

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СОЛЕНЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ, ХАКАСИЯ

Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвощевская, И.В. Сметанина

Томский политехнический университет

E-mail: unpc_voda@mail.ru

Рассмотрен химический состав соленых озер Северо-Минусинской котловины Хакасии. Показана зависимость ионного состава озер от минерализации. Определены типы рассолов по классификации М.Г. Валяшко и рассчитан солевой состав вод. Охарактеризовано влияние процессов испарительного концентрирования на формирование ионного состава озер.

Ключевые слова:

Соленые озера, солевой состав вод, Северо-минусинская котловина, испарительное концентрирование.

Key words:

Salt lake, water salt composition, Severo-Minusinsk depressions, evaporation concentration.

Введение

Наличие соленых озер — явление закономерное для районов с аридным климатом. Одной из наиболее уникальных территорий, где сосредоточено большое количество минеральных озер, является степной район Хакасии. Своеобразие ее природного комплекса освещено в работах М.Г. Курлова, Б.Н. Лиханова, М.Н. Хаустова, В.С. Кусковского, А.С. Кривошеева, А.П. Хасанова, А.А. Мистрюкова, В.И. Русанова и других исследователей. Несмотря на вековую историю изучения состава вод отдельных озер остаются неясными многие вопросы условий накопления химических элементов в водах и осадках озер и формирования их химического состава. Нет достаточно полной картины по распределению в водах минеральных озер многих химических элементов, в том числе, представляющих интерес с точки зрения лечебных свойств озерных вод и использования их как минерального сырья. Вместе с тем исследования последних лет убедительно показывают большие перспективы изучения состава минеральных озер для этих целей в том числе и в Северо-Минусинской котловине.

Исследованию химического состава соленых озер Северо-Минусинской котловины посвящено большое количество работ [1–5], но этот вопрос остается весьма актуальным. Проведение современных исследований позволяет уточнить содержание макро- и микрокомпонентов в водах соленых озер посредством применения современных методов анализа. Кроме того, в работе приведены сведения по соленым озерам Северо-Минусинской котловины, которые не были рассмотрены в ранее проведенных исследованиях других авторов.

Методология исследований

Воды 19 соленых озер Северо-Минусинской котловины были исследованы в процессе 8 полевых сезонов в период с 1994 по 2010 гг. В общей сложности отобрано 26 проб воды, местоположение точек опробования показано на рис. 1. Отбор проб производился в наиболее засушливый летний меженьный период, что позволило исключить влияние процессов разубоживания.

В озерах производился отбор проб воды объемом 1 л в пластиковую посуду для выполнения общего химического анализа. На месте отбора проб производилось измерение быстро меняющихся показателей: кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств, а также температуры и удельной электрической проводимости. Измерение указанных параметров выполнено посредством портативного мультипараметрового анализатора Water Test. На точке опробования также производился анализ компонентов карбонатной системы CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Исследование состава вод производилось в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-учебно-производственного центра «Вода» ТПУ В.М. Марулевой, А.А. Хвощевской, А.Н. Ефимовой, Р.Ф. Зарубиной, Н.И. Шердаковой и Н.А. Трифоновой. Для исследования химического состава вод были использованы методы титриметрии, потенциометрии, турбидиметрии, фотоколориметрии.

Результаты и обсуждение

Воды соленых озер Северо-Минусинской котловины весьма разнообразны по химическому составу и минерализации. Распространенность химических элементов в водах соленых озер представлена в табл. 1, согласно которой воды по кислотно-щелочным условиям являются в основном щелочными. Исключение составляют слабощелочные воды озер Матарак, Утичье 2 и Утичье 3.

По величине общей минерализации вод, которая изменяется от 1,32 до 115,07 г/л, озера были разделены на пять групп, табл. 1. Согласно анализу таблицы 1 наибольшей представительностью среди озер пользуются озера с минерализацией 3...10 г/л.

