г. Хамнаева, А. И. Куликов, Б. З. Цыдыпов // Вестник Бурятской государственной сельскохозяйственной академии им. В.Р. Филиппова. – 2013. – № 3(52). – С. 79-85.
146. Хлапова, А. Н. Рентгенографический качественный фазовый анализ котельных накипей / А. Н. Хлапова, В. Г. Кузнецов. – М.: Издательство АН СССР, 1952. – 116 с.
147. Ходанович, П. Ю. Экологические проблемы освоения сульфидсодержащих вольфрамовых месторождений в условиях таежно-мерзлотных ландшафтов расчлененного среднегорья / А. Ю. Ходанович, О. К. Смирнова, Р. И. Яценко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003. – № 2. – С. 147-152.
148. Цыро, Л. В. Об аспектах спиновой природы водных солей жесткости / Л. В. Цыро, Л. Н. Андреева, С. Я. Александров и др. // Вода: химия и экология. – 2011. – № 4. – С. 66-73.
149. Чарыкова, М. В. Термодинамическая модель процессов современной эвапоритовой седиментации: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – СПб, 2004. – 49 с.
150. Шварцев, С. Л. Общая гидрогеология: учебник для вузов. – М.: Недра, 1996. – 423 с.
151. Шварцев, С. Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе «вода-горная порода» и ее внутренняя геологическая эволюция // Литосфера, 2008. – № 6. – С. 3-24.
152. Шварцев, С. Л. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири / С. Л. Шварцев, О. Е. Лепокурова, Ю. Г. Копылова // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 8. – С. 852-861.
153. Шварцев, С. Л. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования / С. Л. Шварцев, Л. В. Замана, А. М. Плюснин и др. // Геохимия. – 2015. – № 8. – С. 720-733.
154. Шевченко, Л. Я. Утилизация осадков водопроводных станций // Водоснабжение и санитарная техника. – 1985. – № 4. – С. 21-34.

155. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков, Ю. И. Сухих и др.; под ред. А. Г. Бакирова. – Томск: Курсив, 2006. – 216 с.
156. Язиков, Е. Г. Использование радиографии для изучения пылевых аэрозольных выпадений // Материалы IV Международной научной конференции «Новые идеи в науках о Земле». – Москва, 2003. – Т. 4. – С. 93.
157. Язиков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук. – Томск, 2006. – 47 с.
158. Язиков, Е. Г. Способ поисков урановых месторождений: авт. с. № 169076 СССР, М. кл. G 01 V 9/000 / Е. Г. Язиков, Л. П. Рихванов; заявитель и обладатель Томский политехнический университет. – № 3013738; заявл. 12.03.81; опубл. 02.02.1982.
159. Язиков, Е. Г. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге / Е. Г. Язиков, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 67-69.
160. Язиков, Е. Г. Особенности элементного состава солевых образований питьевых вод юга Томской области / Е. Г. Язиков, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская и др. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 4. – С. 375-381.
161. Язиков, Е. Г. Радиоэкологическая оценка территории на основе изучения атмосферных пылевых выпадений методом осколочной радиографии / Е. Г. Язиков, А. В. Таловская // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 2013. – № 5. – С. 57-61.
162. Ярмолюк, В. В. Глубинная геодинамика, мантийные плюмы и их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса / В. В. Ярмолюк, В. И. Коваленко // Петрология. – 2003. – Т. 11. – № 6. – С. 556-586.
163. Al-Hamzavi, A. A. Concentration of uranium in human cancerous tissues of Southern Iraqi patients using fission track analysis / A. A. Al-Hamzavi, M. S. Jaafar, N. F. Tawfiq // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – Vol. 303. – P. 1703-1709.
164. Amjad, Z. Influence of natural and synthetic additives on calcium carbonate precipitation and crystal morphology // Tenside Surfactants Detergents. – 2006. – Vol. 43. – P. 184-191.
165. Arbuzov, S. I. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S. I. Arbuzov, A. V. Volostnov, A. M. Mezhibor et al. // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 125. – P. 22-35.

