

На правах рукописи



Гусева Наталья Владимировна

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ ВОД В РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТНО-
КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРАЗИИ**

Специальность 25.00.07 – «Гидрогеология»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Томск 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Официальные оппоненты

Галицкая Ирина Васильевна, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева Российской академии наук, главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией гидрогеоэкологии, г. Москва

Гаськова Ольга Лукинична, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении, г. Новосибирск

Плюснин Алексей Максимович, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией гидрогеологии и геоэкологии, г. Улан-Удэ

Ведущая организация

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Защита диссертации состоится «27» декабря 2018 г. в 14 часов 00 мин на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634034 г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук



Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Подземные воды, как важнейший элемент гидросферы Земли, активно участвуют в двух разнонаправленных процессах – рассеяния и концентрирования химических элементов, обуславливая геологическое преобразование вещества земной коры. Природные воды по своему составу весьма разнообразны, и природа этого разнообразия до сих пор вызывает споры среди ученых различных областей знаний. Взглянуть по-новому на эту проблему возможно при комплексном анализе всех компонентов окружающего мира: воды, породы, газов и органических веществ с учетом взаимодействий, которые между ними происходят, т.е. рассматривая систему вода-порода-газ-органическое вещество. В работах С.Л. Шварцева (Геологическая эволюция..., 2004, 2007) показано, что указанная система «способна к прогрессивной и даже антиэнтропийной эволюции, которая обеспечивает непрерывный рост все более сложных структур и явлений».

В процессе эволюции система вода-порода проходит ряд этапов, на каждом из которых формируются вторичный минеральный комплекс, соответствующий геохимический тип вод и геохимическая среда, между которыми существует глубокая генетическая связь. Геохимические свойства минералов и многокомпонентность состава вод влияют на взаимодействие в системе вода-порода в конкретной геохимической обстановке, что сказывается на растворении первичных пород и на осаждении вторичных минералов, а, следовательно, и на формировании особенностей химического состава природных вод. Известно несколько типов взаимодействия: латеритный, сиаллитный, бисиаллитный, содово-лессовый и солеобразующий, каждый из которых подразделяется на несколько подтипов. Специфика формирующегося химического состава природных вод при разных типах взаимодействия определяется соотношением масштабов преобразования горных пород и органического вещества при разных гидродинамических режимах. По мере эволюции системы вода–порода на фоне общего увеличения объема разрушающихся пород и роста солёности воды число связанных элементов возрастает, а освобождаемых относительно уменьшается, т.е. постепенно часть подвижных элементов переходит в разряд неподвижных. Таким образом, в аспекте учения о миграции химических элементов, важнейшей фундаментальной проблемой является обоснование влияния факторов самоорганизации системы вода-порода на механизмы дифференциации химических элементов в процессе ее геологической эволюции.

Цель исследований – выявление особенностей механизмов взаимодействия вод с горными породами в различных ландшафтно-климатических условиях горно-складчатых областей центральной Евразии и обоснование роли внешних и внутренних факторов эволюционного развития системы вода–порода в рассеянии и концентрировании химических элементов.

Основные задачи:

1. Изучить химический состав природных вод во всех районах исследования и выявить его особенности.
2. Оценить состояние насыщенности вод алюмосиликатными, карбонатными, сульфатными минералами.
3. Установить для каждого рассматриваемого объекта этап эволюционного развития системы вода-порода и обосновать геохимический тип вод.
4. Выявить особенности рассеяния и концентрирования химических элементов в системе вода-порода.
5. Описать механизмы взаимодействия вод с горными породами в различных условиях геохимической среды на разных этапах эволюционного развития системы вода-порода.
6. Оценить роль климатических и геолого-структурных факторов в формировании состава геохимических типов вод.

Объектами научного исследования являются подземные и поверхностные воды восточного склона Полярного Урала, района озера Поянху (Китай), Тувинской межгорной впадины и ее горного обрамления, Минусинских межгорных впадин, углекислые холодные и термальные подземные воды западного склона Восточного Саяна (на примере природного комплекса Чойган), а процессы формирования их состава представляют ***предмет исследования***. Исследование выбранных объектов, локализующихся в центральной части Евразии, позволяет проследить механизмы взаимодействия вод с горными породами на начальных этапах эволюционного развития системы вода–порода в различных ландшафтно-климатических условиях.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу работы положены материалы совместных полевых и камеральных исследований сотрудников ТПУ и ООО НПО «ГЕОСФЕРА» (г. Томск), Восточно-Китайского Технологического Университета (г. Наньчан), Китайского Геологического Университета (г. Пекин), Наньчанского Университета (г. Наньчан), Манчестерского Университета (г. Манчестер), Научно-исследовательского института медико-социальных проблем и управления Республики Тыва (г. Кызыл), Института земной коры СО РАН (г. Иркутск), Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН (г. Кызыл), полученные при личном участии автора. Временной интервал исследований охватывает период с 2005 по 2017 гг., за который было отобрано 1058 проб воды и 12 проб вторичной минеральной фазы. Основные результаты получены при выполнении проектов, поддержанных РФФИ, АВЦП, ФЦП, в которых автор являлся руководителем или ответственным исполнителем.

В рамках научных исследований автор выполнял обработку и интерпретацию большого объема гидрогеохимических данных по нескольким регионам, непосредственно осуществлял физико-химические расчеты и моделирование процессов, происходящих в системе вода-порода, для решения проблемы формирования химического состава природных вод в различных ландшафтно-климатических условиях. Собственные фактические данные, а

также обобщение и систематизация имевшегося материала, позволили автору обосновать механизмы формирования химического состава вод в разных ландшафтно-климатических условиях горно-складчатых областей центральной Евразии на примере конкретных природных объектов.

Методы исследования и подходы базируются на научном положении о геологической эволюции системы вода-порода с позиции ее равновесно-неравновесного состояния (Шварцев, 1998, Геологическая эволюция..., 2005, 2007). На каждом этапе эволюционного развития формируется определенный гидрогенно-минеральный комплекс, объединяющий вторичную минеральную фазу, геохимический тип вод и геохимическую среду.

Геохимический тип выделяется на основе равновесия вод с той или иной вторичной фазой, по сути, состав вод есть разность между составом растворяемых горных пород и той частью элементов, из которых образуются вторичные минералы. В отличие от химического типа название геохимического типа формируется с учетом параметров водного раствора, влияющих на формирование вторичной минеральной фазы, а не содержащихся в составе вод в преобладающем количестве.

Исследование в рамках работы предполагало комплексный подход, включающий анализ климатических, геологических и гидрогеологических условий, максимально полное изучение вещественного состава вод и вторичной минеральной фазы (при наличии), применение термодинамических расчетов, выявление особенностей химического состава природных вод в конкретных условиях и обоснование процессов его формирования.

Анализ вещественного состава вод выполнялся в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ методами титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, спектрофотометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и др. Исследование минерального и химического состава вторичной фазы осуществлялось в Центре коллективного пользования ТПУ, Нано-центре ТПУ атомно-эмиссионным, рентгенофазовым методами и др.

Физико-химические расчеты, необходимые для выявления форм миграции химических элементов и расчета равновесий воды с основными минералами, выполнялись с использованием программных комплексов HydroGeo, Селектор, GWB и PHREEQC.

Достоверность научных результатов обеспечивается применением современных теоретических подходов к обоснованию механизмов формирования химического состава природных вод, значительным объемом фактического материала, полученного лично автором и в результате ранее проведенных исследований других авторов, выполнением аналитических исследований в аккредитованных лабораториях современными надежными высокочувствительными методами, обсуждением результатов работы на конференциях и представлением их научной общественности в формате публикаций в рецензируемых российских и зарубежных изданиях.

Научная новизна работы:

- Для природных вод всех районов исследования по состоянию их насыщенности вторичными минералами обоснованы геохимические типы вод, соответствующие строго определенному этапу эволюционного развития системы вода–порода.

- Показана распространенность более 50 химических элементов в геохимических типах вод районов с гумидным климатом.

- Обосновано влияние геохимической среды на растворение первичных минералов и образование вторичной минеральной фазы.

- Проведена систематизация состава подземных вод на основе особенностей механизмов формирования химического состава.

- Показана распространенность РЗЭ в природных водах с различной геохимической обстановкой и обоснована ее роль в миграции РЗЭ в разных ландшафтно-климатических условиях.

- Обоснованы механизмы взаимодействия вод с горными породами в разных природно-климатических зонах горно-складчатых областей центральной Евразии.

- Показана роль климатических и геолого-структурных факторов в формировании геохимических типов вод в горно-складчатых областях центральной Евразии.

Практическая значимость. Результаты исследований использовались для совершенствования технологии гидрогеохимических поисков МПИ и эколого-геохимических исследований, а также при обосновании геохимических показателей повышения нефтеотдачи в рамках хоздоговорных работ. Некоторые полученные выводы могут быть использованы организациями, занимающимися поиском и эксплуатацией месторождений минеральных вод, развитием рекреационных ресурсов, а также решением экологических и водохозяйственных проблем. Механизмы формирования химического состава вод районов распространения многолетней мерзлоты могут быть использованы для разработки мероприятий по освоению Арктики в аспекте поиска МПИ, обеспечения населения качественной питьевой водой, обоснования сооружения объектов инфраструктуры. Результаты исследований используются в образовательном процессе в рамках реализации дисциплин «Общая гидрогеология», «Гидрогеохимические методы поисков МПИ» и при выполнении ВКР магистра.

Апробация. Основные положения и результаты исследований представлялись на международных и всероссийских конференциях: Международном симпозиуме по взаимодействию вод с горными породами в 2013 г. (WRI 13, г. Авиньон, Франция) и в 2016 г. (WRI 14, г. Эвора, Португалия), Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» в 2012 г. (г. Томск) и в 2015 г. (г. Владивосток), Всероссийских конференциях, посвященных 80- и 85-летию кафедры ГИГЭ ТПУ (2010, 2015 гг.) и на многих других научных мероприятиях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 60 работ, в том числе 20 в журналах из перечня изданий, рекомендованных ВАК, а также 15 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Статьи написаны в соавторстве со специалистами, которые не имеют возражений против защиты данной работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, включающего 333 наименования. Объем текста – 300 с., количество таблиц – 56, рисунков – 78. **Первая глава** «Постановка фундаментальной проблемы» включает информацию о существующих представлениях о механизмах формирования химического состава в различных ландшафтно-климатических и тектоно-магматических условиях. Во **второй главе** «Методика исследований» описаны полевые, лабораторные и камеральные методы получения и обработки гидрогеохимической информации. В **третьей главе** «Механизмы формирования химического состава природных вод районов с гумидным климатом» рассмотрены химический состав, формы миграции химических элементов, состояние равновесия природных вод с минералами горных пород, описаны условия формирования геохимических типов вод гумидных районов на примере водосборной территории озера Поянху (Китай) и восточного склона Полярного Урала, а также обоснованы механизмы формирования геохимической среды и ее влияние на процессы взаимодействия вод с горными породами. *На материалах третьей главы обосновывается первое защищаемое положение.* **Четвертая глава** «Механизмы формирования химического состава природных вод районов с аридным климатом» содержит информацию о химическом составе природных вод Тувинской впадины и ее горного обрамления, а также Минусинских впадин, показаны механизмы формирования кремнистого сульфатно-натриевого и кремнистого хлоридно-натриевого геохимических типов вод и описаны основные геохимические процессы, в том числе перераспределение химических элементов в системе вода-порода. *На основании четвертой главы обосновано второе защищаемое положение.* В **пятой главе** «Механизмы формирования химического состава подземных вод в зонах тектоно-магматической активизации» рассматриваются ионный, газовый и микрокомпонентный состав углекислых вод. Показаны закономерности поведения химических элементов в зависимости от показателей геохимической среды. Показано влияние геохимической среды углекислых холодных и термальных вод на процессы, протекающие в системе вода-порода. *На материалах пятой главы обосновывается третье защищаемое положение.* В **шестой главе** «Механизмы формирования геохимических типов природных вод» показана распространенность геохимических типов вод в районах исследования и обоснована роль зональных и аazonальных факторов в формировании зональных и аazonальных геохимических типов вод, что *позволило сформулировать четвертое защищаемое положение.*

Благодарности. Автор благодарит за многолетнее плодотворное сотрудничество, а также за совместное проведение исследований и обмен

идеями своего наставника к.г.-м.н. Ю.Г. Копылову. Глубокую признательность автор выражает д.г.-м.н., профессору, лауреату Государственной премии С.Л. Шварцеву за идейное вдохновение и научное консультирование в процессе выполнения работы. Степан Львович на протяжении многих лет направлял и сопровождал научно-исследовательскую деятельность соискателя. Автор признателен д.хим.н. Б.Н. Рыженко за значительную помощь, а также за творческое сотрудничество. Автор благодарен д.г.-м.н. В.К. Попову за поддержку в выполнении работы. За проведение совместных полевых исследований, за помощь в химико-аналитических работах и разностороннюю поддержку автор благодарит к.г.-м.н. А.А. Хвощевскую. Автор выражает благодарность к.хим.н. К.Д. Аракчаа, к.г.-м.н. Ч.К. Ойдуп, к.г.-м.н. К.М. Рычковой, О.Д. Аюновой за совместные исследования природных вод Тувы. Автор признателен всем сотрудникам Отделения геологии ИШПР ТПУ, кто на протяжении многих лет поддерживал интерес и стремление к выполнению этой работы.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

***Первое защищаемое положение.** В природных водах гумидных областей на начальных этапах эволюции системы вода-порода происходит активное растворение горных пород и переход максимального количества элементов в раствор, в том числе и таких элементов-гидролизатов как Fe, Al, Mn, а также РЗЭ и кремния. Формирование химического состава вод обусловлено взаимным влиянием процессов растворения минералов горных пород и комплексообразования, при определяющей роли геохимической среды. В условиях многолетней мерзлоты геохимическая среда способствует накоплению указанных элементов в водном растворе, а в условиях субтропического климата геохимическая среда подземных вод способствует удалению указанных элементов из раствора и их накоплению во вторичной минеральной фазе.*

Гумидные районы характеризуются избыточным увлажнением, что может наблюдаться как при низких, так и при высоких среднегодовых температурах воздуха. В работе особенности формирования химического состава природных вод гумидных районов рассматриваются на примере двух районов: водосборной территории озера Поянху, где господствует субтропический климат, и восточного склона Полярного Урала, где преобладает резко континентальный климат с отрицательной среднегодовой температурой (рис. 1).

Природные воды водосборной территории оз. Поянху (Китай)

Район исследований находится на юго-востоке Китая и представляет собой часть водосборного бассейна оз. Поянху, а именно бассейны рек Ганьцзян и Сюшуй. В административном отношении территория располагается в северной части провинции Цзянси. Климат района влажный субтропический, среднегодовая температура составляет около 17,5 °С. Регион характеризуется

обильными осадками, выпадающими, в основном, в виде дождей. Среднегодовое количество осадков варьируется в пределах 1400–2000 мм. В геологическом строении района участвуют образования всех геологических систем. Коренные породы, слагающие горные массивы, окружающие озеро, и относительно возвышенные территории, представлены алевролитами, аргиллитами, сланцами, туфогенными песчаниками, туффитами, роговиками и полимиктовыми конгломератами протерозойского возраста, прорванными гранитоидами и изредка магматическими породами основного состава. В гидрогеологическом отношении район исследований приурочен преимущественно к Наньчанскому и в меньшей степени Восточно-Наньчанскому артезианскому бассейну. Водоносными являются толщи песчано-глинистых и эффузивных пород мезозойского, палеогенового, неогенового и четвертичного возраста, а также трещинно-пористые отложения древних и современных кор выветривания. Гидрогеохимические исследования на территории водосбора оз. Поянху были выполнены в период с 2011 по 2015 гг. Всего было отобрано 132 пробы грунтовых и поверхностных вод и 6 образцов вторичной минеральной фазы. Опробованные подземные воды залегают на небольшой глубине (2–10 м).

