

На правах рукописи

ХВАЦЕВСКАЯ Альбина Анатольевна

ГЕОХИМИЯ ВИСМУТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Специальность 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск - 2003

Работа выполнена в проблемной научно – исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
профессор, лауреат Государственной премии СССР
С.Л.Шварцев

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
профессор **Н.М. Рассказов**
кандидат геолого-минералогических наук
профессор **А.И. Летувнинкас**

Ведущая организация: ОГУП Территориальный центр «Томскгеомониторинг» (г. Томск)

Защита диссертации состоится 26 декабря 2003 г. в 14.30
на заседании диссертационного совета Д 212.269.03
при Томском политехническом университете.

Адрес: 643050, г.Томск, пр.Ленина, 30, ТПУ, 1 корпус, 210 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан «21» ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.г.н.

О.Г.Савичев

Актуальность. В связи с усиливающимся антропогенным воздействием на природные воды возрастает интерес к содержанию в них редких элементов, к которым относится и висмут (Bi). В геохимическом отношении он один из наиболее слабо изученных элементов. Сведения о распространенности висмута в природных водах малочисленны и несколько противоречивы из-за низких его содержаний.

Висмут - характерный элемент техногенеза. И хотя он не зарегистрирован в качестве природного элемента, имеющего глобальное экологическое значение, тем не менее висмут определяет региональное и локальное состояние различных экологических сред, в частности, природных вод (Иванов, 1982).

Наряду с этим, недостаток информации о фоновых концентрациях висмута в различных типах природных вод затрудняет также решение ряда геохимических задач, связанных с оценкой перспективности отдельных территорий на полезные ископаемые, а также при проведении экологической экспертизы воздействия промышленных предприятий на окружающую среду. Поэтому изучение геохимического поведения висмута в природных водах является актуальной проблемой современной экологической и поисковой гидрогеохимии.

Цель исследований - изучение геохимии висмута в поверхностных и подземных водах зоны активного водообмена различных ландшафтно – климатических зон и гидрогеологических условий.

Задачи исследования. 1. Разработать высокочувствительную инверсионно–вольтамперометрическую (ИВА) методику определения висмута в пресных и солоноватых водах разного состава;

2. Изучить химический состав природных вод лесных, степных и горно – степных ландшафтов и дать анализ распределения в них висмута;

3. Выявить основные закономерности поведения висмута в зависимости от степени равновесия воды с горными породами;

4. Провести экспериментальное и термодинамическое изучение форм миграции висмута в водах различных геохимических типов.

5. Выявить возможности использования висмута в качестве поискового критерия при гидрогеохимических прогнозах зон оруденения и индикатора эколого – геохимического состояния водной среды.

Исходный материал и методы исследований. В основу диссертационной работы положены результаты гидрогеохимических исследований проблемной научно – исследовательской лаборатории ТПУ, проведенных в 1991 – 2002 гг. в районе бассейна Верхней и Средней Оби, в Республиках Хакасия, Тыва и частично на территории Китая (бассейн Датун). Значительная часть этих материалов получена при участии автора (в бассейнах рек Томь, Тугояковка и Обь). Определение макрокомпонентного состава вод исследуемых районов

проведено автором. Все анализы вод на Вi выполнены лично автором по разработанной новой методике. Всего им выполнено 240 анализов. Анализ микрокомпонентного состава вод выполнялся В.М. Марулевой, А.Н. Ефимовой, Н.А. Трифионовой, Р.Ф. Зарубиной и др.

При обработке фактических данных применяли стандартные методы математической статистики. Для изучения равновесия вод с вмещающими породами использовали физико – химические методы равновесной термодинамики. Термодинамические исследования форм миграции висмута проводили с использованием программы гидрогеохимического моделирования «HydroGeo» (автор М. Б. Букаты). При интерпретации гидрогеохимической информации использовали программы Exel, Surfer, CorelDRAW, Statistika и др.

Научная новизна. Впервые для природных вод лесных, степных и горно – степных ландшафтов получены данные о распространенности висмута в поверхностных и подземных водах. Для анализа использована новая методика (ИВА) определения висмута в природных водах для обнаружения его на фоновом (кларковом) уровне, разработанная с участием автора. Получены новые данные по геохимии висмута в природных водах, в частности, выявлены основные источники его поступления в них, закономерности поведения Вi в системе вода – порода, водной его миграции и уровень его концентраций в различных геохимических типах вод. Исследованы основные формы миграции висмута в природных водах термодинамическими и экспериментальными методами. Установлена роль техногенных источников висмута в различных типах вод, определено его значение как показателя экологического состояния природных вод и критерия прогноза оруденения.