166. Assessment of inorganic accumulation in drinking water system scales and sediments / M. J. Friedman, A. S. Hill, S. H. Reiber et al. – Denver: Water Research Foundation, 2010. – 353 p.
167. Benjamin, M. M Corrosion of Iron and Steel / M. M. Benjamin, H. Sontheimer, P. Leroy // Internal Corrosion Inhibitors in Potable Water. –Denver, CO: AwwaRF/AWWA, 1996. – P. 29-70.
168. Bersina, I. G. (n,f)-radiography as a means to investigate plants for their contamination with natural and technogenic uranium / I. G. Bersina, R. Brandt, P. Vater et al. // Radiation Measurements. – 1995. – Vol. 25. – P. 391.
169. Bischoff, J. L. Temperature controls on aragonite-calcite transformation in aqueous solution // The American Mineralogist. – 1969. – Vol. 54. – P. 149-155.
170. Boulyga, S. F. Nuclear track radiography of "hot" aerosol particles / S. F. Boulyga, A. I. Kievitskaja, M. K. Kievets et al. // Radiation Measurements. – 1999. – Vol. 31. – P. 191-196.
171. Brečević, L. On calcium carbonates: from fundamental research to application / L. Brečević, D. Kralj // Croatica Chemica Acta. – 2007. – Vol. 80. – P. 467-484.
172. Buczynski, C. Habit of bacterially induced precipitates of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy / C. Buczynski, H. S. Chafetz // Journal of Sedimentary Petrology. – 1991. – Vol. 61. – P. 226-231.
173. Callender, E. Geochemical mass balances of major elements in Lake Baikal / E. Callender, L. Granina // Limnology and Oceanography. – 1997. – Vol. 42. – № 1. – P. 148-155.
174. Candeais, J. P. Scale analysis using X-ray microfluorescence and computed radiography / J. P. Candeais, D. F. de Oliveira, M. J. dos Anjos et al. // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 95. – P. 408-411.
175. Censi, P. The behavior of rare-earth elements, Zr and Hf during biologically-mediated deposition of silica-stromatolites and carbonate-rich microbial mats / P. Censi, M. Cangemi, L. Brusca et al.// Gondwana Research. – 2015. – Vol. 27. – № 1. – P. 209-215.
176. Christiansen, J. A. On the kinetics of formation of precipitates of sparingly soluble salts and kinetic determination of the size of crystal germs / J. A. Christiansen, A. E. Nielsen // Acta Chem. Scand. – 1951. – Vol. 5. – P. 673-679.
177. Clark, L. M. The identification of minerals in boiler deposits. Examples of hydrothermal synthesis in boilers // Mineralogical Magazine. – 1948. – Vol. 28. – P. 359-366.
178. Cowan, J. C. Water-formed scale deposits / J. C. Cowan, D. J. Weintritt. – Houston: Gulf Publishing Co, 1976. – 606 p.