Слабосоленоватыми являются озера Челас-Коль, Матарак, Красенькое и озеро у поселка Жемчужного, минерализация которых едва превышает 2 г/л. По анионному составу это преимущественно гидрокарбонатные воды, однако при увеличении минерализации более 2 г/л возрастает доля сульфат-иона и воды становятся сульфатно-ги-

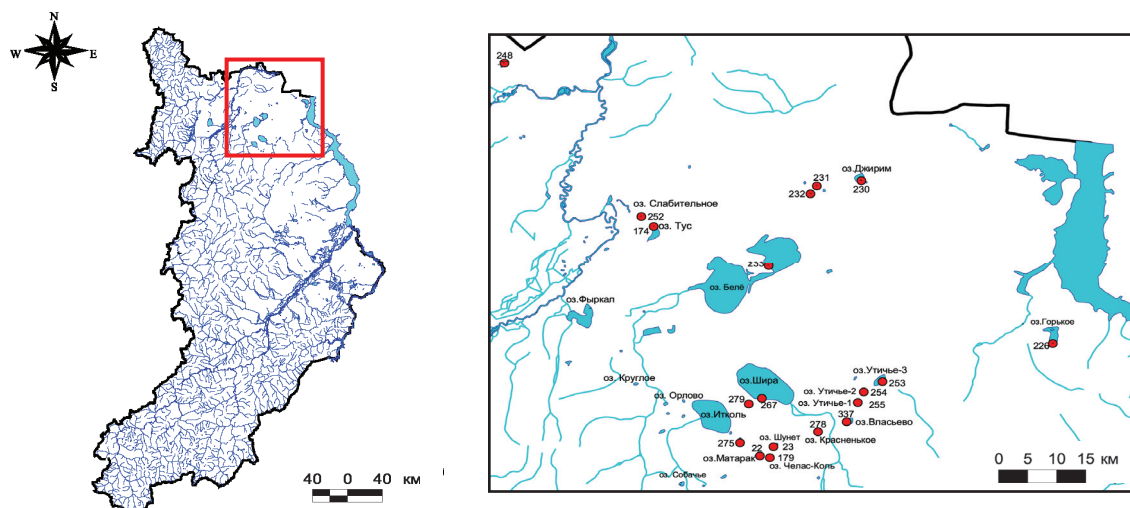


Рис. 1. Схема опробования соленых озер Северо-Минусинской котловины, Хакасия

дрокarbonатными. По катионному составу озера магниевые-натриевые.

В группе умеренно-солончатых озер минерализация изменяется от 3,80 до 8,81 г/л. Ионный состав вод весьма разнообразен, ведущим анионом является сульфат-ион. Исключением являются воды озера Власьево, в анионном составе которого увеличивается доля гидрокарбонат-иона и воды становятся гидрокарбонатно-сульфатными. Катионный состав характеризуется переменной долей ионов натрия и ионов магния. С ростом минерализации повышается доля хлор-иона и воды становятся хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатными в озере Утичье 1, хлоридно-сульфатными в озерах Утичье 2 и Утичье 3, сульфатно-хлоридными в оз. Слабительном и хлоридные в оз. Джирим. В ка-

тионном составе преобладающими элементами являются ионы магния и ионы натрия, при этом по мере роста минерализации увеличивается доля последнего.

Слабосоленые озера характеризуются минерализацией от 5,61 до 17,59 г/л. В анионном составе ведущими ионами являются хлор-ион и сульфат-ион. Так, воды озер Шунет и безымянного (т. 232) являются сульфатно-хлоридными, а озера Ширы, безымянного (т. 231) и Белё — хлоридно-сульфатными. По катионному составу воды магниевые-натриевые, исключение составляют безымянные озера (т. 231 и т. 232), которые являются натриевыми.