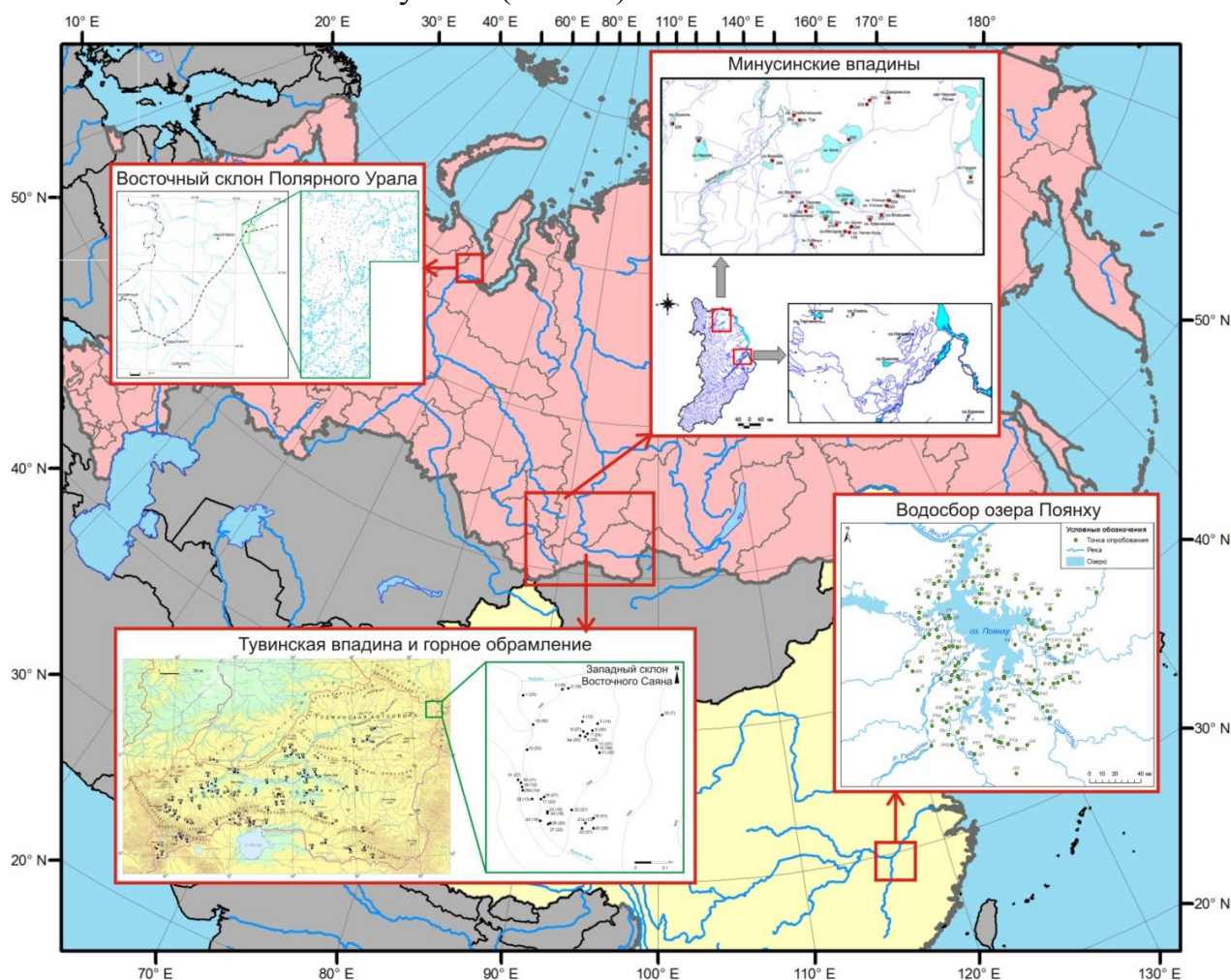


Рисунок 1 – Схема расположения районов исследования

Грунтовые воды преимущественно пресные с минерализацией до 500 мг/л (табл. 1). Среднее значение минерализации составляет 183 мг/л. Величина pH вод изменяется от 4,5 до 7,7 при среднем значении 6,2. Eh изменяется от –91 до 382 мВ при среднем значении 194 мВ. Состав грунтовых вод преимущественно гидрокарбонатный кальциевый или магниевый-кальциевый. В некоторых точках опробования наблюдаются высокие концентрации Cl^- и NO_3^- , реже Na^+ , K^+ и SO_4^{2-} . Содержание органических веществ в рассматриваемых подземных водах невелико, концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ составляет в среднем 1,2 мг/л. При этом, концентрация $\text{CO}_{2\text{св}}$ весьма высока и достигает 141 мг/л.

Таблица 1 – Химический состав природных вод водосборной площади оз. Поянху, мг/л

Компонент	Подземные воды			Поверхностные воды			Среднее для подземных вод зоны гипергенеза провинции субтропического климата [Шварцев, 1998]	Кларк речной воды ¹
	Min	Max	Среднее	Min	Max	Среднее		
pH	4,5	7,7	6,2	6,4	7,3	6,9	6,9	–
Eh, мВ	-91	382	194	51	270	143	–	–
HCO_3^-	2,4	353	50,5	12,2	43,9	33,5	119	–
SO_4^{2-}	0,16	148	10,4	7,50	22,4	13,2	6,2	–
Cl^-	0,99	102	14,2	2,60	17,2	9,37	8,2	5,5
NO_2^-	0,01	4,3	0,02	<0,01	3,15	0,91	–	–
NO_3^-	0,1	206	17,9	0,93	7,75	3,90	2,4	–
PO_4^{3-}	<0,01	1,8	0,05	<0,05	0,49	0,14	0,18	–
F^-	0,01	1,4	0,07	0,04	0,36	0,22	0,37	0,1
Br^-	0,01	0,69	0,05	<0,02	0,11	0,04	–	0,02
Ca^{2+}	1,8	98,2	19,0	5,39	16,8	12,7	19,8	12
Mg^{2+}	0,23	55,2	5,5	1,29	3,35	2,29	9,3	2,9
Na^+	1,0	58,3	12,1	1,30	10,9	6,84	12,5	5,0
K^+	0,23	76,0	2,7	1,32	2,88	2,00	2,4	2,0
NH_4^+	<0,05	6,4	0,10	0,09	0,58	0,25	0,14	–
Si	4,4	19,4	11,1	4,0	4,5	4,3	23,1	–
Минерализация	25	500	183	35	116	84	203	–
$\text{CO}_{2\text{св}}$	3,5	141	18,2	1,70	15,8	5,53	–	–
$\text{C}_{\text{орг}}$	0,34	7,6	1,2	1,45	3,56	2,34	8,2	–
Примечания ¹ по А. П. Виноградову (1967), с дополнениями по В. Н. Иваненко, В. В. Гордееву, А. П. Лисицину (1979) и В. В. Гордееву (1983) [Соловов и др., 1990]; «–» – данные отсутствуют.								

Поверхностные воды водосборной площади бассейна оз. Поянху ультрапресные с минерализацией до 116 мг/л, среднее значение составляет 84 мг/л. Кислотно-щелочные условия поверхностных вод сходны для всех опробованных водоемов и водотоков, среднее значение pH составляет 6,9.

Величина Eh поверхностных вод изменяется от 51 до 270 мВ и среднее значение – 143 мВ. Основными компонентами ионного состава являются HCO_3^- и Ca^{2+} . Средние концентрации основных компонентов химического состава в поверхностных водах значительно ниже, чем в грунтовых.

Сопоставление средних концентраций микрокомпонентов, представленных в таблице 2, показывает, что подземные воды района исследований значительно обеднены по сравнению с поверхностными водами Li, B, V, W и U и обогащены Al, Mn, Fe, Si, Sc, Co, As, Se, Y, Ba и редкоземельными элементами.

Таблица 2 – Микрокомпонентный состав природных вод водосбора оз. Поянху, мг/л

Элемент	Концентрация		Элемент	Концентрация	
	Подземные воды	Поверхностные воды		Подземные воды	Поверхностные воды
Li	$\frac{0,0002 - 0,01}{0,001}$	$\frac{0,004 - 0,007}{0,006}$	Cd	$\frac{<0,000005 - 0,001}{0,00003}$	$\frac{0,00002 - 0,00004}{0,00004}$
Be	$\frac{<0,00003 - 0,0004}{0,00007}$	$\frac{<0,00003}{<0,00003}$	Sn	$\frac{<0,00001 - 0,00005}{0,00001}$	$\frac{<0,00001 - 0,00005}{0,00001}$
B	$\frac{0,002 - 0,04}{0,004}$	$\frac{0,004 - 0,02}{0,01}$	Cs	$\frac{<0,000005 - 0,0002}{0,000081}$	$\frac{0,00007 - 0,0001}{0,00009}$
Al	$\frac{<0,001 - 0,98}{0,008}$	$\frac{0,004 - 0,02}{0,006}$	Ba	$\frac{0,0188 - 0,3}{0,09}$	$\frac{0,0213 - 0,02}{0,02}$
Si	$\frac{4,4 - 19,4}{11,1}$	$\frac{4,0 - 4,5}{4,3}$	La	$\frac{<0,000005 - 0,0006}{0,0001}$	$\frac{<0,000005 - 0,0003}{0,00002}$
Sc	$\frac{0,0001 - 0,0006}{0,0003}$	$\frac{0,0001 - 0,0002}{0,0001}$	Ce	$\frac{<0,000005 - 0,0009}{0,0001}$	$\frac{<0,000005 - 0,0007}{0,00003}$
Ti	$\frac{<0,001 - 0,007}{0,002}$	$\frac{0,001 - 0,01}{0,001}$	Pr	$\frac{<0,000005 - 0,00009}{0,000025}$	$\frac{<0,000005 - 0,00008}{0,000005}$
V	$\frac{<0,0001 - 0,03}{0,0002}$	$\frac{0,0009 - 0,001}{0,0009}$	Nd	$\frac{<0,000005 - 0,0003}{0,00009}$	$\frac{0,000005 - 0,0003}{0,00002}$
Mn	$\frac{0,004 - 4,9}{1,2}$	$\frac{0,029 - 0,05}{0,04}$	Sm	$\frac{<0,000005 - 0,00006}{0,00002}$	$\frac{<0,000005 - 0,00007}{0,000005}$
Fe	$\frac{0,02 - 56,0}{10,4}$	$\frac{0,01 - 0,2}{0,04}$	Eu	$\frac{<0,000005 - 0,00003}{0,000014}$	$\frac{<0,000005 - 0,0002}{0,000003}$
Co	$\frac{0,00008 - 0,008}{0,0005}$	$\frac{0,00008 - 0,0001}{0,00009}$	Gd	$\frac{<0,000005 - 0,00008}{0,000022}$	$\frac{<0,000005 - 0,00007}{0,000005}$
Ni	$\frac{<0,0001 - 0,008}{0,002}$	$\frac{0,0010 - 0,001}{0,001}$	Tb	$\frac{<0,000005 - 0,00001}{0,000004}$	$\frac{<0,000005 - 0,00001}{0,000003}$
Cu	$\frac{<0,0005 - 0,0009}{0,0003}$	$\frac{<0,0005 - 0,0009}{0,0006}$	Dy	$\frac{<0,000005 - 0,00006}{0,00002}$	$\frac{<0,000005 - 0,00008}{0,000003}$
Zn	$\frac{<0,002 - 0,021}{0,007}$	$\frac{<0,002 - 0,012}{0,005}$	Ho	$\frac{<0,000005 - 0,00001}{0,000005}$	$\frac{<0,000005 - 0,00002}{0,000003}$
Ga	$\frac{0,00001 - 0,00016}{0,00004}$	$\frac{0,00002 - 0,00004}{0,00002}$	Er	$\frac{<0,000005 - 0,00004}{0,000010}$	$\frac{<0,000005 - 0,00007}{0,000003}$
As	$\frac{0,0001 - 0,08}{0,01}$	$\frac{0,001 - 0,002}{0,002}$	Yb	$\frac{<0,000005 - 0,00003}{0,000008}$	$\frac{<0,000005 - 0,00009}{0,000003}$
Se	$\frac{<0,0005 - 0,0021}{0,0008}$	$\frac{<0,0005 - 0,0006}{0,0003}$	W	$\frac{<0,000005 - 0,000272}{0,00004}$	$\frac{0,000553 - 0,0007}{0,0006}$
Rb	$\frac{0,0006 - 0,04}{0,008}$	$\frac{0,002 - 0,006}{0,006}$	Re	$\frac{<0,000005 - 0,00003}{0,000008}$	$\frac{<0,000005 - 0,000005}{0,000003}$
Sr	$\frac{0,02 - 0,3}{0,1}$	$\frac{0,04 - 0,05}{0,05}$	Tl	$\frac{<0,000005 - 0,0001}{0,00003}$	$\frac{0,000009 - 0,00004}{0,00004}$
Y	$\frac{0,000007 - 0,0006}{0,0002}$	$\frac{0,000019 - 0,0005}{0,00003}$	Pb	$\frac{<0,00005 - 0,004}{0,00005}$	$\frac{<0,00005 - 0,0004}{0,00003}$
Mo	$\frac{<0,0005 - 0,008}{0,001}$	$\frac{0,0008 - 0,0020}{0,001}$	U	$\frac{<0,000005 - 0,0001}{0,00003}$	$\frac{0,0001 - 0,0002}{0,0002}$

Примечание: в числителе дроби – минимальное и максимальное содержание, в знаменателе – среднее значение.

При этом концентрации Fe и Mn в подземных водах более чем на порядок превышают аналогичные в поверхностных водах. Следует отметить, что

высокие концентрации железа и марганца встречаются в водах, характеризующихся также высокими содержаниями мышьяка и глеевой геохимической обстановкой.

По аналогии с работами (Wen et al., 1996; Ren et al., 2010; Nystrand et al., 2013) для исследования соотношения взвешенной, коллоидной и истинно растворенных форм химических элементов была проведена фильтрация вод через фильтры (размер пор 0,45 мкм) и процедура равновесного диализа (размер пор 0,001 мкм).

Согласно результатам, представленным на рисунке 2, большинство микрокомпонентов в подземных водах преимущественно мигрируют в истинно растворенной форме. Исключение составляют элементы-гидролизаты Al, редкоземельные элементы, иногда Fe, Ga и W. В ряде случаев отмечается значительная доля взвешенной фракции Fe, Al и редкоземельных элементов, вплоть до ее преобладания над коллоидной и истинно растворенной, что определяется влиянием как внутренних, так и внешних факторов миграции химических элементов.

В рассматриваемых водах отмечается низкая концентрация органических веществ, значительное влияние на поведение указанных элементов оказывают кислотно-щелочные и

окислительно-восстановительные условия. Так, концентрации железа в различных формах при разнообразных окислительно-восстановительных условиях варьируются в широких пределах (от 0,02 до 56,04 мг/л в растворенной форме, от 0,03 до 64,40 мг/л во взвешенной форме).