Защищаемые положения. 1. Разработанная методика ИВА определения висмута в природных водах позволяет снизить предел его обнаружения до 0,0005 мкг/л при погрешности анализа 33 %.

2. Содержание висмута в фоновых пресных и солоноватых водах колеблется в интервале 0,0002 – 0,01 мкг/л. В загрязненных водах его содержания выше и могут достигать 0,7 мкг/л. В зонах рудной минерализации уровень его содержания находится между фоновыми и загрязненными водами (0,07 мкг/л) и образует ассоциацию элементов отражающую состав рудной минерализации.

3. Важным фактором, контролирующим поведение висмута, является степень взаимодействия вод и характер их равновесия с горными породами: с повышением степени равновесия содержание висмута снижается.

4. В природных водах висмут мигрирует преимущественно в коллоидной форме, доля которой в подземных водах значительно ниже, чем в поверхностных водах. Основными растворенными формами являются $\text{NBi}(\text{OH})_4^0$, $\text{H}_3\text{Bi}(\text{OH})_6^0$ и BiO^+ соотношение которых меняется с повышением рН и солёности воды.

Практическая значимость. Разработанная методика ИВА определения висмута в природных водах используется в аккредитованной на компетентность и независимость ПНИЛ гидрогеохимии учебно – научно – производственного центра (УНПЦ) «Вода» института геологии и нефтегазового дела (ИГНД) ТПУ позволяющая определять его концентрацию на уровне кларковых содержаний в водах различной минерализации. Методика внедрена при проведении эколого – геохимических исследований района бассейна р Оби, при проведении ГДП – 50 на территории Томского рудного района.

Апробация работы. Основные положения и отдельные разделы выполненной работы докладывались и обсуждались на научно – практических семинарах кафедры гидрогеологии и инженерной геологии ТПИ (1996 –2003 г.), Международном симпозиуме по прикладной геохимии стран СНГ (Москва, 1997), на Всероссийском совещании по подземным водам Сибири и Дальнего Востока (Тюмень, 1997), на Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 1998, 1999, 2003), на I Межрегиональном совещании «Экология пойм Сибири и Арктики» (Томск, 1999), на региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо – Востока России (Томск, 2000), на научной конференции «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири» (Томск, 2003).

Работа выполнена в ПНИЛ гидрогеохимии УНПЦ «Вода» ИГНД ТПУ и является составной частью госбюджетных исследований по проблемам геологической эволюции системы вода – порода как основы решения геологических, экологических и поисковых задач (1991–2002гг.). При выполнении работы автор принимал участие в проектах по программам ФЦП «Интеграция», Минобразования РФ «Университеты Росси», Международной экспедиции «Пойма – 99». По теме диссертации опубликовано 20 работ.

Автор признателен и глубоко благодарен своему научному руководителю д.г.-м.н., профессору Степану Львовичу Шварцеву за внимание и высокую требовательность к работе. Сердечную благодарность автор выражает своему второму научному руководителю д.х.н. Юрию Александровичу Карбаинову. За многолетнее и плодотворное сотрудничество автор признателен к.г.-м.н., директору УНПЦ «Вода» Юлии Григорьевне Копыловой, направлявшей ход исследований и оказывавшей постоянное внимание и действенную помощь в работе. При работе над диссертацией автор пользовался советами и консультациями к.г.-м.н. Е.М. Дутовой, эксперта – метролога аналитического приборостроения к.х.н. Н.П. Пикулы, к.х.н. Э.А. Захаровой, к.х.н. Р.Ф. Зарубиной и сотрудникам ООО «Техноаналит» Л.А. Хустенко, Г.Н. Носковой и А.В. Заичко. Работа выполнялась при поддержке коллег химиков – аналитиков В.М. Марулевой, А.Н. Ефимовой, Н. И. Шердаковой, Э.С. Рычковой, микробиологов Н.А. Трифионовой, Н.Г.Наливайко, гидрогеологов к.г.-м.н. К.И. Кузеванова, к.г.-м.н. Н.А.

Ермашевой, И.В. Сметаниной, Т.И. Романовой, Р.З. Акбашева. За любезно предоставленный материал автор благодарен д.г.-м.н. М.Б. Букаты, к.г.-м.н. О.Г. Савичеву и В.В. Янковскому. Автор благодарен названным и другим сотрудникам, оказавшим различную помощь в выполнении данной работы.

Объемы работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, изложенных на 140 страницах, включая 52 рисунка, 46 таблиц и список литературы из 102 наименований.