179. Crawford, W. A. Calcite-aragonite equilibrium from 50° C to 150° C / W. A. Crawford, A. L. Hoersch // *American Mineralogist*. – 1972. – Vol. 57. – P. 995-998.
180. Douglas, S. Structural and geomicrobiological characteristics of a microbial community from a cold sulfide spring / S. Douglas, D. D. Douglas // *Geomicrobiology Journal*. – 2001. – Vol. 18. – № 4. – P. 401-422.
181. Duggirala, P. Y. Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters // CD del II Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto. – Concepcion, Chile, 2005. – P. 1-34.
182. Dupraz, C. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats / C. Dupraz, R. Pamela Reid, O. Braissant et al. // *Earth-Science Reviews*. – 2009. – Vol. 96. – № 3. – P. 141-162.
183. Encyclopedia of Desalination and Water Resources, 2012. URL: <http://www.desware.net> (дата обращения 12.12.2013).
184. Falkner, K. K. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal / K. K. Falkner, C. I. Measures, S. E. Herbelin et al. // *Limnology and Oceanography*. – 1991. – Vol. 36. – № 3. – P. 413-423.
185. Falkner, K. K. Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries and surrounding hot springs / K. K. Falkner, M. Church, C. I. Measures et al. // *Limnology and Oceanography*. – 1997. – Vol. 42. – № 2. – P. 329-345.
186. Ferris, F. G. Precipitation of carbonate minerals by microorganisms: Implications for silicate weathering and the global carbon dioxide budget / F. G. Ferris, R. G. Wiese, W. S. Fyfe // *Geomicrobiology Journal*. – 1994. – Vol. 12. – P. 1-13.
187. Folk, R. L. Interaction between bacteria, nanobacteria, and mineral precipitation in hot springs of Central Italy // *Geographie physique et Quaternaire*. – 1994. – Vol. 48. – P. 233-246.
188. Fouke, B. W. Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A) / B. W. Fouke, J. D. Farmer, D. J. des Marais et al. // *Journal of Sedimentary Research*. – 2000. – Vol. 70. – P. 565–585.
189. Friedman, M. J. Establishing Site-Specific Flushing Velocities / M. J. Friedman, A. S. Hill, K.D. Martel et al. – Denver, CO: AwwaRF, 2003. – 203 p.
190. Gaetani, G. A. Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: a framework for understanding paleoproxies / G. A. Gaetani, A. L. Cohen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – P. 4617–4634.



191. Gal, J.-Y. Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model / J.-Y. Gal, J. Fovet, N. Gache // *Water Research*. – 2002<sub>1</sub>. – Vol. 36. – № 3. – P. 755-763.

192. Gal, J.-Y. Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part II. Application in the study of mineral waters of reference / J.-Y. Gal, J. Fovet, N. Gache // *Water Research*. – 2002<sub>2</sub>. – Vol. 36. – № 3. – P. 764-773.

193. Gaskova, O. L. Thermodynamic model for sorption of bivalent heavy metals on calcite in natural-technogenic environments / O. L. Gaskova, M. B. Bukaty, G. P. Shironosova et al. // *Russian Geology and Geophysics*. – 2009. – Vol. 50. – № 2. – P. 87-95.

194. Grasty, R. L. Radioactive orphans in barite-rich chimneys, Axial Caldera, Juan De Fuca Ridge / R. L. Grasty, C. Smith, J. M. Franklin et al. // *Canadian Mineralogist*. – 1988. – Vol. 26. – P. 627-636.

195. Gutjahr, A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite. I. Growth and dissolution rates in water / A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann // *Journal of Crystal Growth*. – 1996<sub>1</sub>. – Vol. 158. – P. 296-309.

196. Gutjahr, A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite. II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates / A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann // *Journal of Crystal Growth*. – 1996<sub>2</sub>. – Vol. 158. – P. 310-315.

197. Ishigami, T. Factors affecting the crystalline form of calcareous sinter / T. Ishigami, R. Suzuki // *Geochemistry*. – Tokyo, 1977. – P. 9-13.

198. Jamialahmadi, M. Crystallization fouling / M. Jamialahmadi, H. Müller-Steinhagen // *Encyclopedia of Desalination and Water Resources (DESWARE): Physical, Chemical and Biological Aspects of Water*, 2012. URL: <http://www.desware.net> (дата обращения: 12.12.2013)

199. Kele, S. Chemical and stable isotope compositions of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalok, Hungary: depositional facies and non-equilibrium fractionations / S. Kele, A. Demeny, Z. Siklosy et al. // *Sedimentary Geology*. – 2008. – Vol. 211. – P. 53–72.

200. Kuzmin, M. I. Phanerozoic hot spot traces and paleogeographic reconstructions of the Siberian continent based on interaction with the African large low shear velocity province / M. I. Kuzmin, V. V. Yarmolyuk, V. A. Kravchinsky // *Earth Science Reviews*. – 2010. – Vol. 102. – № 1-2. – P. 29-59.