Установлено, что в водах, характеризующихся значениями Eh менее 16 мВ, железо содержится,

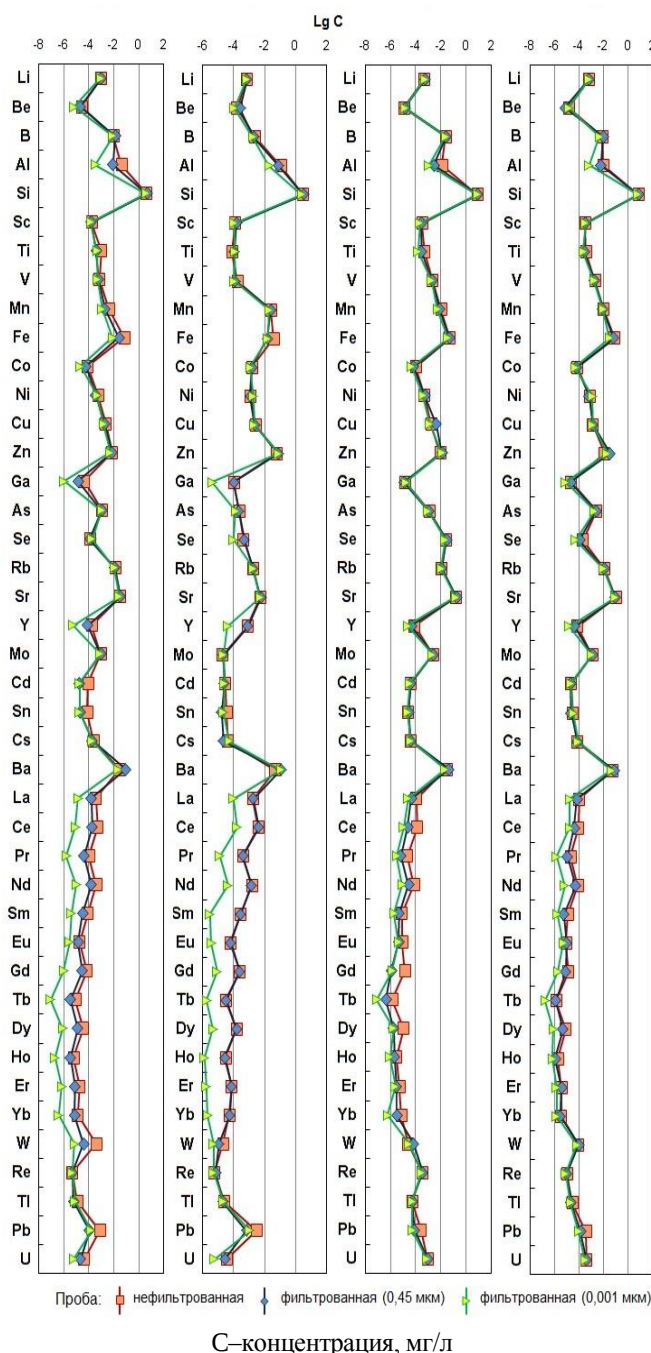


Рисунок 2 – Изменения концентраций микрокомпонентов в некоторых пробах подземных вод после процедуры фильтрации и равновесного диализа

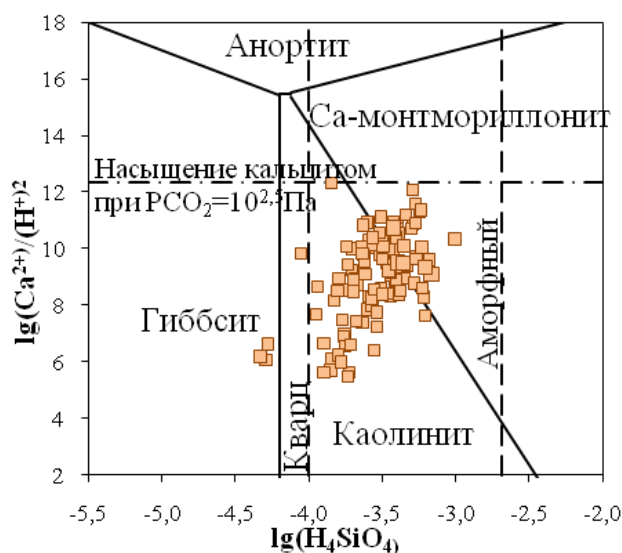


Рисунок 3 – Диаграмма полей устойчивости минералов с нанесением данных по подземным водам района оз. Поянху ($T\ 25\ ^\circ\text{C}$, $P\ 1\ \text{атм}$)

преимущественно, в растворенной форме, а в водах с более окислительной средой железо мигрирует преимущественно во взвешенной форме и склонно осаждаться в виде оксидов и гидроксидов.

С позиций эволюционного развития системы вода-порода типичной для рассматриваемых условий является стадия равновесия вод с каолинитом и гидроксидами железа, что подтверждается локализацией большей части точек на рисунке 3 в поле устойчивости каолинита.

В отдельных точках рассматриваемые воды насыщены монтмориллонитами и гидроксидами

алюминия (рис. 3). Анализ минерального состава отобранных шести образцов вторичной фазы рентгенофазовым методом показал преобладание каолинита (до 60 %), а также присутствие гётита, монтмориллонита.

Таким образом, в пределах водосборной территории озера Поянху в условиях субтропического климата формируются два геохимических типа вод: алюминиево-кремнистый (равновесный с каолинитом) и кремнистый Са-Mg-Na (равновесный с Са-Mg-Na-монтмориллонитами). Подземные воды алюминиево-кремнистого геохимического типа являются наиболее типичными для рассматриваемых ландшафтно-геохимических условий и залегают неглубоко (2–10 м) в зоне трещиноватости коренных пород разного состава и реже непосредственно в коре выветривания. Минерализация подземных вод алюминиево-кремнистого геохимического типа очень низкая – сумма солей колеблется в пределах от 25 до 134 мг/л при среднем значении 75 мг/л. Подземные воды кремнистого Са-Mg-Na геохимического типа формируются на отдельных участках в условиях более замедленного водообмена. Минерализация вод по сравнению с водами алюминиево-кремнистого типа возрастает более чем в 4 раза и достигает почти 600 мг/л при среднем значении 318 мг/л.

Природные воды восточного склона Полярного Урала

Район исследований на восточном склоне Полярного Урала приурочен к междуречью двух крупных рек Ензорьяха и Юньяха и в административном отношении относится к Ямало–Ненецкому автономному округу. Среднегодовые температуры от $-5\ ^\circ\text{C}$ до $-8\ ^\circ\text{C}$ способствуют сохранению и развитию в рассматриваемом районе многолетней мерзлоты мощностью от 100 до 320 м. Мощность деятельного слоя составляет до 2,5 м. Наличие толщи

многолетнемерзлых пород определяет особенности гидродинамического режима вод. Характерными компонентами гидрографии района являются многочисленные озера, количество которых на рассматриваемой территории 170,2 км² достигает 140.

В геологическом отношении в районе выделяются 2 структурных этажа – палеозойский и мезозойский. Палеозойский этаж представлен 3 структурными ярусами: лудловско-нижнеэфельским, верхнеэфельско-живетским и живетско-среднекаменноугольным. Стратифицированные образования мезозоя представлены отложениями карнийско–норийского ярусов триаса (Черняев, 2005). Это преимущественно интрузивные и терригенные образования алюмосиликатного состава, локально встречаются карбонатные породы. Особенности стратификации подземных вод района обусловлены не столько строением и соотношением пород различных геологических комплексов, сколько мощностью и строением многолетнемерзлой толщи. По условиям залегания в пределах рассматриваемого района выделяются надмерзлотные, межмерзлотные, подмерзлотные воды и воды сквозных таликов. При проведении гидрогеохимических исследований опробовались надмерзлотные воды, пользующиеся повсеместным распространением в различных по генезису и возрасту породах. Опробование вод проводилось в июле 2005 г., всего отобрано 700 проб вод деятельного слоя, озер, рек и карьеров строительного камня.

Развитые в районе воды на фоне низкой общей минерализации (от 11 до 500 мг/л) характеризуются разнообразными кислотно-щелочными (рН изменяется 3,3 до 9,2) и окислительно-восстановительными условиями (Еh от –68 до 347 мВ) (табл. 3). Более кислые воды (рН 3,3–4,9) отмечаются в заболоченностях. В водотоках на склонах водораздельных пространств и на участках интенсивного развития озер кислотность вод снижается, и они становятся нейтральными, а озера даже слабощелочными. Воды преимущественно гидрокарбонатные магниевые-кальциевые или кальциево-магниевые, реже натриево-кальциевые. На участках техногенно-нарушенного ландшафта, где активно протекают процессы окисления сульфидных руд, значительно возрастает доля SO₄²⁻ (до 25 %-экв) и воды становятся сульфатно-гидрокарбонатными кальциевыми. Особенностью микрокомпонентного состава вод междуречья Ензорьяхи и Юньяхи является накопление в растворе кремния и элементов-гидролизатов Fe, Mn, Al, которые в рассматриваемых водах достигают высоких концентраций (табл. 3).

Воды деятельного слоя разнообразны, однако преимущественно ультрапресные и слабокислые. Величина рН изменяется от 3,3 до 8,8, а минерализация варьируется от 13 до 500 мг/л. Воды гидрокарбонатные кальциевые. Их отличительной особенностью является накопление в растворе органических веществ – среднее содержание фульвокислот составляет 8,46 мг/л, гуминовых кислот – 1,28 мг/л. Кислая среда вод повышает их агрессивность по отношению к вмещающим породам, что способствует

интенсивному переходу элементов в раствор, а наличие органических веществ в растворе способствует формированию органоминеральных комплексов,

Таблица 3 – Химический состав вод междуречья Ензорьяхи и Юньяхи, мг/л

Компо- ненты	Содержание			
	Воды деятельного слоя	Реки	Озера	Среднее
pH	<u>3,3 – 8,8</u> 6,0	<u>3,8 – 8,2</u> 6,9	<u>5,3 – 9,2</u> 7,3	6,5
Eh, мВ	<u>-59 – 347</u> 173	<u>33 – 347</u> 170	<u>47 – 341</u> 175	178
HCO ₃ ⁻	<u>4,7 – 324,5</u> 57,5	<u>7,4 – 293,5</u> 64,8	<u>3,7 – 114,0</u> 47,0	65,0
Cl ⁻	<u>0,1 – 5,6</u> 0,40	<u>0,14 – 4,65</u> 0,38	<u>0,22 – 0,45</u> 0,30	0,35
SO ₄ ²⁻	<u>0,5 – 100</u> 1,5	<u>0,05 – 47</u> 1,8	<u>0,05 – 56</u> 0,2	4,0
Ca ²⁺	<u>0,93 – 85,87</u> 8,60	<u>1,47 – 66,13</u> 10,99	<u>1,01 – 28,39</u> 5,41	11,5
Mg ²⁺	<u>0,61 – 25,89</u> 4,51	<u>0,61 – 21,66</u> 4,16	<u>0,52 – 17,11</u> 3,68	4,6
Na ⁺	<u>0,05 – 42,49</u> 1,89	<u>0,53 – 19,01</u> 1,97	<u>0,51 – 13,41</u> 2,02	2,8
K ⁺	<u>0,024 – 7,47</u> 0,39	<u>0,014 – 1,20</u> 0,17	<u>0,06 – 1,24</u> 0,28	0,5
Минера- лизация	<u>13 – 500</u> 80	<u>17 – 385</u> 80	<u>11 – 193</u> 57	156
Si	<u>0,1 – 74,4</u> 3,7	<u>0,2 – 18,6</u> 2,3	<u>0,1 – 5,6</u> 0,7	2,9
Fe	<u>0,05 – 278,9</u> 1,6	<u>0,02 – 12,6</u> 0,4	<u>0,09 – 1,9</u> 0,4	0,25
Al	<u>0,01 – 42,09</u> 0,19	<u>0,007 – 51,44</u> 0,13	<u>0,013 – 1,30</u> 0,08	0,03
Mn	<u>0,003 – 37,1</u> 0,3	<u>0,058 – 4,2</u> 0,03	<u>0,005 – 0,3</u> 0,03	0,02

среднем значении 175 мВ. В водах озер отмечается наиболее высокие содержания Ni.

Окислительно-восстановительные условия речных вод характеризуются значениями Eh от 33 до 347 мВ, величина pH вод изменяется от 3,8 до 8,2, а максимальное содержание растворенных солей составляет 385 мг/л при среднем значении 80 мг/л. По химическому составу речные воды гидрокарбонатные кальциевые.

О состоянии насыщения рассматриваемых вод продуктами выветривания первичных пород свидетельствует кучное расположение точек на рисунке 4 а преимущественно в полях каолинита и в меньшей степени – гиббсита, монтмориллонита и кальцита. Значительное влияние на процессы взаимодействия вод с горными породами оказывает геохимическая среда. Преимущественно слабокислый характер среды повышает агрессивность вод к вмещающим отложениям, что способствует переходу химических элементов в раствор, а наличие в составе вод деятельного слоя высоких концентраций органических веществ определяет развитие в рассматриваемых водах процессов

что способствует накоплению в растворе Fe, Al, Mn, La, Eu, а также Co, Zn, Cu, Nb. Содержание указанных компонентов в водах деятельного слоя более чем в два раза выше, чем в реках и озерах. Тип водовмещающих отложений оказывает значительное влияние на химический состав вод деятельного слоя. Воды карбонатных отложений, распространенных локально, более щелочные, их минерализация почти в два раза выше, чем алюмосиликатных отложений. Воды озер являются ультрапресными с максимальной минерализацией менее 200 мг/л. Геохимическая обстановка озерных вод характеризуется pH от 5,3 до 9,2 при среднем значении 7,3 и Eh от 47 до 341 мВ при

комплексобразования, что можно проследить при оценке насыщенности вод вторичными минералами (рис. 4 б).

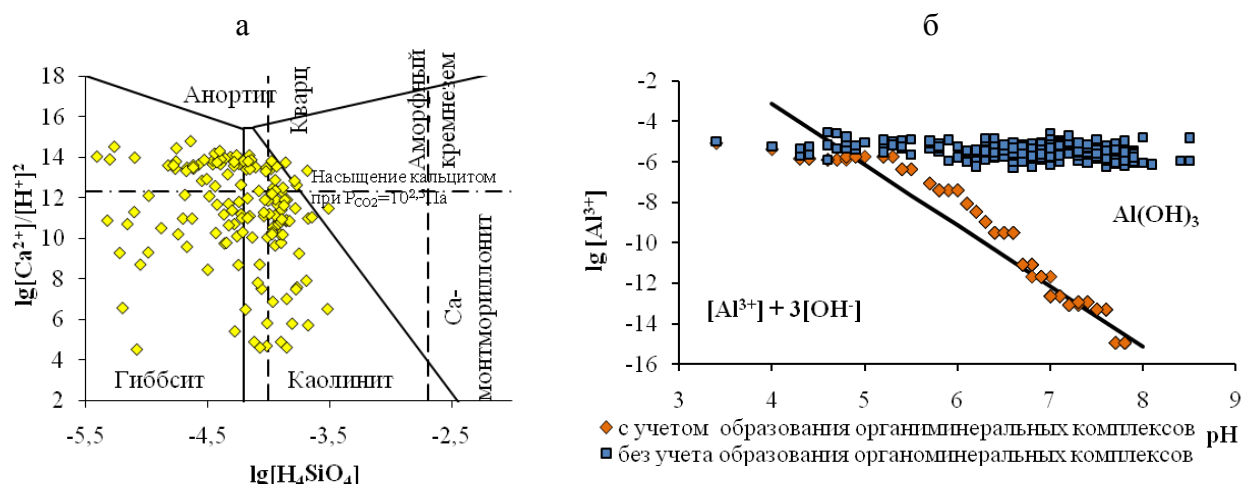


Рисунок 4 – Диаграммы полей устойчивости минералов с нанесением данных по составу вод междуречья Ензоряхи и Юньяхи

Как показано на рисунке 4 б без учета комплексобразования в водах отмечается значительная насыщенность гиббситом, в то время как при учете процессов комплексобразования воды рассматриваемого района находятся лишь в околоравновесном состоянии.

Таким образом, в пределах восточного склона Полярного Урала в условиях распространения многолетней мерзлоты формируются следующие геохимические типы вод: кислый кремнисто-органогенный и алюминиево-кремнистый (равновесный с каолинитом), кремнистый кальциевый (равновесный с Са-монтмориллонитом), кремнистый карбонатно-кальциевый (равновесный с кальцитом). Типичным для рассматриваемых условий является широкое распространение вод равновесных с каолинитом, при этом остальные геохимические типы вод формируются локально. Выделенные геохимические типы вод различаются по минерализации, рН, концентрациям типоморфных элементов и, прежде всего, алюминия, железа, кремния, кальция. Вместе с тем, по ионному составу природные воды разных геохимических типов гидрокарбонатные преимущественно кальциево-магниевые или магниево-кальциевые.

Механизмы формирования химического состава вод

В районах распространения многолетней мерзлоты и в условиях субтропического климата формируются воды близкого химического состава. Их минерализация достигает 500 мг/л, но в среднем составляет до 200 мг/л. Кислотно-щелочные условия вод характеризуются средней величиной рН до 6,2. В исследуемых районах распространены гидрокарбонатные кальциевые, кальциево-магниевые, реже натриево-кальциевые воды. Схожий ионный состав и низкая минерализация вод определяются малым временем взаимодействия с горными породами. Только в условиях многолетней мерзлоты это связано с нахождением воды большую часть года в твердом состоянии, а в условиях

субтропического климата – с активным водообменом. Геохимическая среда рассматриваемых вод формируется в условиях малого времени взаимодействия в системе вода-порода, при этом в районах многолетней мерзлоты восточного склона Полярного Урала она определяется поступлением органических кислот, а в районах субтропического климата водосборной территории озера Поянху – обогащением продуктами минерализации органического вещества, что в обоих случаях приводит к снижению величины pH. Кислые условия среды являются благоприятными для миграции элементов-гидролизатов Al, Fe, PЗЭ и др.