Группа слабых рассолов включает озера Кристалльное и Горькое с минерализацией 59,01 и 74,48 г/л соответственно. Воды оз. Кристалльное —

Таблица 1. Характеристика химического состава соленых озер Северо-Минусинской котловины

Номер точки на карте	Озеро	pH	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Минерализация, г/л	Тип вод (минерализация, г/л)
			мг/л									
179	Челас-Коль	8,8	33	716	188	39	53	67	208	13	1,32	Слабосоленоватые (1...3)
22	Матарак	8,0	57	829	128	49	56	80	228	14	1,44	
279	Озеро в п. Жемчужное	9,1	127	853	578	94	26	183	327	19	2,21	
278	Красненькое	8,7	55	725	614	206	43	103	455	21	2,22	
337	Власьево	9,3	222	1022	1270	327	24	327	573	31	3,80	Умеренносолоноватые (3...10)
255	Утичье 1	8,7	79	1354	1292	639	23	303	993	22	4,71	
253	Утичье 3	8,1	26	497	2399	1065	120	477	1000	27	5,61	
252	Слабительное	8,7	168	1293	1360	1420	16	173	1830	33	6,29	
254	Утичье 2	8,2	48	508	4104	1516	218	696	1600	16	8,71	
230	Джирим	9,0	264	1708	1380	2485	24	163	2770	19	8,81	
23	Шунет	8,6	84	537	2800	4615	122	841	2902	25	11,93	Слабосоленые (10...30)
233	Белё	9,6	420	1684	5600	1172	30	868	2700	44	12,52	
231	Безымянное	8,5	72	964	5750	1789	148	54	4050	40	12,87	
267	Ширы	9,5	138	1000	8030	2041	88	1040	3560	36	15,93	
232	Безымянное	8,9	120	622	5367	5254	104	89	6000	32	17,59	
248	Кристалльное	9,1	216	525	39100	110	98	105	18800	56	59,01	Слабые рассолы (50...100)
226	Горькое	8,8	732	3562	32500	12958	60	1427	23000	244	74,48	
174	Тус	8,7	468	1867	45100	32926	250	10700	23507	255	115,07	Крепкие рассолы (100...320)

сульфатные натриевые, в оз. Горьком повышается доля хлор-иона и воды хлоридно-сульфатные с тем же катионным составом.

Озеро Тус с минерализацией 115,07 г/л относится к группе крепких рассолов. По анионному составу это хлоридно-сульфатные воды практически с равной долей указанных ионов. По катионному составу воды магниевые-натриевые

В ионном составе рассматриваемых озер в зависимости от роста минерализации отмечается закономерное снижение доли гидрокарбонат-иона и ионов кальция, компонентов, свойственных пресным и слабоминерализованным водам, рис. 2, а. С ростом солености вод до 60 г/л тенденцию к увеличению имеют сульфат-ион и ионы натрия, при этом доля ионов магния уменьшается, рис. 2, б. При дальнейшем увеличении минерализации поведение указанных компонентов изменяется на противоположное и отмечается рост содержания хлор-иона. Поскольку в условиях испарительного концентрирования отмечается явное преобладание сульфат-иона над хлор-ионом, несомненно существуют дополнительные источники поступления первого – растворение гипса и окисление сульфидов.

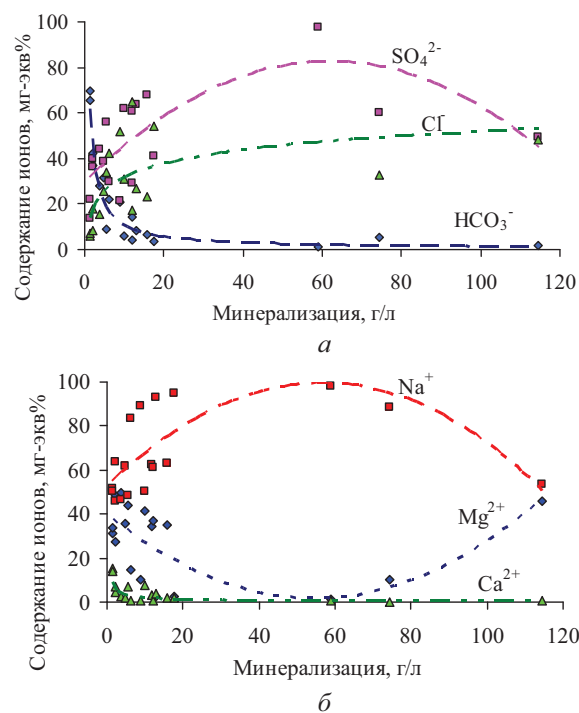


Рис. 2. Изменение доли основных ионов в озерах Северо-Минусинской котловины от минерализации