Глава 1. Распределение висмута в объектах окружающей среды

В главе рассматриваются природные и антропогенные источники поступления висмута в объекты окружающей среды и его основные химические свойства.

Висмут из элементов периодической системы пятой группы самый тяжелый и проявляет только металлические свойства. Это один из наименее теплопроводных и легкоплавких ($t_{пл}=544,5$ К) металлов. Ближайшими его аналогами являются сурьма и мышьяк. Необычность его в сравнении с другими металлами заключается в уменьшении объема при плавлении. Висмут редкий элемент повышенной токсичности, относящийся ко второму классу высокоопасных элементов, нормирующийся по санитарно – токсикологическому показателю вредности. Его кларк близок к кларку индия, теллура и других редких элементов.

Из-за отсутствия надежных аналитических методов кларк Вi в земной коре оценивается по разному (от 0,1 до 0,01 г/т). Эти оценки отличаются в 19 раз (по А.П. Виноградову $9 \cdot 10^{-7}\%$, по С.Р. Тейлору $1,7 \cdot 10^{-5}\%$). Поэтому проблема распространения Вi в разных природных объектах стоит остро, что показано в работе на конкретных примерах.

Природные воды слабо охарактеризованы по содержанию в них висмута. Кларк Вi для морской воды (по А.П. Виноградову) составляет 0,03 мкг/л. Средние (кларковые) содержания Вi для подземных вод отдельных ландшафтных зон и в целом для провинции горных областей, полученные С.Л. Шварцевым (1998), изменяются от 0,13 мкг/л в горно - лесном ландшафте до 0,17 мкг/л в горно – степном ландшафте. В зоне лесостепей они составляют 0,06-0,12 мкг/л и уменьшаются в степной до 0,03- 0,05 мкг/л, а в целом для провинции умеренно континентального засоления 0,05-0,08 мкг/л. Максимальные из известных значения висмута (720 мкг/л) установлены в кислых (рН-6,5) водах и значительно меньше (9,6 мкг/л) в щелочных (рН-7,5) подземных водах рудных месторождений, а также в некоторых типах термальных (гидрофумаролы вулкана Узон-200 мкг/л) и углекислых (Ферганский хребет – 5 мкг/л) источниках (Удодов, 1965, Еникеев, 1974).

По данным Ю.Е.Саета, Е.П. Янина, А.И. Летувнинкаса, В.А. Алексеенко и др. Вi образует контрастные аномалии в техногенных продуктах с коэффициентом концентрирования (K_c) от 8 до 10000. Особенно им обогащены пыль горно – металлургических комбинатов, зола твердых бытовых отходов (K_c - 10000), пыли цехов переработки цветных металлов (K_c –100), отходы

колчеданно – полиметаллического месторождения ($K_c - 3300$). В почвах висмут накапливается слабо, но образует аномалии с K_c от 8 до 50. В донных отложениях рек городов накапливается до 0,4 мг/кг висмута. В организме человека он может накапливаться в эмали зубов, волос, ногтях. Возможны висмутовые токсикозы человека и животных (Перельман, Касимов, 1999).

Таким образом, уровень техногенного загрязнения окружающей среды висмутом достаточно очевиден и необходимость контроля за его содержанием актуальна. Однако решение этой задачи не возможно без знания условий миграции висмута в природных водах, которые определяют процессы рассеивания и концентрирования висмута в них.

Глава 2. Методика изучения распространения висмута в природных водах

В работе описана методика проведения многокомпонентного химического анализа природных вод в целом, дан обзор состояния методов определения висмута в них, показано преимущество метода ИВА, на базе которого автором разработана и использована в работе высокочувствительная методика анализа висмута.

Электрохимические методы, в частности, метод ИВА - одно из наиболее активно развиваемых направлений в аналитической химии. Он характеризуется более низким пределом обнаружения висмута (0,005 мкг/л) в природных водах, чем активно используемый метод - атомно – абсорбционной спектроскопии (ААС) – 0,02 мкг/л. К тому же, аппаратура для ИВА значительно дешевле и может быть реализована как в стационарном, так и полевом вариантах.

На сегодняшний день в ТПУ существует одна из сильнейших школ страны по полярографии, развиваемая под руководством профессора А.Г Стромберга. На ее базе успешно производятся автоматические ИВА - анализаторы ТА, СТА, ВОЛАН и др., а также разрабатываются и аттестовываются методики ИВА анализа природных вод.

Учитывая недостаточную чувствительность методики ИВА определения висмута в природных водах (МУ- 08- 47/13) мы ввели дополнительную стадию в этап пробоподготовки – упаривание. Это позволило снизить предел обнаружения висмута до 0,0005 мкг/л.