Разнообразный состав первичных алюмосиликатов, с которыми взаимодействуют воды, и их агрессивность к вмещающим отложениям на начальных этапах взаимодействия в системе вода-порода определяют перевод в раствор максимального числа химических элементов. В результате растворения первичных алюмосиликатов все химические элементы переходят в раствор, однако воды не только растворяют, но одновременно и образуют вторичные минералы.

В условиях провинции субтропического климата подземные воды равновесны преимущественно с гидроксидами Fe и Al, каолинитом. Насыщенность рассматриваемых подземных вод гетитом и гиббситом показывает возможность формирования соответствующей вторичной минеральной фазы в рассматриваемых условиях, что также подтверждается наличием в водах коллоидных и взвешенных соединений соответствующих элементов.

Иная геохимическая среда в подземных водах провинции многолетней мерзлоты определяет иной механизм взаимодействия вод с горными породами, выражающийся как в характере растворения первичной породы, так и в особенностях образования вторичной минеральной фазы. Высвобождение химических элементов при гидролизе алюмосиликатов происходит с разной скоростью, на которую значительное влияние могут оказывать параметры геохимической среды. Так, интенсивность перехода в раствор 8-ми и 18-ти электронных элементов (в том числе Al, Fe, редкоземельные элементы и др.) увеличивается в подземных водах, содержащих повышенные концентрации лигандов, с которыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения. Образование растворимых комплексных соединений способствует отводу продуктов реакции и растворению твердой фазы. Формирование подвижных органоминеральных комплексов способствует накоплению в растворе элементов-комплексобразователей, что выражается в их повышенных содержаниях в водах, и препятствует их связыванию во вторичной минеральной фазе (Крайнов и др., 2012).

Влияние геохимической среды на процессы рассеяния и концентрирования химических элементов в рассматриваемых условиях можно проследить на основе анализа величин коэффициентов $Si/\Sigma\text{катионов}$, $Fe/\Sigma\text{катионов}$, $Al/\Sigma\text{катионов}$, свидетельствующих о перераспределении химических элементов в процессе эволюционного развития системы вода-порода. Во всех рассматриваемых условиях происходит связывание кремния вторичной

минеральной фазой, что иллюстрируется равной величиной Si/Σ катионов около 0,2 для подземных вод как в провинции многолетнемерзлых пород, так и субтропического климата. В то же время, отношения Fe/Σ катионов и Al/Σ катионов в подземных водах провинции многолетнемерзлых пород значительно выше (0,5 и 0,002, соответственно), чем в подземных водах провинции субтропического климата (0,002 и 0,00003, соответственно). Это свидетельствует о том, что указанные элементы по мере взаимодействия вод с горными породами в условиях многолетней мерзлоты в меньшей степени связываются вторичной фазой, накапливаются в растворе и достигают значительных концентраций: алюминий – до 42 мг/л, железо – до 279 мг/л.

Таким образом, в подземных водах районов многолетней мерзлоты формируется геохимическая среда, благоприятная для накопления элементов-гидролизатов в растворе, чему способствует наличие органических лигандов и слабокислый характер среды. Формирование органоминеральных комплексов препятствует процессу гидроксообразования, а перераспределение элементов-гидролизатов в системе вода–вторичная порода в рассматриваемых условиях происходит в сторону накопления их в растворе.

В то же время в слабокислых водах в условиях субтропического климата района озера Поянху насыщенность вод оксидами и гидроксидами железа и алюминия, отсутствие органических лигандов и формирование комплексных неорганических коллоидных соединений указанных элементов способствуют их накоплению во вторичной минеральной фазе. В указанных условиях воды образуют вторичные минералы, среди которых доминируют гидроксиды Fe, каолинит, реже монтмориллонит, гидроксиды Al. Таким образом, в результате активно протекающих процессов вторичного минералообразования в подземных водах водосборной территории озера Поянху происходит перераспределение элементов-гидролизатов между водой и вторичной породой в сторону последней.

Второе защищаемое положение. В аридных условиях на территории межгорных впадин распространены разнообразные по составу и минерализации воды. Специфика вод в этих условиях определяется особенностями состава вмещающих отложений – наличием вкраплений сульфидных минералов и эвапоритов, а также процессами испарительного концентрирования, наиболее ярко проявляющимися в формировании состава соленых озер. Под влиянием испарительного концентрирования происходит трансформация анионного состава вод, повышается соленость и изменяется геохимический тип вод, но неизменным остается этап эволюционного развития системы вода-порода.

В гидрогеологическом отношении аридные районы ассоциируются с областями континентального и приморского засоления. Геоморфологически эти области приурочены к депрессиям, межгорным впадинам, низменностям и т.д. Для этих районов характерен дефицит увлажнения, т.е. преобладание испарения над осадками. Под влиянием природных факторов здесь формируется

испарительный режим подземных вод и незначительный водообмен, что способствует накоплению в подземных водах солей и приводит к трансформации их состава. В данной работе рассматриваются особенности формирования химического состава природных вод в аридных условиях на примере двух районов: Тувинской межгорной впадины и её горного обрамления и Минусинских межгорных впадин.

Подземные воды Тувинской впадины и её горного обрамления

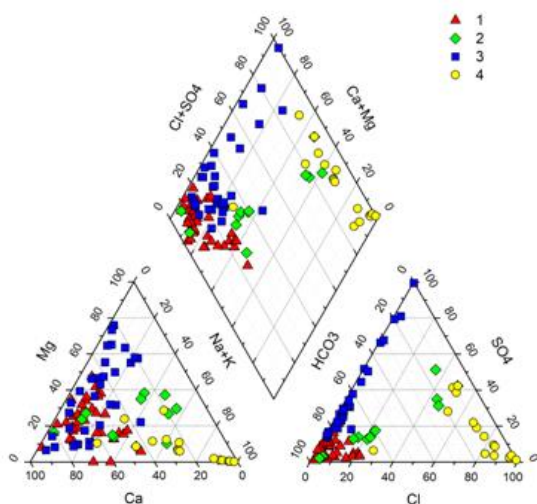
В исследуемом районе отмечается сочетание разнообразных природно-климатических, ландшафтно-геохимических и геолого-гидрогеологических условий. Различная степень расчлененности рельефа, хорошо выраженная вертикальная зональность в смене ландшафтно-климатических условий, неравномерная экзогенная трещиноватость, большое количество тектонических нарушений обуславливают весьма неравномерную обводненность горных пород, пестрый химический состав и минерализацию подземных вод. В основу исследования положены материалы гидрогеохимического опробования, проведенного в период с 2009 по 2017 гг. В ходе полевых работ была отобрана 101 проба воды из родников, скважин и колодцев.

Соленость рассматриваемых вод изменяется, в основном, от 1 до 6 г/л, лишь в одной точке (родник Дус-Даг) минерализация воды составляет 315 г/л. Величина pH изменяется от 3,2 до 10 (табл. 4). Ионный состав вод также разнообразен, однако преобладают воды с высокой долей сульфат-иона и хлорид-иона. В катионном составе вод наряду с доминированием ионов натрия отмечается высокая доля ионов магния. Учитывая особенности ландшафтно-климатических условий разгрузки, специфику химического состава вод и водовмещающих отложений, интенсивность водообмена, рассматриваемые воды были разделены на четыре группы (табл. 4).

Таблица 4 – Химический состав подземных вод Тувинской впадины и её горного обрамления, мг/л

Показатель	Воды зоны выщелачивания			Воды континентального засоления			Воды растворения и окисления рудных минералов			Воды выщелачивания солей		
	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред*	Мин.	Макс.	Сред**	Мин.	Макс.
pH	7,5	6,1	9,8	7,6	7,0	7,9	7,6	3,2	8,4	7,5	6,3	8,3
HCO ₃ ⁻	143,7	30,0	295,0	393,3	174,5	1031,0	406,3	69,0	1610,0	187,7	42,7	446,5
SO ₄ ²⁻	10,2	1,1	19,7	165,7	6,3	670,0	198,8	25,4	3605,0	289,9	17,7	2924,0
Cl ⁻	2,9	0,3	16,2	141,9	6,6	622,0	7,2	1,0	26,3	1108,4	53,2	188150,0
F ⁻	0,8	0,1	3,6	0,3	0,1	0,4	0,5	0,1	1,8	2,2	0,2	6,9
Ca ²⁺	33,6	5,0	68,0	81,4	46,0	122,0	88,7	23,5	460,0	159,1	14,0	1595,0
Mg ²⁺	8,5	0,0	20,7	45,5	7,9	145,0	60,5	4,3	594,0	36,9	1,2	131,0
Na ⁺	8,8	0,3	38,0	139,9	2,6	512,0	36,8	1,5	200,0	665,0	34,3	121762,0
K ⁺	0,9	0,2	5,9	3,2	0,9	5,6	2,2	0,7	11,1	7,4	1,8	268,2
Fe	0,3	н/д	3,0	н/д	н/д	н/д	0,2	0,0	0,9	н/д	н/д	н/д
Si	7,2	2,0	14,0	5,1	3,5	8,6	5,8	2,1	12,0	5,3	1,7	11,0
Минерализация	209	46	410	967	329	2590	796	128	4755	2456	420	314814
Количество проб	39			11			32			18		

Примечание * - среднее значение рассчитано без учета данных по роднику Ажиг-Суг; ** – среднее значение рассчитано без учета данных по роднику Дус-Даг, Сред. – среднее значение, Мин. – минимальное содержание, Макс. – максимальное содержание.



1 – воды зоны выщелачивания, 2 – воды континентального засоления, 3 – воды растворения и окисления рудных минералов, 4 – воды выщелачивания солей.

Рисунок 5 – Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу подземных вод Тувинской впадины и её горного обрамления

Воды зоны выщелачивания – это пресные подземные воды с минерализацией от 46 до 410 мг/л и со средней величиной pH 7,5, распространенные преимущественно в горно-складчатых сооружениях в условиях таежного ландшафта вне зон распространения сульфидной минерализации. По ионному составу преимущественно гидрокарбонатные кальциевые (рис. 5). Эти воды характеризуются максимальной среди всех рассматриваемых вод средней концентрацией кремния – 7,9 мг/л, что определяет их насыщенность каолинитом и Са-монтмориллонитом (табл. 5). Эти воды в большей степени соответствуют «фоновому» взаимодействию вод с горными

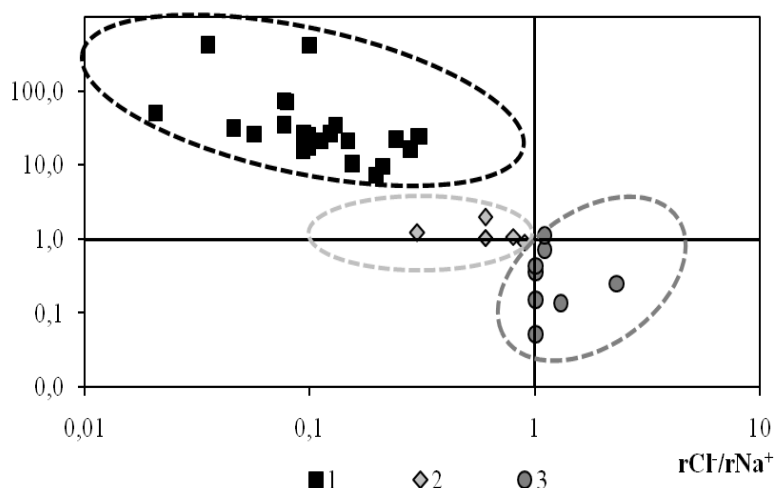
породами, т.е. в отсутствии каких-либо специфических гидрогеохимических процессов, о которых речь пойдет далее.

Для дальнейшей типизации вод Тувинской впадины кроме анализа гидрогеологических и геологических условий локализации их выходов использовались следующие отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и $r\text{Cl}^-/r\text{Na}^+$, согласно которым выделены воды континентального засоления, воды выщелачивания солей, воды растворения и окисления рудных минералов (рис. 6). Наименование выделенных групп вод сформулировано с учетом особенностей процессов формирования их состава.

Воды континентального засоления характеризуются величиной $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ от 0,8 до 1,2, что свидетельствует о пропорциональном концентрировании в них сульфат-иона и хлорид-иона (рис. 6).

Преимущественно это грунтовые воды, приуроченные к степным районам Тувинской впадины. Величина $r\text{Cl}^-/r\text{Na}^+$ в рассматриваемых водах колеблется от 0,3 до 1,7. Воды этой группы в большинстве своем нейтральные, в отдельных точках слабощелочные, величина pH изменяется от 7,0 до 7,9. Минерализация вод варьируется от 0,3 до 2,6 г/л при средней величине 0,9 г/л. В эту группу были включены родники, имеющие не типично низкую минерализацию для вод зоны континентального засоления около 0,3 г/л, однако, обращает на себя внимание высокое содержание хлорид-иона и сульфат-иона, соотношение которых равно 1. Это свидетельствует о начальных стадиях засоления и формировании вод с повышенной минерализацией за счет процессов испарительного концентрирования. По ионному составу рассматриваемые воды весьма разнообразны (рис. 5).

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$



1 – воды растворения и окисления рудных минералов, 2 – воды континентального засоления, 3 – воды выщелачивания солей.

Рисунок 6 – Типизация подземных вод Тувинской впадины и ее горного обрамления по отношению $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ и величине генетического коэффициента $r\text{Cl}/r\text{Na}$

В анионном составе подземных вод с минерализацией до 1 г/л преобладает гидрокарбонат-ион с высокими долями сульфат-иона и хлорид-иона, в остальных водах, характеризующихся более высокой минерализацией, преобладает хлорид-ион. Под влиянием процессов испарительного концентрирования изменяется химический состав собственно пресных грунтовых подземных вод, и формируются хлоридно-сульфатные или сульфатно-хлоридные воды с отношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ около

единицы. Катионный состав рассматриваемых вод также разнообразен.

Увеличение концентраций хлорид-иона вне связи с увеличением концентрации сульфатов свидетельствует о возможности избирательного обогащения вод хлорид-ионом, что особенно интересно при пропорциональном повышении концентраций натрия. На участках развития соленосных отложений девона химический состав подземных вод характеризуется разным количественным соотношением хлорид-иона с другими анионами при преобладании соотношения с натрием близким к единице. Для этих вод свойственны более низкие величины $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ от 0,02 до 1,3, что свидетельствует о дополнительном источнике поступления хлорид-иона за счет растворения солей преимущественно хлоридно-натриевого состава, имеющих в водовмещающих породах. Воды этой группы солоноватые и имеют среди рассматриваемых вод самую высокую минерализацию, которая в среднем составляет 2,5 г/л. Величина pH изменяется от 6,3 до 8,3. Преимущественно воды этой группы относятся к хлоридному натриевому химическому типу (рис. 5). Воды этой группы характеризуются максимальной концентрацией иона натрия, которая изменяется от 34 до 1630 мг/л при средней величине 665 мг/л. Остальные катионы представлены в водах в значительно меньших количествах (табл. 4). При этом с ростом минерализации происходит закономерное увеличение содержаний иона натрия и уменьшение ионов кальция и магния.

Наиболее ярким представителем рассматриваемой группы вод является родник Дус-Даг. Воды этого родника являются рассолами и имеют минерализацию 315 г/л. Столь высокая соленость обусловлена его

приуроченностью к месторождению каменной соли Дус-Даг. Состав соленосной залежи полностью определяет ионный состав родника, который по химическому типу относится к хлоридным натриевым водам. Концентрации ведущих ионов – натрия и хлорид-иона здесь составляют 122 и 188 г/л, соответственно. В значительно более низких концентрациях в роднике Дус-Даг содержатся сульфат-ион и кальций (2,9 и 1,6 г/л, соответственно), однако это максимальные концентрации этих ионов в водах рассматриваемой группы.