Устойчивость и возможность накопления в водах основных ионов определяется растворимостью соединений, которые они образуют. По мере увеличения минерализации в растворе накапливаются более растворимые соединения, что определяет устойчивость главных компонентов и их роль в химическом составе вод [6]. Для оценки соотношения основных соединений главных ионов в химическом составе вод использованы подходы М.Г. Ва-

ляшко [6, 7]. Согласно его представлениям соотношение основных ионов в растворе объясняется закономерными изменениями растворимости соединений в сложных равновесных системах, образованных главными компонентами природных вод, в этой связи им предложено разделять рассолы на 4 типа [7]. Принимая во внимание классификацию М.Г. Валяшко, воды рассматриваемых озер относятся преимущественно к сульфатнонатриевому типу ($K_1 < 1$, $K_2 > 1$, $K_3 \gg 1$, $K_4 > 1$ – случай 1, $K_4 < 1$ – случай 2) и только воды оз. Шунет принадлежат к сульфатномагниевому типу ($K_1 < 1$, $K_2 < 1$, $K_3 \gg 1$), табл. 2.

С ростом минерализации вод отмечается изменение их солевого состава. При минерализации вод до 2 г/л в солевом составе наблюдается преобладание наименее растворимых карбонатных солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2SO_4 , табл. 3. Увеличение минерализации озерных вод сопровождается ростом доли более растворимых сульфатных и хлоридных солей натрия Na_2SO_4 и, особенно, NaCl . Доля KCl в солевом составе невелика и с ростом минерализации уменьшается. Доля бромидов и боратов натрия в солевом составе весьма незначительна, ввиду малых содержаний Br и B в этих водах. Выделенные закономерности согласуются с рассмотренными ранее зависимостями содержания основных ионов от минерализации.

Таблица 2. Характеристика рассолов озер Северо-Минусинской котловины

Озеро	Коэффициенты типизации [7]			
	K_1	K_2	K_3	K_4
Сульфатнонатриевый рассол				
Власьево	0,9	1,8	47,8	20,1
Утичьё 1	1,0	2,0	48,9	21,6
Утичьё 3	0,2	1,3	52,2	1,5
Белё	0,6	2,2	149,1	27,7
Шира	0,2	2,1	175,6	4,8
Горькое	0,7	6,3	721,0	27,6
Тус	0,1	1,1	957,6	3,7
Челас-Коль	1,6	2,1	9,4	4,8
Матарак	1,7	1,9	9,4	5,5
озеро в п. Жемчужное	1,1	1,9	27,0	14,0
Красненькое	1,3	2,5	20,1	6,3
Слабительное	1,8	3,7	60,4	33,5
Джирим	2,5	4,5	60,9	30,7
Безымянное (т. 231)	1,5	11,7	124,3	2,5
Безымянное (т. 232)	1,1	10,1	117,8	2,7
Кристалльное	1,2	61,5	823,5	3,2
Утичьё 2	0,1	1,4	87,9	0,9
Сульфатномагниевый рассол				
Шунет	0,2	0,9	62,6	1,9

$$K_1 = \frac{\Theta_{\text{CO}_3^{2-}}^* + \Theta_{\text{HCO}_3^-}}{\Theta_{\text{Ca}^{2+}} + \Theta_{\text{Mg}^{2+}}}; \quad K_2 = \frac{\Theta_{\text{CO}_3^{2-}} + \Theta_{\text{HCO}_3^-} + \Theta_{\text{SO}_4^{2-}}}{\Theta_{\text{Ca}^{2+}} + \Theta_{\text{Mg}^{2+}}};$$

$$K_3 = \frac{\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}}{\Theta_{\text{Ca}^{2+}}}; \quad K_4 = \frac{\Theta_{\text{CO}_3^{2-}} + \Theta_{\text{HCO}_3^-}}{\Theta_{\text{Ca}^{2+}}}$$