201. Lakshtanov, L. Z. Experimental study of nickel (II) interaction with calcite: adsorption and coprecipitation / L. Z. Lakshtanov, S. L. S. Stipp // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71. – P. 3686-3697.
202. Landrum, J. T. Partitioning geochemistry of arsenic and antimony, El Tatio Geyser Field, Chile / J. T. Landrum, P. C. Bennett, A. S. Engel et al. // *Applied Geochemistry*. – 2009. – Vol. 24. – № 4. – P. 664-676.
203. Lazareva, E. V. Elements distribution between organic and mineral parts of microbial mats: SR-XRF research (Baikal Rift Zone) / E. V. Lazareva, S. M. Zhmodik, Y. P. Kolmogorov et al. // *Nuclear instruments and methods in physics research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and associated equipment*. – 2009. – Vol. 603. – № 1-2. – P. 137-140.
204. Lazareva, E. V. Redistribution of radionuclides between a microbial mat and a carbonate body at the Garga hot spring (Baikal rift zone) / E. V. Lazareva, S. M. Zhmodik, M. S. Melgunov et al. // *Doklady Earth Sciences*. – 2011. – Vol. 439. – № 2. – P. 1131-1137.
205. Leitmeier, H. Zur kenntnis der carbonate. II. Teil // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie*. – Beilageband, 1915. – Vol. 40. – P. 655–700.
206. Lytle, D. A. The accumulation of radioactive contaminants in drinking water distribution systems / D. A. Lytle, T. Sorg, L. Wang et al. // *Water Research*. – 2014. – Vol. 50. – P. 396-407.
207. Malesani, P. Precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali in relazione alla genesi e all'evoluzione dei travertine / P. Malesani, S. Vanucci // *Accademia Lincell, Rendiconti Scienze fisica, matematica e natural*. – 1975. – Vol. 58. – P. 761–776.
208. Matrin-Garin, A. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study / A. Matrin-Garin, P. van Cappellen, L. Charlet // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – Vol. 67. – P. 2763-2774.
209. Mineral scales in biological and industrial systems / ed. Z. Amjad. – Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2014. – 432 p.
210. Minh, N. T. Identification of anthropogenic radionuclides in the Song Hong (Red) and Song Da (Black) river basins of Vietnam / N. T. Minh, L. L. Kashkarov, C. S. Thang et al. // *Geochemistry International*. – 2014. – Vol. 52. – P. 925-938.
211. Ogino, T. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water / T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51. – P. 2757-2767.

212. Peng, C.-Y. Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems / C.-Y. Peng, G. V. Korshin, R. L. Valentine et al. // *Water Research*. – 2010. – Vol. 44. – № 15. – P. 4570-4580.
213. Peng, C.-Y. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems / C.-Y. Peng, G. V. Korshin // *Water Research*. – 2011. – Vol. 45. – № 17. – P. 5553-5563.
214. Peng, C.-Y. Effects of chloride, sulfate and natural organic matter (NOM) on the accumulation and release of trace-level inorganic contaminants from corroding iron / C.-Y. Peng, J. F. Ferguson, G. V. Korshin // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47. – № 14. – P. 5257-5269.
215. Pentecost, A. *Travertine*. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. – 445 p.
216. Poage, M. A. Isotopic evidence for Holocene climate change in the northern Rockies from a goethite-rich ferricrete chronosequence / M. A. Poage, D. J. Sjostrom, J. Goldberg et al. // *Chemical Geology*. – 2000. – Vol. 166. – P. 327-340.
217. Rikhvanov, L. Evaluation of drinking water according to geochemical composition of its salt deposition / L. Rikhvanov, N. Baranovskaya, B. Soktoev et al. // *Proceedings of 8<sup>th</sup> International Conference «Environmental Engineering»*. – Vilnius, Lithuania, 2011. – P. 337-342.
218. Rimstidt, J. D. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions / J. D. Rimstidt, A. Balog, J. Webb // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62. – P. 1851-1863.
219. Schock, M. R. Distribution systems as reservoirs and reactors for inorganic contaminants // *Distribution systems water quality challenges in 21<sup>st</sup> century* / ed. M. J. MacPhee. – Denver, CO: American Water Works Association, 2005. – P. 105-140.
220. Siozos, P. Chemical analysis of industrial scale deposits by combined use of correlation coefficients with emission line detection of laser induced breakdown spectroscopy spectra / P. Siozos, A. Philippidis, M. Hadjistefanou et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 86-91.
221. Snoeyink, V.L. Principles of corrosion of water distribution systems / V. L. Snoeyink, I. Wagner // *Internal corrosion in water distribution systems*. 2nd ed. – Denver, CO: AwwaRF/DVGW-TZW, 1996. – P.1-28.
222. Soktoev, B. Chemical composition of salt sediments and its application for estimation of drinking water quality / B. Soktoev, L. Rikhvanov, N. Baranovskaya et al. // *8<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology (IFOST-2013): Proceedings*, in 2 vol. – Ulanbaatar: MUST, 2013. – Vol. 1. – P. 462-464.