Таблица 5 – Параметр насыщенности подземных вод Тувинской впадины и её горного обрамления вторичными минералами

Минерал	Воды зоны выщелачивания			Воды континентального засоления			Воды растворения и окисления рудных минералов			Воды выщелачивания солей		
	Сред	Мин	Макс	Сред	Мин	Макс	Сред	Мин	Макс	Сред	Мин	Макс
Каолинит	1,2	0,2	1,8	1,1	0,6	2,0	1,1	0,7	2,6	0,9	0,00 7	1,6
Са-монтмориллонит	1,2	-4,8	5,1	1,3	-0,8	5,3	1,1	-1,1	4,2	0,1	-5,1	3,1
Mg-монтмориллонит	0,7	-5,9	4,2	1,0	-0,8	4,9	0,8	-1,0	3,1	-0,6	-5,9	2,1
Na-монтмориллонит	-2,1	-6,5	0,6	-1,1	-2,2	0,3	-1,9	-3,4	-0,4	-0,9	-3,3	1,1
Кальцит	-0,4	-2,4	0,8	0,4	-0,3	1,0	0,2	-5,1	0,9	0,1	-2,2	1,0
Доломит	-0,8	-5,0	1,9	0,9	-0,1	2,2	0,5	-9,4	2,7	-0,5	-4,8	1,8
Гипс	-2,9	-4,4	-2,2	-1,8	-2,7	-0,8	-1,4	-2,4	0,3	-1,3	-2,9	-0,01
Галит	-9,6	-10,4	-8,0	-7,1	-9,5	-5,2	-8,8	-10,2	-7,1	-4,9	-7,4	-0,5

Подземные воды группы растворения и окисления рудных минералов характеризуются максимальной величиной $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, составляющей от 2,3 до 413 и содержанием сульфат-иона более 25 мг/л. Величина $r\text{Cl}^-/r\text{Na}^+$ изменяется от 0,04 до 0,95. Воды этой группы разнообразны по величине pH (3,2–8,4) и минерализации (0,13–4,8 г/л). В их анионном составе преобладают гидрокарбонат-ион и сульфат-ион, а в катионном – ионы магния и кальция. Концентрация сульфат-иона варьируется от 25,4 до 3605 мг/л при средней величине 199 мг/л, а концентрация хлорид-иона является минимальной среди всех рассматриваемых вод и составляет от 1,0 до 26,3 мг/л при среднем значении 7,2 мг/л. Воды характеризуются высокой концентрацией магния до 594 мг/л при среднем значении 61 мг/л.

При описании среднего состава вод этой группы исключен родник Ажиг-Суг, так как он значительно отличается от вышеописанных вод. Этот родник является кислым, величина pH составляет 3,2, минерализация максимальна среди вод рассматриваемой группы и составляет 4,8 г/л. По соотношению ионов воды относятся к $\text{SO}_4\text{--Mg--Ca}$ химическому типу. Концентрации сульфат-иона и магния в этом роднике составляют 3605 мг/л и 594 мг/л, соответственно, а концентрация кремния является максимальной среди рассматриваемых подземных вод и составляет 33,4 мг/л.

Все рассмотренные подземные воды Тувинской впадины и её горного обрамления преимущественно насыщены глинистыми минералами и

кальцитом (табл. 5). Рассматриваемые воды не насыщены гипсом и галитом. Исключением является родник Ажиг-Суг, в котором параметр насыщенности гипсом составляет 0,3.

Таким образом, в пределах Тувинской впадины и её горного обрамления формируются три основных геохимических типа вод: алюминиево-кремнистый (равновесный с каолинитом), а также наиболее распространенные кремнистый сульфатно-натриевый (равновесный с глинами и кальцитом с повышенным содержанием сульфат-иона) и кремнистый хлоридно-натриевый (равновесный с кальцитом и глинами с повышенным содержанием хлорид-иона).

Озерные воды Минусинских впадин

Климат района исследований резко континентальный, аридный с большими амплитудами изменения температур и недостаточным увлажнением. Среднемесячная температура воздуха в эти месяцы в степях составляет в июле 20°C и в январе –18 °С. Пониженные части Минусинских котловин отличаются отрицательным балансом влаги, характеризующимся дефицитом от 200 до 450 мм и более, при минимальном годовом количестве осадков 275–375 мм. Распределение среднего годового стока весьма неравномерно. Бедно орошаемые атмосферными осадками районы Минусинских впадин отличаются минимальными величинами годового стока (среднегодовой модуль стока 0,7–2,7 л/с с 1 км²), тогда как в горных районах он может достигать более 25 л/с с 1 км² (Покровский и др., 2001). В основу изучения химического состава озер Хакасии положены материалы гидрогеохимических исследований с 2009 по 2014 г., проведенных сотрудниками НОЦ «Вода» ТПУ с участием автора, включающие 70 проб воды и 4 образца вторичной фазы.

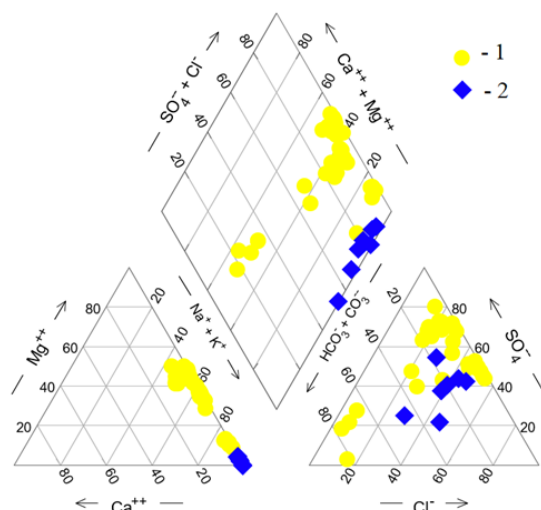
Воды соленых озер Минусинских впадин весьма разнообразны по химическому составу и минерализации. Озера щелочные, величина рН изменяется от 8,1 до 9,6 при средней величине рН 8,8 (табл. 6). Озера имеют разную минерализацию от 1,32 до 115 г/л. В ионном составе озер при минерализации до 4,5 г/л преобладает гидрокарбонат-ион, концентрация которого составляет в среднем 580 мг/л, а среди катионов преобладают магний и натрий. С ростом минерализации от 4,5 до 115 г/л в водах озер преобладающим анионом становится сульфат-ион, концентрация которого изменяется от 1,3 до 62,3 г/л при среднем значении 14,4 г/л. Исключением являются озеро Тус, самое соленое среди рассматриваемых, и озеро Шунет. В ионном составе этих озер сульфат-ион и хлорид-ион содержатся в равных долях (рис. 7). Среди катионов преобладающими являются магний и натрий, концентрации которых достигают 12,0 и 33,1 г/л, соответственно.

Озера Южно-Минусинской впадины характеризуются более высокими значениями рН от 9,7 до 10,8. Минерализация вод от 7,8 до 24,5 г/л. Ионный состав озер крайне разнообразен, затруднительно выделить доминирующий ион.

Таблица 6 – Характеристика химического состава соленых озер Минусинских впадин

Озеро	pH	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Минерализация, г/л
		мг/л								
Северо-Минусинская впадина										
Челас-Коль	8,8	33	716	188	39	53	67	208	13	1,32
Матарак	8,0	57	829	128	49	56	80	228	14	1,44
озеро в п. Жемчужное	9,1	127	853	578	94	26	183	327	19	2,21
Красненькое	8,7	55	725	614	206	43	103	455	21	2,22
Власьево	9,3	222	1022	1270	327	24	327	573	31	3,80
Утичье 1	8,7	79	1354	1292	639	23	303	993	22	4,71
Утичье 3	8,1	26	497	2399	1065	120	477	1000	27	5,61
Слабительное	8,7	168	1293	1360	1420	16	173	1830	33	6,29
Утичье 2	8,2	48	508	4104	1516	218	696	1600	16	8,71
Джирим	9,0	264	1708	1380	2485	24	163	2770	19	8,81
Шунет	8,6	84	537	2800	4615	122	841	2902	25	11,93
Белё	9,6	420	1684	5600	1172	30	868	2700	44	12,52
безымянное	8,5	72	964	5750	1789	148	54	4050	40	12,87
Шира	9,5	138	1000	8030	2041	88	1040	3560	36	15,93
безымянное	8,9	120	622	5367	5254	104	89	6000	32	17,59
Кристалльное	9,1	216	525	39100	110	98	105	18800	56	59,01
Горькое	8,8	732	3562	32500	12958	60	1427	23000	244	74,48
Тус	8,7	468	1867	45100	32926	250	10700	23507	255	115,07
Южно-Минусинская впадина										
Хамысколь	9,65	533	1700	1160	1800	12	33	2690	7,5	7,94
Терпекколь	9,99	1500	2911	2107	1810	6	6	4420	12	12,77
Улугколь	10,80	1092	3318	5530	4190	13	179	7085	28	20,34
Усколь	9,81	1374	2125	9074	3456	6	21	8385	14	24,45
Куринка	10,20	870	3465	11870	8431	36	238	12600	78	36,71

Катионный состав озер не отличается таким разнообразием. Преобладающий катион в химическом составе рассматриваемых озер – ион натрия (рис. 7). Воды



1 – озера Северо-Минусинской впадины,
2 – озера Южно-Минусинской впадины

Рисунок 7 – Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу озер Минусинских впадин

всех рассматриваемых озер насыщены глинистыми минералами (каолинитом и монтмориллонитом), а также кальцитом, доломитом, магнезитом. Согласно анализу величин параметра насыщенности, воды в большей степени насыщены доломитом, параметр насыщенности которым изменяется от 2,3 до 8,0, в меньшей степени – кальцитом и магнезитом, параметры насыщенности которыми изменяются от 0,2 до 3,1 и от 0,64 до 3,6, соответственно.

Насыщенность вод рассматриваемыми минералами значительно растет с увеличением минерализации до 20–30 г/л, после чего происходит стабилизация, и резкого роста

параметра насыщенности уже не происходит (рис. 8). Таким образом, в водах озер складываются условия неблагоприятные для накопления кальция в растворе, что отражается в весьма низких концентрациях последнего в рассматриваемых водах.

Воды всех озер далеки от насыщения такими минералами как нахколит, трона, сода. В состоянии насыщения гейлюсситом находятся воды озер

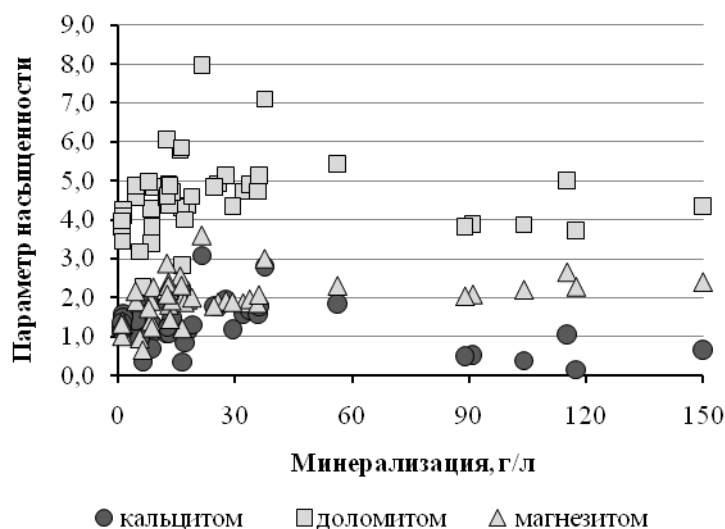


Рисунок 8 – Зависимость параметра насыщенности озер Минусинских впадин карбонатными минералами от величины минерализации

Куринка и Улугколь, в состоянии равновесия находятся воды озер Усколь и Терпекколь. Озерные воды Минусинских впадин не достигают насыщения сульфатными минералами: гипсом, эпсомитом, тенардитом, мирабилитом и глауберитом, а также галитом и сильвинном. Некоторые озера, такие как Ши́ра, Беле, Тус, Утичье-3, Утичье-2, Шунет, Красненькое-1, Красненькое-2, Слабительное и Сульфатное близки к состоянию насыщения гипсом, параметр насыщенности изменяется от 0,02 (для озера Красненькое-1) до -0,9 (для озера Ши́ра).

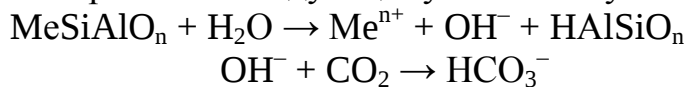
Таким образом, рассмотренные озерные воды Минусинских впадин относятся к двум геохимическим типам: кремнистому сульфатно-натриевому и кремнистому хлоридно-натриевому, что позволяет рассматривать условия их формирования в едином аспекте с подземными водами, приуроченными к Тувинской впадине.

Механизмы формирования химического состава вод

Приведенные данные показывают, что в пределах относительно небольшой территории в близких климатических условиях формируются разнообразные по составу и солености воды.

В условиях горного обрамления Тувинской впадины воды выщелачивания залегают преимущественно в алюмосиликатных породах и питаются за счет атмосферных осадков, которые выступают первоначальным агентом для извлечения и транспорта химических элементов в подземные воды. Проникая в горные породы, взаимодействуя с первичными алюмосиликатными минералами, с которыми они не равновесны, воды их растворяют и обогащают химическими элементами, прежде всего катионами. Приуроченность этих вод преимущественно к горному обрамлению Тувинской впадины определяет весьма интенсивный водообмен и, соответственно, малое время их взаимодействия с горными породами. В анионном составе

маломинерализованных вод выщелачивания, находящихся на начальных стадиях взаимодействия в системе вода–порода, преобладает гидрокарбонат-ион, который образуется за счет нейтрализации продуктов гидролиза алюмосиликатных минералов по следующему механизму:



Именно гидролиз алюмосиликатных минералов для группы вод выщелачивания является определяющим гидрогеохимическим процессом в формировании химического состава. На начальных стадиях эволюции системы вода–порода формируется преимущественно гидрокарбонатный кальциевый химический тип вод. Ввиду малого времени взаимодействия воды достигают равновесия лишь с каолинитом, реже монтмориллонитом.

В условиях степных и лесостепных ландшафтов Тувинской впадины формируется особый испарительный режим подземных вод. Неглубокое залегание рассматриваемых вод от поверхности земли предопределяет их подверженность процессам испарительного концентрирования, вследствие чего происходит увеличение концентрации всех химических элементов и, соответственно, величины общей минерализации. Однако при сопоставлении коэффициентов концентрирования химических элементов в подземных водах по отношению к атмосферным осадкам близость их величин отмечается только для сульфат-иона и хлорид-иона, для остальных ионов характерны меньшие величины коэффициентов концентрирования.

При сопоставлении интенсивности накопления основных ионов в озерных водах Минусинских впадин, которые в большей степени подвержены процессам испарительного концентрирования, прослеживается схожий механизм их поведения (рис. 9).

С ростом концентрации хлорид-иона и, соответственно, степени испарения в водах происходит закономерный, практически пропорциональный рост концентрации сульфат-иона и натрия. Содержание карбонатных ионов и ионов кальция практически не изменяется при увеличении содержаний хлорид-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. Их поступление в воды происходит за счет растворения первичных минералов, а удаление – за счет образования вторичных карбонатов кальция.

В условиях испарительного концентрирования происходит накопление сульфат-иона и хлорид-иона в водах и трансформация их химического типа из содовых в хлоридно-сульфатные. Рост концентраций соответствующих ионов в водах происходит до достижения произведения растворимости гипса, но ни в одном из рассматриваемых родников и озер не достигается этой стадии, поэтому рассматриваемые воды относятся к кремнистому сульфатно-натриевому и кремнистому хлоридно-натриевому геохимическому типу (Геологическая эволюция..., 2007). Таким образом, формирование химического

состава подземных вод континентального засоления Тувинской впадины и соленых озер Минусинских впадин происходит при взаимодействии вод преимущественно с алюмосиликатными горными породами с наложенными процессами испарительного концентрирования.