Θ^* – содержание в мг-экв./л

Отмечается явное преобладание сульфатных солей в озерах, в ложе которых находятся отложения гипса (Шира, Белё, т. 231 и др.), а также Кристальное, где наблюдаются отложения мирабилита [3], растворение которого способствует поступлению сульфат-ионов в воды. Благодаря непрерывному взаимодействию вод с породообразующими минералами в результате гидролиза алюмосиликатов в воды поступают ионы натрия и магния, что приводит к образованию их сульфатных солей. В этих озерах отношение хлоридов натрия, как показателей концентрирования этих элементов под воздействием процессов континентального засоления, к сульфатным солям магния и натрия значительно ниже единицы, что свидетельствует о наличии дополнительных источников обогащения вод последними.

Формирование химического состава рассматриваемых соленых озер происходит в условиях аридного климата под влиянием процессов испарительного концентрирования. Для демонстрации эффекта испарения использован хлоридный ион – стабильный компонент, который накапливается в растворе и не удаляется при взаимодействии с горными породами и не формирует вторичных минералов, пока воды не достигают значительной солености [8].

Положение точек на рис. 3, а, свидетельствуют о преимущественно пропорциональном концентрировании сульфат-иона в процессе испарительного концентрирования наряду с хлор-ионом. Иногда отмечается дополнительное поступление сульфат-иона в воды, о чем свидетельствует положение точек выше линии. Вероятно, это связано с растворением сульфатных минералов. Положение точек ниже линии на рис. 3, а, свидетельствует об удалении сульфат-иона в процессе вторичного минералообразования, что характерно для озер Слабительное, Джирим, Шунет и безымянное (т. 232).

Диаграмма зависимости концентрации ионов натрия от концентрации хлор-иона, рис. 3, б показывает, что большинство точек ложатся вблизи линии, что свидетельствует о наличии влияния процессов испарения на концентрирование ионов натрия в растворе, при совместном действии других процессов. В водах с минерализацией 1,3...3,8 г/л ($lgm_{Cl} \leq 1$) наблюдается более активное поступление ионов натрия в результате растворения алюмосиликатов. В водах с минерализацией 4,7...115,07 г/л интенсивность накопления ионов натрия и хлор-иона практически выравниваются, ведущим процессом концентрирования ионов натрия является испарение. Следовательно, процессы испарительного концентрирования имеют определяющее зна-

Таблица 3. Солевой состав и химический тип озерных вод Северо-Минусинской котловины