223. Suturin, A. N. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water / A. N. Suturin, L. F. Paradina, V. N. Epov et al. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 58. – № 2. – P. 277-288.
224. Tapkhaeva, A. E. Geochemical specialization of limescale of water sources illustrated by two regions in Siberia / A. E. Taphaeva, T. T. Taisaev, L. P. Rikhvanov et al. // *Contemporary Problems of Ecology*. – 2010. – Vol. 3. – № 4. – P. 498-507.
225. van Cappellen, P. A surface complexation model of the carbonate mineral – aqueous solution surface / P. van Cappellen, L. Charlet, W. Stumm et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – Vol. 57. – P. 3505-3518.
226. Vlasova, I. E. Radiography and local microanalysis for detection and examination of actinide-containing microparticles / I. E. Vlasova, S. N. Kalmykov, Yu. A. Sapozhnikov et al. // *Radiochemistry*. – 2006. – Vol. 48. – P. 613-619.
227. Williard, J. N. Examination of water-formed deposits in steam boilers by scanning electron microscopy / J. N. Williard, M. J. Esmacher // *Microscopy and Microanalysis*. – 2002. – Vol. 8, suppl. 2. – P. 810-811.
228. Worse, J. W. Calcium carbonate formation and dissolution / J. W. Worse, R. S. Arvidson, A. Lüttge // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – P. 342-381.
229. Zachara, J. M. Sorption of divalent metals on calcite / J. M. Zachara, C. E. Cowan, C. T. Resch // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – Vol. 55. – P. 1549-1562.
230. Zhu, C. Estimation of surface precipitation constants for sorption of divalent metals onto hydrous ferric oxide and calcite // *Chemical Geology*. – 2002. – Vol. 188. – P. 23-32.
231. Zilberman, E. Changes in Holocene Paleoseismic activity in the Hula pull-apart basin. Dead Sea Rift, northern Israel / E. Zilberman, R. Amit, A. Heimann et al. // *Tectonophysics*. – 2000. – Vol. 321. – P. 237-252.

#### ***Фондовые материалы***

232. Отчет по теме «Ликвидация негативных воздействий техногенных хвостов Джидинского вольфрамowo-молибденового комбината в Закаменском районе Республики Бурятия. Этап 1.3.2. Исследование современного состояния отдельных компонентов окружающей природной среды и здоровья населения г. Закаменска». – Красноярск, 2005. – 146 с.
233. Отчет по теме «Реализация природоохранных мероприятий, связанных с закрытием Джидинского вольфрамowo-молибденового комбината г. Закаменска: оценка экологической ситуации в прилегающей зоне бывшего ДВМК». – Улан-Удэ, 2007. – 190 с.