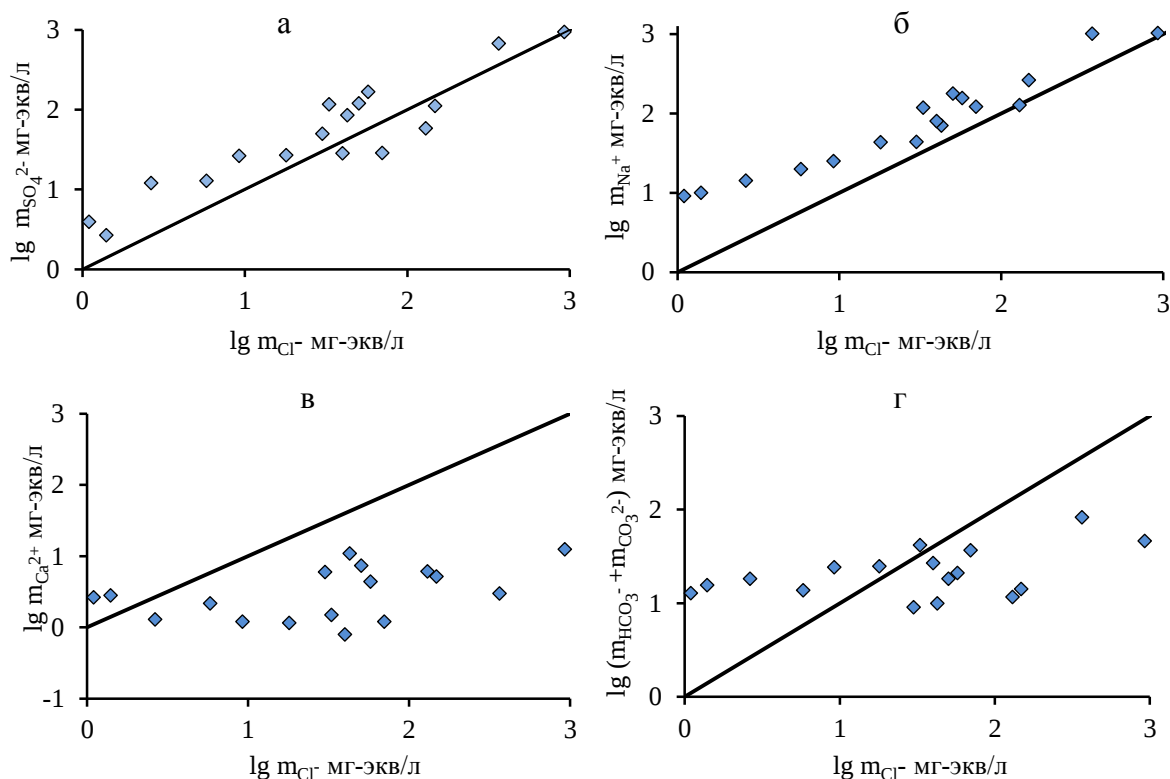
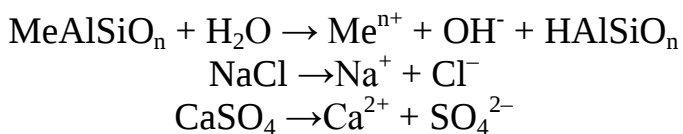


Рисунок 9 – Зависимость концентрации сульфат-иона (а), иона натрия (б), иона кальция (в) и карбонатных ионов (г) от концентрации хлорид-иона в водах соленых озер Северо-Минусинской впадины. Линия с наклоном 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении.

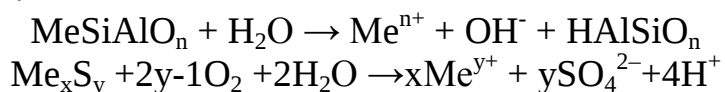
В пределах Тувинской впадины и её обрамления кроме процессов испарительного концентрирования в качестве ведущих гидрогеохимических процессов можно выделить процессы растворения сульфатных и хлоридных солей, а также растворение и окисление сульфидных минералов. При формировании химического состава некоторых рассматриваемых вод определяющая роль принадлежит процессам растворения уже не только алюмосиликатных минералов, как в предыдущем случае, но и сульфатных и хлоридных солей, встречающихся в водовмещающих отложениях. Механизм формирования химического состава этих вод можно представить следующим образом:



При этом стоит отметить, что речь идет о растворении включений солей в алюмосиликатных породах, а не о взаимодействии вод с залежами солей, т.е.

наряду с растворением вкраплений солей происходит растворение и основной породы алюмосиликатного состава. Основным источником рассматриваемых ионов в водах могут быть такие минералы как гипс, ангидрит, галит и др. Согласно анализу термодинамического равновесия, воды не насыщены указанными минералами и в рассматриваемых условиях могут только растворяться. Вместе с тем, воды находятся в состоянии насыщения каолинитом, Са- и Na-монтмориллонитами, кальцитом и доломитом. Таким образом, в системе отсутствуют геохимические барьеры для накопления таких ионов, как сульфат-ион и хлорид-ион, процессы вторичного минералообразования способствуют выведению с новообразующейся минеральной фазой таких ионов как гидрокарбонат-ион, карбонат-ион, кальций и магний.

Формирование вод растворения и окисления рудных минералов определяется, прежде всего, процессами взаимодействия с алюмосиликатными минералами горных пород, которые в своем составе имеют включения сульфидных минералов. В данных условиях происходит переход серы из горных пород в раствор в форме сульфат-иона в результате процесса окисления сульфидных минералов кислородом, содержащимся в подземных водах. Механизм формирования химического состава этих вод можно представить следующим образом:



Согласно этой реакции окисление сульфидов должно сопровождаться снижением pH. Однако рассматриваемые воды характеризуются средним значением pH равным 7,6. Таким образом, в большинстве рассматриваемых вод масштабы процесса гидролиза алюмосиликатов сопоставимы с масштабами окисления сульфидных минералов.

Протекающие процессы окисления сульфидных минералов определяют формирование сульфатных вод, однако рассматриваемые воды не достигают насыщения гипсом и ангидритом, а находятся в состоянии насыщения Са-монтмориллонитом, доломитом и в меньшей степени кальцитом и магнезитом.

Таким образом, специфика химического состава рассматриваемых вод обусловлена влиянием нескольких процессов формирования их состава. Так, для вод континентального засоления определяющим является испарительное концентрирование, для вод растворения и окисления рудных минералов – взаимодействие в системе вода-алюмосиликатные минералы и окисление сульфидов, а для вод выщелачивания солей – растворение эвапоритовых минералов. Совокупность всех перечисленных факторов и процессов обусловила формирование в пределах исследуемых районов столь разнообразных по химическому составу и солёности вод.

Третье защищаемое положение. В условиях тектоно-магматической активизации в зонах разрывных нарушений формируются термальные и холодные углекислые подземные воды. Обогащение подземных вод углекислотой влияет на геохимическую среду, соответственно, и на процессы взаимодействия их с горными породами. В условиях геохимической среды углекислых вод наблюдается смещение начала вторичного карбонатообразования, повышается агрессивность вод к вмещающим алюмосиликатным породам, усиливаются процессы гидролиза, что сопровождается накоплением химических элементов в водах и приводит к формированию солоноватых вод, а также способствует дальнейшему эволюционному развитию системы вода-порода.

Зоны тектоно-магматической активизации широко распространены в центральной Евразии и приурочены к Алтае-Саянской складчатой области, Байкальской рифтовой зоне и другим регионам, характеризующимся высокой сейсмичностью, неоген-четвертичным и современным базальтовым вулканизмом, а также распространением термальных вод, в том числе и углекислых. Последние в данной работе рассмотрены на примере углекислых родников, разгружающихся в Восточном Саяне (природный комплекс Чойган) и расположенных на северо-востоке Тувы на границе с Бурятией в районе распространения Восточно-Тувинского вулканического поля. Здесь на абсолютных отметках 1560–1580 м на сравнительно небольшой территории (400*700 м) разгружаются 33 родника с различной температурой и химическим составом. Рассматриваемые углекислые родники приурочены к зоне сопряжения Окинского и Азасского грабенов и находятся в тектоническом блоке, ограниченном разрывными нарушениями северо-восточного и северо-западного направлений. Исследование химического состава родников проводилось в 2011 и в 2013 гг., в результате двух экспедиций было отобрано 55 проб воды и 2 образца вторичной минеральной фазы.

Согласно гидрогеологическим и гидрогеохимическим особенностям проявления подземных вод в пределах рассматриваемой территории выделяются следующие типы вод: углекислые термальные, углекислые холодные грунтовые.

Грунтовые воды являются холодными нейтральными гидрокарбонатными кальциевыми с минерализацией до 320 мг/л и характеризуются окислительной геохимической обстановкой (табл. 7). Далее, эти воды рассматриваются как фоновые при характеристике метаморфизации состава природных вод при воздействии углекислоты и температуры.

Термальные и наиболее минерализованные углекислые воды восстановительной геохимической обстановки разгружаются в центральной части природного комплекса Чойган. Температура родников составляет от 25 до 40 °С. Величина Eh изменяется от –65 до 119 мВ, при среднем значении Eh 21 мВ, реакция водной среды слабокислая, значения pH от 6,0 до 6,5. По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциево-натриевые со средней

Таблица 7 – Химический состав родников природного комплекса Чойган, мг/л

Показатель	Углекислые воды		Грунтовые воды
	Термальные	Холодные	
T, °C	28	16	11
Eh, мВ	21	196	203
pH	6,4	6,3	7,6
CO ₂	664	817	41
HCO ₃ ⁻	1619	959	230
SO ₄ ²⁻	14,2	28,4	10,1
Cl ⁻	23,8	11,0	3,3
Ca ²⁺	221,6	185,4	66
Na ⁺	290,4	109,2	2,3
Mg ²⁺	32,5	20,3	6,1
K ⁺	44,6	16,8	2,7
Si	21,3	12,0	3,8
Fe ^{общ}	1,4	0,09	0,06
Минерализация	1970	1212	320
Химический тип воды	HCO ₃ -Ca-Na	HCO ₃ -Na-Ca	HCO ₃ -Ca
Количество точек	18	12	3

минерализацией 1970 мг/л.

С повышением температуры углекислых вод увеличиваются их минерализация, а также концентрации основных компонентов химического состава: гидрокарбонат-иона, хлорид-иона, ионов кальция, натрия, магния и калия, а также кремния

Углекислые холодные воды с температурой от 11 до 20 °C характеризуются окислительной геохимической обстановкой, значения Eh варьируются от 170 до 236 мВ.

Воды слабосолоноватые со средней минерализацией

1212 мг/л, гидрокарбонатного натриево-кальциевого типа. Воды слабокислые с pH от 5,9 до 6,7 с содержанием свободной углекислоты до 1488 мг/л. Кроме повышенных значений окислительно-восстановительного потенциала, в среднем составляющего 196 мВ, на окислительный характер среды указывает и присутствие в водах сульфат-иона в концентрациях от 5 до 59 мг/л.

Наличие углекислоты определяет слабокислый характер водной среды, при этом с ростом величины pH ее концентрация в водах уменьшается, подобная тенденция отмечается и с ростом температуры (рис. 10).

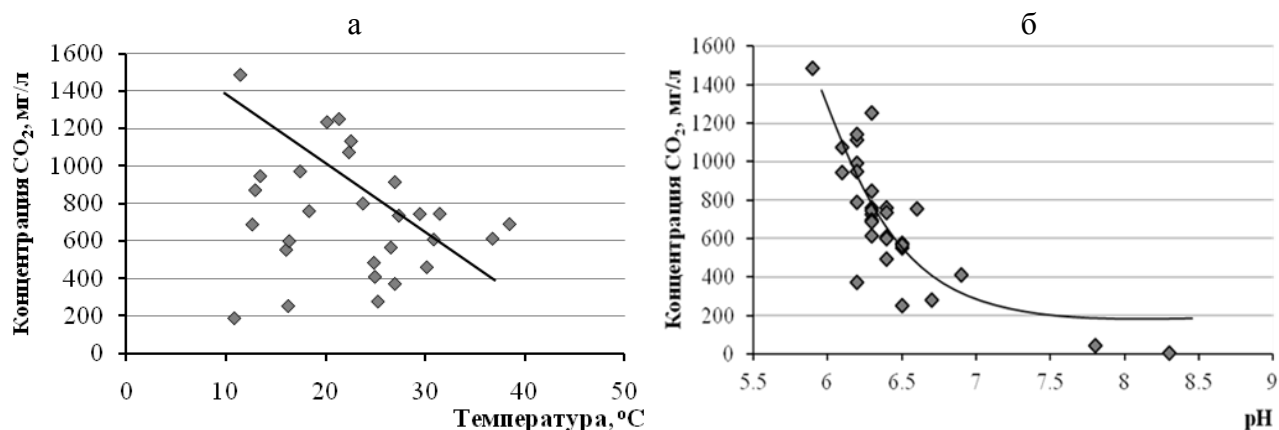


Рисунок 10 – Зависимость концентрации CO₂ от T (а) и величины pH (б) рассматриваемых вод

Наличие углекислоты способствует существенному повышению минерализации этих вод по сравнению с грунтовыми водами. Минерализация термальных углекислых вод пятикратно превышает минерализацию грунтовых вод рассматриваемого района, а минерализацию холодных углекислых вод – в

1,7 раза. Таким образом, в рассматриваемых водах прослеживается существенное влияние углекислоты и температуры на обогащение вод химическими элементами при их взаимодействии с горными породами. Так, с ростом температуры увеличивается минерализация вод, что наряду с ростом концентрации кремния в рассматриваемых водах при увеличении температуры, может свидетельствовать об активизации процессов взаимодействия вод с горными породами в условиях углекислой среды и повышенной температуры (рис. 11).

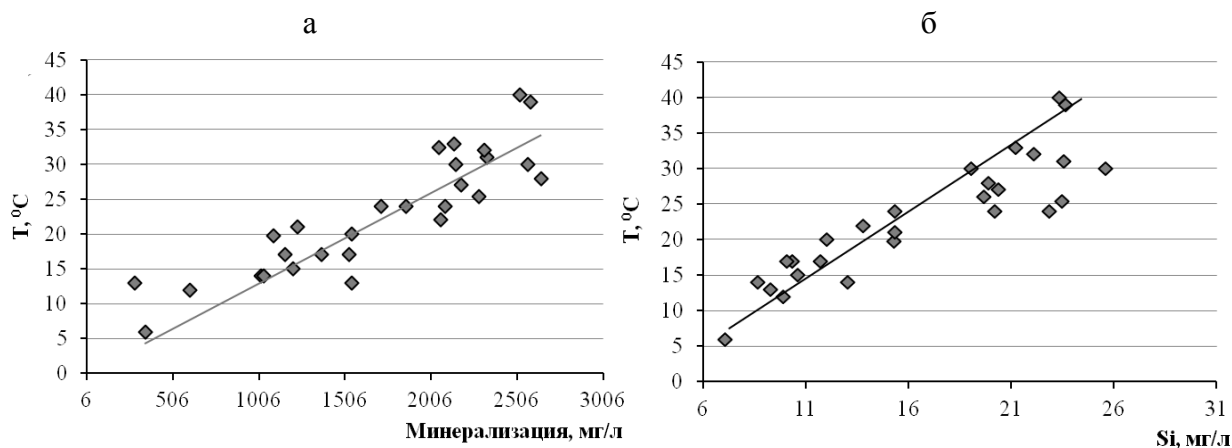
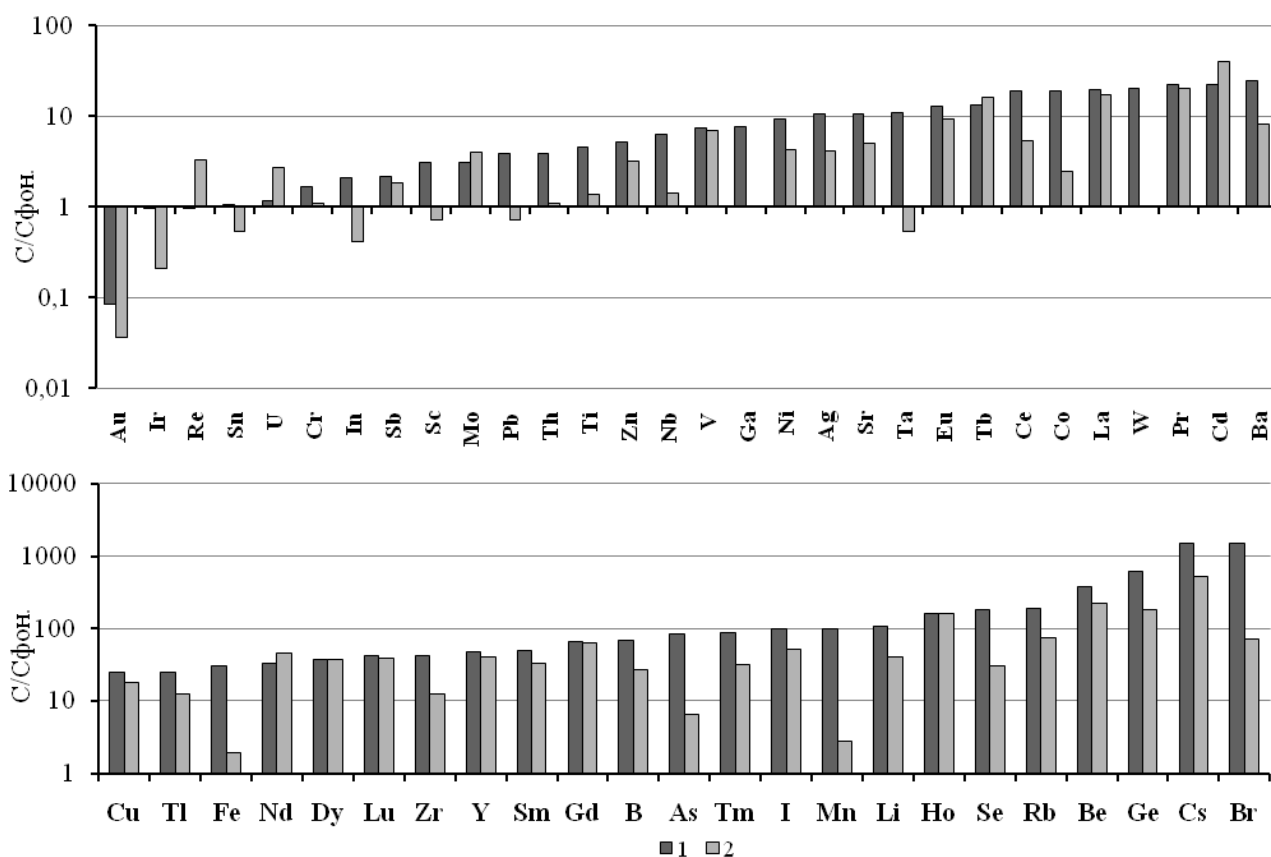