Озеро	Солевой состав, %						Минерализация, г/л	Химический тип
	Сульфатнонатриевый рассол ($K_4 > 1$, случай 1)							
	Ca (HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	NaCl		
Утичье 2	6,10	1,9	41,8	18,9	0,3	31,0	8,71	SO ₄ -Cl Na-Mg
	Сульфатнонатриевый рассол ($K_4 < 1$, случай 2)							
	Ca(HCO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	NaCl		
Челас-Коль	20,1	41,8	–	29,0	8,3	–	1,32	HCO ₃ Na-Mg
Матарак	20,8	49,0	–	19,8	10,4	–	1,44	HCO ₃ Na-Mg
Озеро в п. Жемчужное	4,5	44,2	8,1	33,9	5,6	3,6	2,21	HCO ₃ -SO ₄ Mg-Na
Красненькое	7,4	28,9	–	43,8	6,2	13,7	2,22	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg
Утичье 1	1,7	31,4	5,7	34,4	1,2	25,6	4,71	SO ₄ -HCO ₃ -Cl Na-Mg
Власьево	2,3	29,7	21,5	29,0	2,8	14,8	3,80	SO ₄ -HCO ₃ Mg-Na
Утичье 3	6,8	2,4	41,9	14,8	0,9	33,2	5,61	SO ₄ -Cl-Na-Mg
Белё	0,9	14,7	25,4	40,4	0,3	18,3	12,52	SO ₄ Na-Mg
Шира	1,8	4,9	30,4	38,9	0,2	23,7	15,93	SO ₄ Na-Mg
Слабительное	0,9	17,0	–	34,0	1,1	46,9	6,29	Cl-SO ₄ Na
Джирим	1,1	11,8	–	25,4	0,3	61,4	8,81	Cl-SO ₄ Na
Безымянное, т. 231	4,1	2,4	–	65,8	0,3	27,4	12,87	SO ₄ -Cl Na
Безымянное, т. 232	1,9	1,9	0,9	40,6	0,1	54,7	17,59	Cl-SO ₄ Na
Кристальное	0,6	0,4	0,6	97,9	–	0,4	59,01	SO ₄ Na
Горькое	0,3	5,0	5,6	55,9	0,1	33,1	74,48	SO ₄ -Cl Na
Тус	0,7	0,9	45,3	4,3	–	48,9	115,07	SO ₄ -Cl Na-Mg
	Сульфатномагнийевый рассол							
	Ca (HCO ₃) ₂	Mg (HCO ₃) ₂	MgSO ₄	MgCl ₂	KCl	NaCl		
Шунет	3,1	1,4	29,6	4,0	0,2	61,8	11,93	Cl-SO ₄ Na-Mg

Примечание. Ионы в характеристике химического типа приведены в порядке уменьшения.

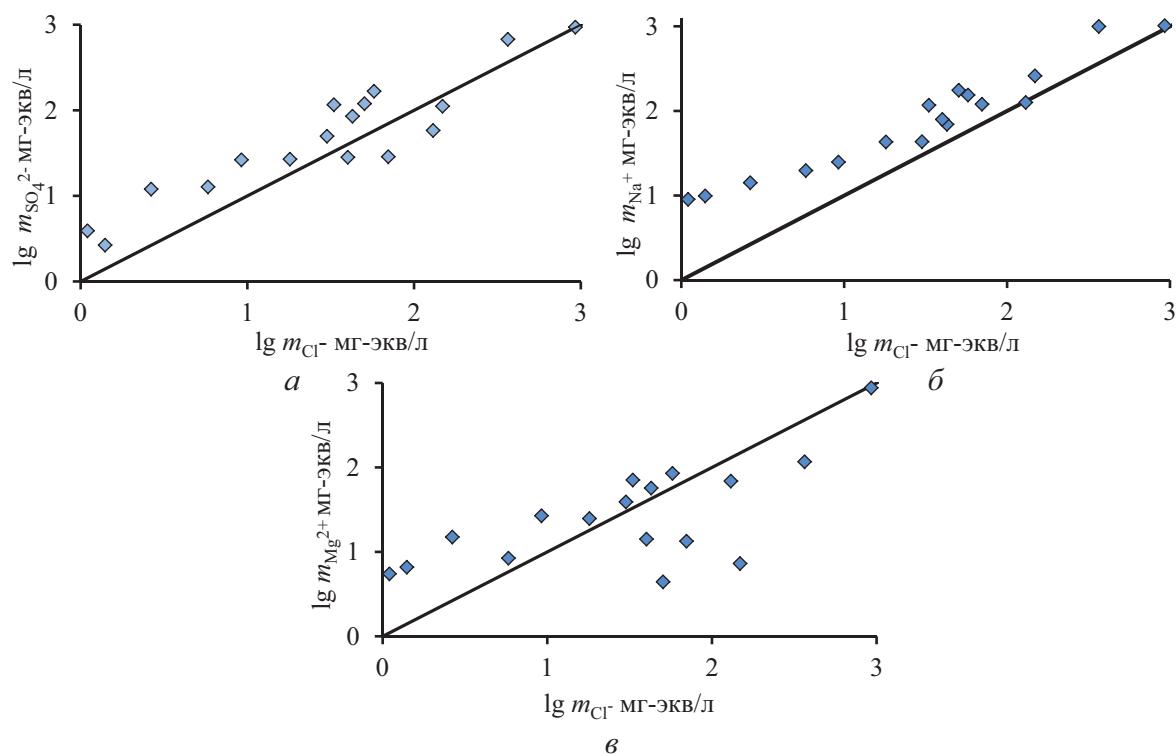


Рис. 3. Зависимость концентрации сульфат-иона (а), ионов натрия (б), ионов магния (в) от концентрации хлор-иона в водах соленых озер Хакасии. Линия с наклоном 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении

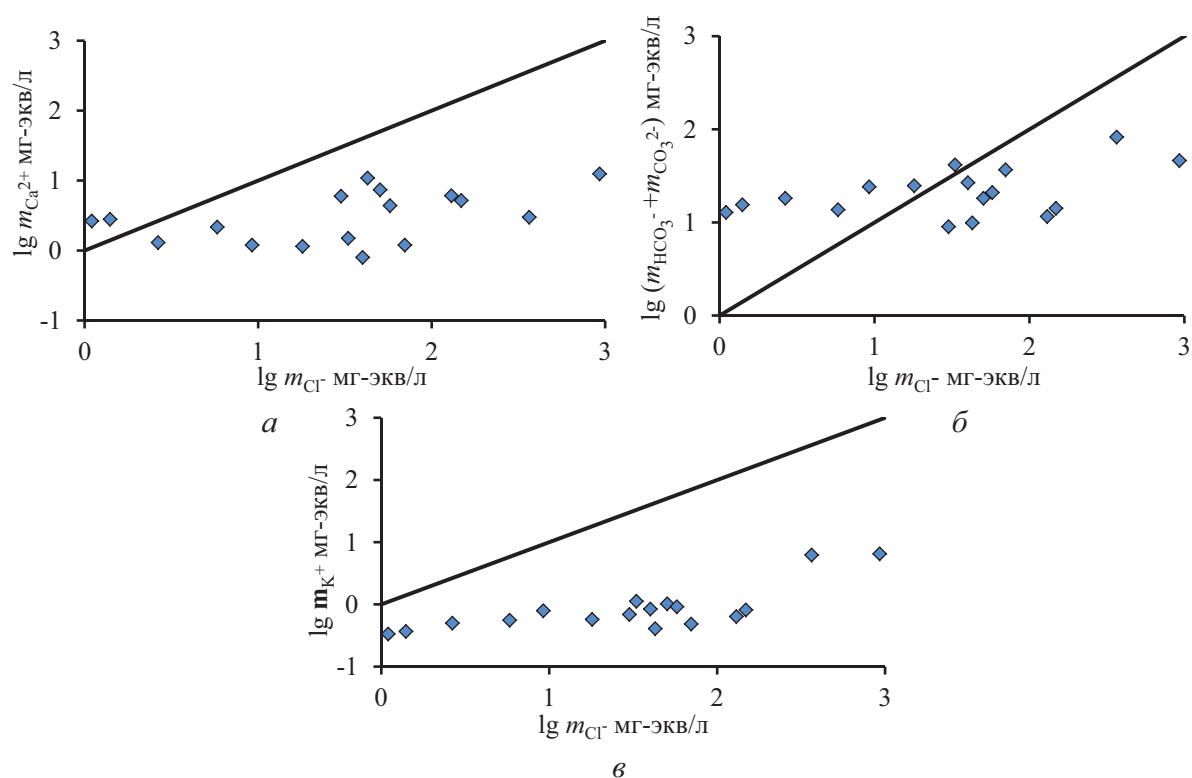


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов кальция (а), карбонатных ионов (б), ионов калия (в) от концентрации хлор-иона в водах соленых озер Северо-Минусинской котловины, Хакасия. Линия с наклоном 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении

чение в повышении содержания натрия при формировании более минерализованных вод озер.