Рисунок 11 – Изменение минерализации вод (а) и концентрации кремния (б) с ростом температуры рассматриваемых углекислых вод

Активизация процессов взаимодействия вод с горными породами способствует переходу химических элементов в раствор, что можно проследить по соотношению концентраций микрокомпонентов в термальных, холодных углекислых и грунтовых водах, принятых как фоновые, тенденцию изменения которых отражена на рисунке 12. В термальных углекислых водах наблюдается превышение фоновых концентраций (цифра после символа – величина превышения) более чем в тысячу раз для Br 1527, Cs 1521; в сотни раз для Ge 618, Be 381, Rb 193, Ho 160, Se 182, Li 106, Mn 101, I 100; в десятки раз для Tm 87, As 85, B 69, Gd 66, Sm 50, Y 47, Zr 42, Lu 42, Dy 38, Cl 36, Nd 33, Fe 31, Tl 25, Cu 24, Ba 24, Cd 22, Pr 22, W 20, La 20, Co 19, Ce 19, K 19, Tb 13, Eu 13; от 2 до 10 раз для Ta 11, Sr 11, Ag 11, Ni 9, Ga 8, V 7, Nb 6, P 5, Zn 5, Ti 5, Th 4, Pb 4, Mg 4, Si 3, Mo 3, Sc 3, Ca 3, Sb 2, In 2, Al 2, Cr 2 (рис. 12).

При этом превышение концентраций химических элементов в термальных углекислых водах над холодными углекислыми составляет десятки раз для Mn 37, Br 21, Ta 21, Fe 16, As 13 и от двух до десяти раз для W 9, Co 8, Ga 7, Se 6, Pb 5, In 5, Ir 5, Nb 4, Sc 4, Bi 4, Te 4, Th 4, Ce 3, Zr 3, Ti 3, Ge 3, Ba 3, Cs 3, Tm 3, Li 3, Ag 3, Cl 3, Rb 2, B 2, Au 2, Ni 2, Sr 2, Tl 2, Hf 2, Sn 2, I 2, Si 2, Mg 2, Be 2, Zn 2.



1 – термальные углекислые воды; 2 – холодные углекислые воды.

Рисунок 12 – Коэффициент концентрации химических элементов в углекислых водах природного комплекса Чойган

Рассматриваемые воды по мере движения в гидрогеологической системе, взаимодействуя с первичными алюмосиликатными минералами и растворяя их, обогащаются химическими элементами и приходят в состояние насыщения вторичными минералами.

Пресные нейтральные грунтовые воды, вследствие малого времени взаимодействия с горными породами находятся на начальных стадиях эволюции системы вода-порода – на стадии насыщения оксидами и гидроксидами железа и алюминия.

Холодные углекислые воды при минерализации от 711 до 1520 мг/л и содержании кремния от 8,3 до 10,8 мг/л находятся в состоянии насыщения каолинитом. При увеличении времени взаимодействия подземных вод с горными породами свободная углекислота способствует более интенсивному течению реакции гидролиза алюмосиликатов и в водах окислительной обстановки при минерализации более 1100 мг/л и концентрации кремния от 11 до 16 мг/л достигается равновесие с Ca-, Mg- и Na-монтмориллонитами, в отдельных родниках – с кальцитом.

Термальные углекислые воды с температурой 22–39 °C при минерализации от 1928 до 2712 мг/л и содержании кремния от 17 до 25 мг/л равновесны с вторичными минералами группы монтмориллонитов, прежде всего, с Ca-, Mg-

и Na-монтмориллонитами, также эти воды насыщены кальцитом, а в некоторых точках – сидеритом и доломитом.

Термальные углекислые воды характеризуются более высокой степенью насыщенности кальцитом, величина параметра насыщенности изменяется от 0,001 до 0,5 при среднем значении 0,3. В холодных углекислых водах параметр насыщенности кальцитом изменяется от –1,0 до 0,3 при среднем –0,1.

В некоторых родниках отмечается отложение вторичных минеральных образований. Исследования минерального состава вторичных отложений в двух родниках с использованием рентгенофазового анализа показали, что минеральный состав практически на 100 % представлен кальцитом.

Таким образом, с позиций эволюционного развития системы вода-порода рассматриваемые воды преимущественно находятся на стадии насыщения монтмориллонитами и кальцитом, что соответствует этапу содообразования или формирования кремнистого карбонатно-кальциевого геохимического типа (Геологическая эволюция..., 2007). Содовые воды широко распространены в степных, лесостепных, горно-степных ландшафтах, межгорных артезианских бассейнах и, как было выше показано, могут быть встречены как в зоне выщелачивания, так и в зоне континентального засоления. Однако, в рассматриваемых условиях современной тектонической активизации при наличии повышенного теплового потока (Рычкова и др., 2007, Рычкова, 2009) и дополнительного обогащения вод углекислотой за счет метаморфизации карбонатных отложений (Оргильянов и др., 2015) формируется углекисло-кремнистый карбонатно-кальциевый геохимический тип.

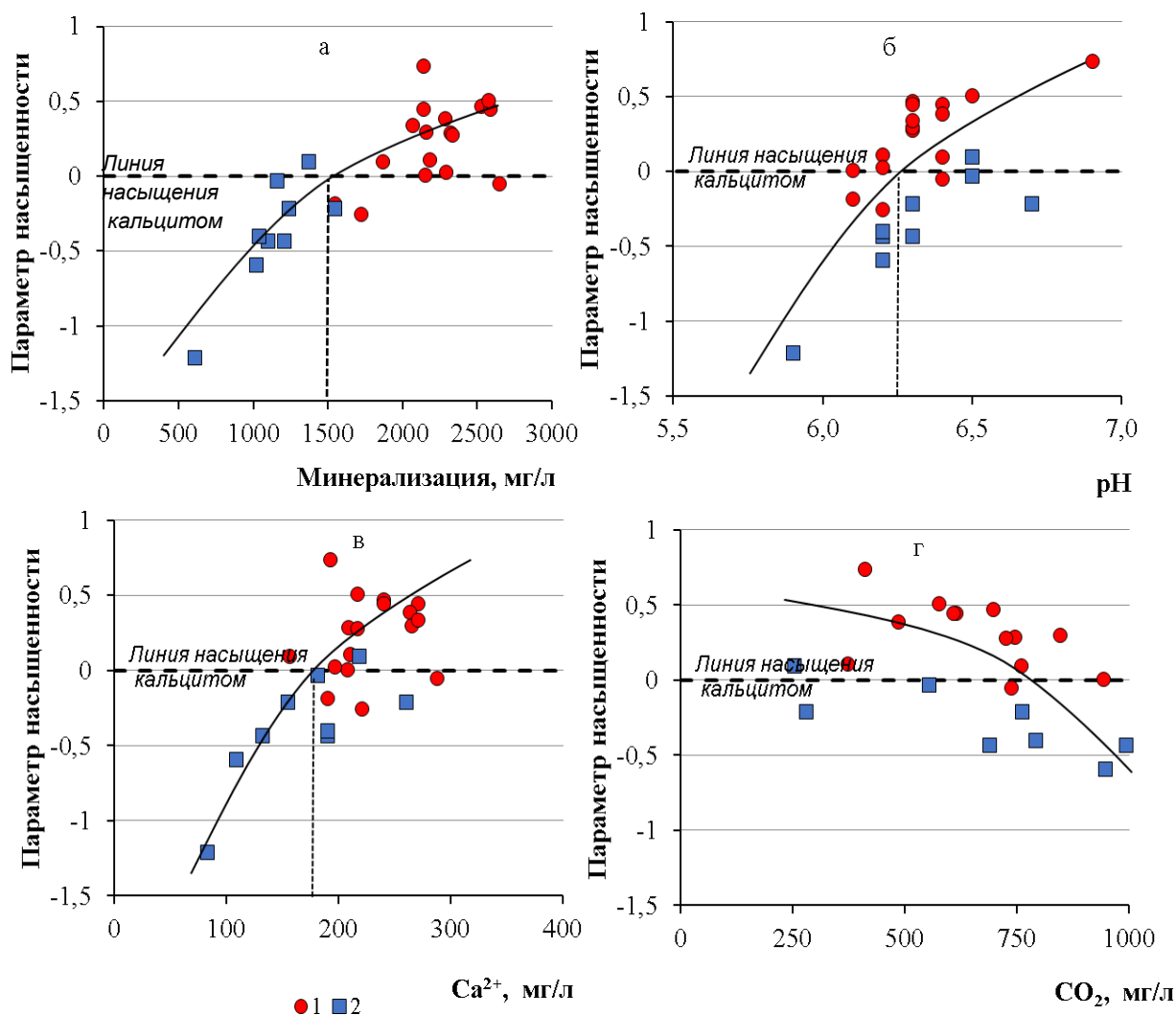
Наличие углекислоты в составе родников влияет на характер взаимодействия вод с первичными минералами. Это влияние прослеживается в характере растворения первичных (преимущественно алюмосиликатных) и осаждения вторичных минералов, а также в особенностях накопления в растворе химических элементов. С ростом минерализации, pH и содержания кальция в рассматриваемых водах растет насыщенность вод кальцитом. При этом в отличие от типичных условий зоны гипергенеза в рассматриваемых водах наблюдается смещение точки карбонатообразования (рис. 13). В зоне гипергенеза равновесие вод с кальцитом наблюдается при pH 7,4, минерализации вод 0,6–0,7 г/л и концентрации кальция 80 мг/л. Рассматриваемые углекислые воды насыщаются кальцитом при минерализации вод более 1500 мг/л, pH более 6,25 и концентрации кальция более 180 мг/л (рис. 13). Таким образом, рассматриваемые воды насыщаются кальцитом при более высокой минерализации, т.е. при несколько более длительном времени взаимодействия с горными породами, нежели это происходит в типичных условиях зоны гипергенеза.

Важным фактором, определяющим этот сдвиг, является наличие в водах углекислоты. С ростом концентрации свободной углекислоты в рассматриваемых водах происходит уменьшение степени насыщенности вод кальцитом, высокие концентрации свободной CO₂ препятствуют наступлению равновесия вод с кальцитом (рис. 13 г).

Кроме этого, значительное поступление CO_2 в воды способствует появлению избыточной CO_2 и смещению равновесия в системе $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2(\text{aq})$ и равновесия реакции:



Наличие в водах избыточной углекислоты способствует растворению карбоната кальция, т.е. рассматриваемая реакция будет протекать слева направо. Этот процесс будет протекать до наступления равновесия. Если в водах отсутствует избыточное количество углекислоты, то реакция будет протекать справа налево, и из вод будет образовываться карбонат кальция.



1 – термальные углекислые воды, 2 – холодные углекислые воды

Рисунок 13 – Зависимость параметра насыщенности углекислых вод кальцитом от минерализации (а), pH (б), концентрации кальция (в), содержания углекислоты (г)

Практически во всех рассматриваемых родниках величина рассчитанной равновесной углекислоты значительно больше, чем содержание свободной углекислоты в водах. Это свидетельствует о том, что состояние рассматриваемых вод характеризуется склонностью к формированию карбоната

кальция. При этом в отдельных родниках (2, 4, 5, 21a) отмечается наличие избыточной углекислоты, что, кроме всего прочего, препятствует установлению равновесия с кальцитом, это подтверждается отрицательными значениями параметра насыщенности кальцитом для рассматриваемых родников.

Таким образом, в условиях поступления в воды по зонам разломов CO_2 происходит их обогащение углекислотой, которая в большинстве рассматриваемых источников нейтрализуется продуктами гидролиза алюмосиликатных минералов. Определяющим в формировании особенностей химического состава родников являются соотношение масштабов растворения первичных алюмосиликатов и поступления CO_2 . При избыточном поступлении CO_2 , часть расходуется на нейтрализацию группы OH^- , образующейся при гидролизе, в результате чего образуется HCO_3^- , часть остается в растворе в форме свободной углекислоты, для поддержания равновесного состояния. При этом масштабы разрушения первичной породы превышают масштабы поступления CO_2 в раствор в большинстве родников. Лишь в нескольких родниках масштабы обогащения вод углекислотой превосходят масштабы разрушения первичной породы, в результате чего формируется избыток углекислоты, которая препятствует насыщению вод карбонатом кальция.

Четвертое защищаемое положение. В горно-складчатых областях центральной Евразии в одной ландшафтно-климатической зоне в результате эволюционного развития системы вода–порода формируются различные геохимические типы вод, соответствующие определенным стадиям их взаимодействия с горными породами и обусловленные влиянием зональных (климатических) и аazonальных (геолого-структурных) факторов. Особенности аazonальных геохимических типов природных вод определяются влиянием, прежде всего, геолого-структурных факторов.

Эволюционное развитие системы вода-порода определяется влиянием внутренних и внешних факторов. Геохимическая среда как внутренний фактор эволюции играет значительную роль в формировании гидрогенно-минеральных комплексов. Однако система вода-порода является открытой, т.е. обменивается веществом и энергией с внешней средой, которая контролируется температурой, давлением, типом горных пород, скоростью фильтрации и т.д. В этой связи для полного понимания механизма эволюционного развития системы вода-порода необходимо рассмотреть влияние внешних факторов, главным образом тех, которые обуславливают время взаимодействия вод с горными породами. Внешние факторы могут быть разделены на две группы: зональные (климатические) и аazonальные (геолого-структурные). Каждая группа факторов характеризуется собственным механизмом воздействия на формирование геохимических типов вод.

Исследование особенностей состава природных вод всех рассматриваемых районов, приуроченных к горно-складчатым областям, позволило рассмотреть

механизмы взаимодействия вод с горными породами и охарактеризовать геохимические типы вод, формирующиеся на трех начальных этапах эволюционного развития системы вода–порода – равновесие с каолинитом, монтмориллонитами и кальцитом (табл. 8).

Необходимо подчеркнуть, что в пределах одной ландшафтно-климатической зоны формируются разнообразные геохимические типы вод, отличающиеся по условиям формирования и распространенности. Справедливо говорить о зональных геохимических типах вод, отражающих типичные механизмы формирования состава вод, а также об азональных геохимических типах, формирующихся в тех же ландшафтно-климатических условиях, что и зональные, но подверженных значительному влиянию азональных факторов.

Таблица 8 – Распространенность геохимических типов вод в районах исследования

Геохимический тип вод	Необходимое химическое условие и вторичная минеральная фаза	Район исследования				
		Гумидные условия		Аридные условия		Зона тектоно-магматической активизации
		Водосбор оз. Поянху	Восточный склон Полярного Урала	Тувинская впадина и ее горное обрамление	Минусинские межгорные впадины	Природный комплекс Чойган
Органогенный кислый железисто-алюминиевый	Равновесие с гидроксидами железа, алюминия					
Кислый кремнисто-органогенный	Равновесие с каолинитом					
Алюминиево-кремнистый						
Кремнистый Са-Mg-Na	Равновесие с Са-, Mg-, Na-монтмориллонитом					
Кремнистый карбонатно-кальциевый	Равновесие с кальцитом,					
Углекисло-кремнистый карбонатно-кальциевый						
Кремнистый сульфатно-натриевый	Равновесие с кальцитом и глинами, высокие содержания сульфат-иона					
Кремнистый хлоридно-натриевый	Равновесие с кальцитом и глинами, высокие содержания хлорид-иона					

Каолинит

направление эволюционного развития

Монтмориллонит

системы вода-горюда

Геохимические типы



	Внутренние
3	Зональные (климатические)
A	Азональные (геолого-структурные)

37

Стадия равновесия с каолинитом является наиболее типичной для природных вод районов с гумидным климатом – водосбора оз. Поянху и восточного склона Полярного Урала; также в отдельных точках этот тип вод встречается в горном обрамлении Тувинской впадины и природном комплексе Чойган (табл. 8). На стадии равновесия с каолинитом формируются алюминиево-кремнистый и кислый кремнисто-органогенный геохимические типы вод, последний часто рассматривается как подтип. При этом кислый кремнисто-органогенный геохимический тип ассоциируется с органогенным кислым железисто-алюминиевым типом, характеризующимся сходными условиями формирования. Выше было показано определяющее влияние геохимической среды на формирование геохимических типов вод. Геохимическая среда формируется при соподчиненном влиянии таких зональных факторов, как климат, биологическая продуктивность ландшафта, направленность преобразования органических веществ (Шварцев, 1998). Следовательно, алюминиево-кремнистый и кислый кремнисто-органогенный типы вод являются зональными для рассматриваемых условий.

В тоже время в рассматриваемых районах с гумидным климатом под влиянием азональных (геолого-структурных факторов) могут формироваться воды кремнистого Ca-Mg-Na геохимического типа, равновесные с Ca-Mg-Na монтмориллонитами, которые проявляются локально и распространены на участках замедления водообмена и, соответственно, этот тип вод рассматривается для данных условий как азональный.

Наибольшее количество геохимических типов в исследованных районах формируется на стадии насыщения вод кальцитом. При этом большинство из них для рассматриваемых природно-климатических условий являются азональными. Так, в пределах восточного склона Полярного Урала локально распространен кремнистый карбонатно-кальциевый тип вод, который является нетипичным для рассматриваемых природно-климатических условий. Обычно он распространен в степных, лесостепных, горно-степных ландшафтах. Формирование этого геохимического типа вод в рассматриваемых условиях возможно только при наличии локально распространенных карбонатных отложений, наличие которых распространены в районе исследования локально. Таким образом, определяющим в формировании состава этого геохимического типа является влияние геолого-структурных факторов, а именно, состава водовмещающих горных пород, следовательно, этот тип для рассматриваемых условий восточного склона Полярного Урала является азональным.

К азональному геохимическому типу можно отнести и углекисло-кремнистый карбонатно-кальциевый тип, который распространен на территории природного комплекса Чойган. Особенностью этого типа вод является обогащение углекислотой за счет поступления CO_2 по зонам тектонических нарушений, которые в изобилии имеются в районах тектоно-магматической активизации. Формирование данного геохимического типа вод определяют, прежде всего, геолого-структурные факторы.

В условиях межгорных впадин распространены кремнистый хлоридно-натриевый и кремнистый сульфатно-натриевый геохимические типы вод, которые для рассматриваемых условий могут быть как зональными, так и азональными, поскольку ведущую роль в формировании их состава играют как климатические, так и геолого-структурные факторы. Влияние климатических факторов на формирование состава рассматриваемых геохимических типов вод проявляется в воздействии процессов испарительного концентрирования. В условиях высокого испарения кремнистый карбонатно-кальциевый тип в чистом виде формируются редко, т.к. происходит накопление в растворе сульфат-иона и хлорид-иона, и следует говорить о формировании кремнистого хлоридно-натриевого и кремнистого сульфатно-натриевого геохимических типов. Для формирования кремнистого сульфатно-натриевого и кремнистого хлоридно-натриевого геохимических типов вод необходимым условием является наличие в них высоких содержаний сульфат-иона и хлорид-иона, которые могут накапливаться в растворе в определенных климатических условиях не только в процессе испарительного концентрирования, но и при поступлении в раствор этих ионов из дополнительных источников. В природных условиях таким источником могут выступать горные породы, имеющие в своем составе соли или сульфидные минералы.

Таким образом, кремнистый сульфатно-натриевый и кремнистый хлоридно-натриевый геохимические типы вод могут быть как зональными, так и азональными в районах с аридным климатом, и их формирование происходит под влиянием как климатических, так и геолого-структурных факторов.

Геохимические типы вод представляют собой однородные совокупности, в процессе формирования которых находят отражение климатические и геолого-структурные факторы, что позволяет применять их для решения разнообразных задач современной гидрогеохимии. Целым рядом исследований показана эффективность применения геохимических типов вод для совершенствования методики гидрогеохимических поисков (Гусева, 2010, Копылова и др., 2012, Гусева и др., 2013) и эколого-геохимических исследований (Янкович и др., 2012, Янкович и др., 2015) в различных ландшафтно-климатических условиях, а также при обосновании геохимических показателей повышения нефтеотдачи нефтяных пластов (Силкина и др., 2013), что еще раз подчеркивает практическую значимость представленной работы.

Заключение

Механизмы формирования химического состава вод в зоне гипергенеза являются сложными и весьма разнообразными. Это определяется многообразием факторов и процессов, складывающихся в конкретных природных условиях. Несмотря на имеющееся многообразие, универсальной основой для любых ландшафтно-климатических и тектонических условий является процесс взаимодействия вод с горными породами, протекающий в «равновесно-неравновесной» системе, характеризующейся эволюционным характером развития. Нарушить или изменить естественный ход эволюционного развития системы вода-порода не под силу ни одному

природному фактору или процессу, исключением может являться лишь сам многокомпонентный водный раствор, формирующийся в результате взаимодействия с горными породами и под влиянием иных геохимических процессов.

В гумидных условиях на начальных стадиях эволюционного развития системы вода–порода формируются слабокислые подземные воды с низкой минерализацией. В условиях субтропического климата происходит перераспределение химических элементов, особенно элементов-гидролизатов, в системе вода–вторичная порода в сторону последней, а в условиях распространения многолетней мерзлоты – накопление элементов в водном растворе. Основным процессом, определяющим специфику вод в рассматриваемых условиях, является комплексообразование, в результате которого формируются соединения, в том числе и органоминеральные, удерживающие химические элементы в растворе. В субтропическом климате вследствие минерализации органического вещества отсутствие органических лигандов способствует протеканию процессов гидролиза химических элементов и удалению их из раствора, накоплению во вторичной минеральной фазе.

Анализ химического состава природных вод межгорных котловин, характеризующихся преимущественно аридными условиями, и их горного обрамления позволил установить специфику формирования состава природных вод на основе ведущей роли процессов их взаимодействия с горными породами в обогащении вод химическими элементами. Специфику вод в этих условиях определяют особенности состава вмещающих отложений – наличие вкраплений сульфидных минералов и эвапоритов, а также процессы испарительного концентрирования, наиболее ярко проявляющиеся в формировании состава соленых озер.

В условиях углекислотного и термального выщелачивания складываются благоприятные условия растворения горных пород и перехода химических элементов в раствор. Специфика вод, а именно наличие свободной углекислоты, оказывает значительное влияние на процесс их взаимодействия с горными породами, активизируя его. Это приводит к активному переходу химических элементов в раствор и формированию солоноватых вод.

При выявленном разнообразии состава природных вод единым подходом к интерпретации процессов формирования их состава является оценка стадии эволюционного развития системы вода–порода, протекающего при воздействии зональных и аazonальных факторов с учетом внутренних механизмов взаимодействия при определяющей роли геохимической среды, что выражается в формировании разнообразных геохимических типов вод.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в изданиях из перечня ВАК или входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus

1. **Guseva, N.V.** The origin of the natural water chemical composition in the permafrost region of the eastern slope of the Polar Urals / N.V. Guseva // *Water*. – 2016. – Vol. 8 – №. 12. – P. 1–20.
2. Shestakova, A. Geothermometry and isotope geochemistry of CO₂-rich thermal waters in Choygan, East Tuva, Russia / A. Shestakova, **N. Guseva**, Y. Kopylova, A. Khvashevskaya, D. Polyakova, I. Tokarev // *Water*. – 2018. – Vol. 10. – №. 6.
3. **Гусева, Н.В.** Формирование химического состава подземных солоноватых и рассольных вод Тувинского прогиба и его обрамления / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, Ч.К. Ойдуп, К.Д. Аракчаа, К.М. Рычкова, А.А. Хвощевская, О.Д. Аюнова // *Геология и геофизика*. – 2018. – №. 2. – С. 172–182.
4. Шестакова, А.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы / А.В. Шестакова, **Н.В. Гусева** // *Известия Томского политехнического университета*. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 25–36.
5. Shvartsev, S.L. Evolution of the groundwater chemical composition in the Poyang Lake catchment, China / S.L. Shvartsev, Z.Z. Shen, Z.S. Sun, G.G. Wang, E.A. Soldatova, **N.V. Guseva** // *Environmental Earth Sciences*. – 2016. – Vol. 75. – №. 18. – Article number 1239.
6. Soldatova, E.A. Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of the Poyang Lake basin, China / E.A. Soldatova, **N.V. Guseva**, Z. Sun, V.A. Bychinsky, P. Bockx, B.Gao // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2017. – V. 202. – P. 59–69.
7. **Гусева, Н.В.** Геохимические типы природных вод междуречья Ензоряхи и Юньяхи (восточный склон Полярного Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвощевская // *Водные ресурсы*. – 2013. – Т. 40. – №. 4. – С. 386–395.
8. Копылова, Ю.Г. Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (северо-восток Тувы) / Ю.Г. Копылова, **Н.В. Гусева**, К.Д. Аракчаа, А.А. Хвощевская // *Геология и геофизика*. – 2014. – Т. 55. – №. 11. – С. 1635–1648.
9. **Гусева, Н.В.** Химический состав соленых озер Северо-Минусинской котловины, Хакасия / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвощевская, И.В. Сметанина // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – №. 1. – С. 163–168.
10. **Гусева, Н.В.** Гидрохимический баланс системы озёр Иткуль-Шира (Хакасия, Российская Федерация) / Н.В. Гусева, О.Г. Савичев // *Сибирский экологический журнал*. – 2016. – Т. 23. – №. 5. – С. 718–728.
11. **Гусева, Н.В.** Распространенность редкоземельных элементов в природных водах междуречья Юньяхи и Ензоряхи (восточный склон Полярного Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина // *Вода: химия и экология*. – 2012. – №. 12. – С. 121–129.

12. **Гусева, Н.В.** Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.К. Леушина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – №. 1. – С. 141–146.
13. **Гусева, Н.В.** Водный баланс и химический состав озерных вод Полярного Урала / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, А.А. Лукин // География и природные ресурсы. – 2014. – №. 2. – С. 78–85.
14. **Гусева, Н.В.** Структура аномального гидрогеохимического поля как гидрогеохимический критерий оруденения (на примере района золоторудного месторождения Новогоднее-Монто) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т.317. – № 1. – С. 149–155.
15. **Гусева, Н.В.** Гидрогеохимические поиски золотого оруденения на междуречье Ензорьяхи и Юньяхи (восточный склон Полярного Урала) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, С.Л. Шварцев // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 11. – С. 54–58.
16. Soldatova, E.A. Isotopic composition of the shallow groundwater in the Poyang Lake basin / E.A. Soldatova, Z.S. Sun, **N.V. Guseva** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 33. – Article number 012011.
17. Савичев, О.Г. Водный баланс системы озёр Шира-Иткуль (Хакасия) / О.Г. Савичев, **Н.В. Гусева**, Б.Д. Абдуллаев // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – №. 391. – С. 214–219.
18. Солдатова, Е.А. Химический состав грунтовых вод водосборной площади озера Поянху (Китай) / Е.А. Солдатова, Г.Г. Ван, С.Л. Шварцев, **Н.В. Гусева** // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – №. 389. – С. 235–245.
19. Солдатова, Е.А. Микрокомпонентный состав природных вод западной части бассейна озера Поянху, Китай / Е.А. Солдатова, **Н.В. Гусева**, И.С. Мазурова // Фундаментальные исследования. – 2015. – №. 2–8. – С. 1703–1708.
20. **Guseva, N.V.** Geochemical mobility of chemical elements in saline lake systems in Khakassia (Russia) / N.V. Guseva, Y.G. Kopylova // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – №. 7. – P. 325–329.
21. Kambalina, M.G. Study of aqueous chemical forms of silicon in organic-rich waters / M.G. Kambalina, L.N. Scvortsova, I.S. Mazurova, **N. Guseva**, V.V. An // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 36–42.
22. Kopylova, Y.G. Dissolved gas composition of groundwater in the natural spa complex "Choygan mineral waters" (East Tuva) / Y.G. Kopylova, **N.V. Guseva**, A.V. Shestakova, A.A. Khvashchevskaya, K.D. Arakchaa // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2014. – Vol. 21. – Article number 12022.
23. Kopylova, Y.G. Uranium and thorium behavior in groundwater of the natural spa area "Choygan mineral water" (East Tuva) / Y.G. Kopylova, **N.V. Guseva**, A.V. Shestakova, A.A. Khvashchevskaya, K.D. Arakchaa // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27. – P. 1–6.

24. Soldatova, E.A. Size fractionation of trace elements in the surface water and groundwater of the Ganjiang River and Xiushui River basins, China / E.A. Soldatova, **N.V. Guseva**, Z.S. Sun, I.S. Mazurova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – Vol. 27. – P. 1–7.

25. Soldatova, E.A. Characteristic features of groundwater pollution in the Poyang Lake catchment / E.A. Soldatova, **N.V. Guseva**, G.G. Wang // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2014. – Vol. 21. – P. 1–7.

Некоторые публикации в материалах конференций

1. **Guseva, N.V** Chemical and microbial composition of Khakassia saline lakes with regard to their ecological state / N.V Guseva, N.G. Nalivayko, Y.G. Kopylova, A.A. Khvashchevskaya, O.B. Vayshlya // IERI Procedia. – 2014. – №. 8. – P. 130–135.

2. **Гусева, Н.В.** Солевой состав вод некоторых озёр Хакасии / Н.В. Гусева, А.А. Хвощевская, И.В. Сметанина // Подземная гидросфера: материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Географ. – 2012. – С. 174–177.

3. **Гусева, Н.В.** Исследование насыщенности озерных вод вторичными минералами (на примере соленых озер Хакасии) / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвощевская // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, Владивосток, 6-11 Сентября 2015. – Владивосток: Дальнаука. – 2015. – С. 249–252.

4. **Гусева, Н.В.** Геохимическая подвижность химических элементов в озерных системах Хакасии / Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, Томск, 1-5 Октября 2012. – Томск: НТЛ. – 2012. – С. 207–210.

5. Копылова, Ю.Г. Химический состав родников Тувы как стадия развития системы вода-порода / Ю.Г. Копылова, **Н.В. Гусева**, К.М. Рычкова, К.Д. Аракчаа // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, Томск, 1-5 Октября 2012. – Томск: НТЛ, 2012. – С. 325–327.

6. Копылова, Ю.Г. Распространённость урана и тория в природных водах Тувы / Ю.Г. Копылова, **Н.В. Гусева**, Ч.К. Ойдул, К.М. Рычкова, К.Д. Аракчаа // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы IV Международной конференции. – Томск: ТПУ. – 2013. – С. 291–295.

7. Камбалина, М.Г. Распространенность кремния и методы его определения в термальных родниках Чойган, Тува / М.Г. Камбалина, **Н.В. Гусева**, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвощевская // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, Томск, 24-27 сентября 2013. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2013. – С. 491–495.