На начальных стадиях в слабосолоноватых водах отмечается поступление ионов магния в раствор за счет выветривания горных пород и наложенное влияние процессов испарения. В более соленых озерах отмечаются процессы удаления ионов магния из раствора, рис. 3, в. Подобное поведение обусловлено связыванием ионов магния во вторичные минералы, что активизируется под действием процессов испарительного концентрирования. Процессы удаления ионов магния из раствора наблюдаются в озерах Слабительное, Джирим, Шунет, Горькое, безымянное (т. 231 и т. 232).

Концентрация карбонатных ионов и ионов кальция практически не изменяется при увеличении содержания хлор-иона, и, следовательно, процессы испарительного концентрирования не играют существенной роли в концентрировании указанных ионов. Определяющими для рассматриваемых ионов являются процессы взаимодействия в системе вода-порода.

Карбонатный барьер является основным лимитирующим фактором накопления кальция в растворе на начальных стадиях взаимодействия вод с горными породами. По мере увеличения солености вод возникает сульфатный барьер, значение которого для рассматриваемых вод велико. Безусловно, процессы испарения способствуют увеличению концентрации ионов кальция в растворе, но карбонатный и сульфатный барьеры поддерживают ее на одном уровне, что показано на рис. 4, а.

Согласно рис. 4, в процессы испарения практически не оказывают влияния на концентрирование в растворе ионов калия. Положение точек на графике обусловлено малой его распространенностью в водовмещающих породах и проявлением процессов вторичного минералообразования.

Таким образом, анализ представленных данных позволяет предположить, что на формирование хи-

мического состава соленых озер значительное влияние оказывают процессы обогащения вод химическими элементами за счет выветривания горных пород наряду с испарительным концентрированием.

Заключение

Показано, что воды соленых озер Северо-Минусинской котловины Хакасии весьма разнообразны по величине общей минерализации и по соотношению основных ионов. С ростом минерализации отмечается увеличение в составе вод доли сульфат-иона, хлор-иона, ионов натрия, снижение концентрации гидрокарбонат-иона, ионов кальция и магния. При минерализации более 60 г/л отмечается снижение доли сульфат-иона, ионов натрия и увеличение доли ионов магния.

С ростом минерализации происходит изменение и солевого состава: в водах накапливаются наиболее растворимые соединения основных ионов. Солевой состав слабосолоноватых вод преимущественно представлен менее растворимыми карбонатными солями. В более соленых озерах основные ионы связаны в сульфаты и хлориды.

Исследование влияния процессов испарительного концентрирования на формирование состава вод показало, что они оказывают значительное влияние на увеличение концентраций хлор-иона и сульфат-иона, для которых характерно практически пропорциональное концентрирование в растворе, а также ионов натрия в соленых водах с минерализацией 4,7...115,07 г/л. На накопление в растворе карбонатных ионов, ионов кальция, магния и калия наряду с испарительным концентрированием определяющее влияние оказывают процессы взаимодействия в системе вода-порода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00929-а Госзадания «Наука» № 5.4573.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banks D., Parnachev V.P., Frengstad B., Holden W., Karnachuk O.V., Vedernikov A.A. The evolution of alkaline, saline ground- and surface waters in the southern Siberian steppes // *Applied Geochemistry*. – 2004. – V. 19. – № 12. – P. 1905–1926.
2. Водные ресурсы Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В.П. Парначева. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1999. – 171 с.
3. Парначев В.П., Вишневецкий И.И., Бэнкс Д., Макаренко Н.А., Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Архипова Н.В., Архипов А.Л. Минеральные озера Республики Хакасия (общая характеристика и состав вод) // *Вопросы географии Сибири*. – 2003. – Вып. 25. – С. 118–135.
4. Природные воды Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В.П. Парначева. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 183 с.
5. Кусковский В.С., Кривошеев А.С. Минеральные озера Сибири (юг Красноярского края). – Новосибирск: Наука, 1989. – 200 с.
6. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 397 с.
7. Методы анализа рассолов и солей / под ред. Ю.В. Марачевского, Е.М. Петровой. – Л.: Химия, 1964. – 404 с.
8. Драйвер Д. Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 440 с.

Поступила 03.10.2011 г.