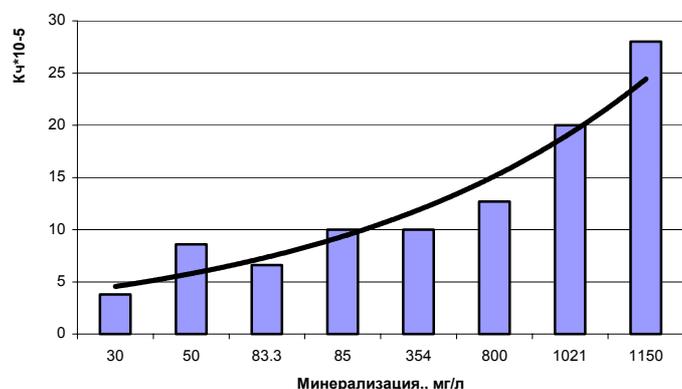


Рис.1 Диаграмма распределения K_c в зависимости от минерализации вод.

аналитического сигнала висмута (I_p , мкА) от его минерализации (C , мкг/л), которые линейны и

Исследования по выбору оптимального объема пробы проведены на стандартных и природных образцах с проверкой влияния условий пробоподготовки на нижнюю границу обнаружения висмута. Для проверки правильности проанализированы природные воды различного состава с минерализацией от 30 до 1150 мг/л и получены градуировочные зависимости

прямопропорциональны, и по ним определены коэффициенты чувствительности $K_c = I/C$. Характер распределения K_c (рис.1) показал, что при увеличении минерализации вод от 30 до 1150 мг/л меняется наклон градуировочного графика и значение K_c . При переходе от ультрапресных вод с минерализацией 30 мг/л к собственно – пресным с минерализацией 800 мг/л K_c меняется незначительно (от $3,8 \cdot 10^{-5}$ до $12,7 \cdot 10^{-5}$ единиц), в то время как в солоноватых водах с минерализацией 1150 мг/л значение K_c изменяется более значительно (от $12,7 \cdot 10^{-5}$ до $28 \cdot 10^{-5}$ единиц). Поэтому при оценке массовой концентрации висмута в природных водах различного химического состава целесообразно использовать метод добавок, а не градуировочного графика, построенного однократно.

На основании проведенных исследований разработана методика определения содержания висмута в природных водах на уровне кларка гидросферы. При концентрировании пробы в 5 – 10 раз нижняя граница обнаружения висмута составляет 0,0005 мкг/л. Общая погрешность методики не превышает 33%.

Глава 3. Висмут в природных водах юга Сибири и Северо – Западного Китая

В работе рассматривается геохимия висмута в природных водах лесных, степных и горно - степных ландшафтов, описаны физико – географические условия районов исследования, особенности рельефа, климата, геологического строения и гидрогеологических условий. Дана характеристика химического состава исследуемых природных вод. Выделены геохимические их типы и изучено поведение в них висмута в зависимости от минерализации и кислотно – основных свойств среды.

В основу изучения геохимии висмута в природных водах положено несколько методологических приемов, отраженных в работах С.Л. Шварцева и О.Г. Савичева (1996, 1997, 1999). Прежде всего, это бассейновый принцип, в соответствии с которым изучается не отдельный водный объект, а водосборный бассейн в целом. В этом случае получается не частная информация, а картина в целом, которая позволяет оценить ситуацию с единых ландшафтно – зональных принципов. Исходя из принципа единства природных вод, в каждом бассейне исследуется состав и состояние как поверхностных, так и подземных вод одновременно, а также используется принцип так называемых базовых точек, которые исследуются комплексно.

Висмут в природных водах лесного ландшафта

Геохимия висмута в природных водах лесного ландшафта исследована на примере вод бассейна Верхней и Средней Оби и ее наиболее крупных притоков. В бассейне Оби условно выделено три участка исследований – бассейн Верхней Оби (ледник Актру, р. Актру), бассейн рр. Катунь и Бия, бассейн Средней Оби (с. Киреевск – г. Сургут).

Бассейн р. Актру. В ультрапресных гидрокарбонатных кальциевых водах этого бассейна с минерализацией 16 – 100 мг/л и рН 5,0 – 7,5 содержание висмута изменяется от 0,0013 мкг/л,

отмеченное в подледниковом стоке и языке ледника Левый Актру, до 0,071 мкг/л, установленного в водах р. Актру.

Бассейн рек Бия и Катунь. В поверхностных ультрапресных водах бассейнов этих рек с минерализацией 70 – 130 мг/л и рН 6,8 – 8,0 уровень содержания висмута колеблется от 0,002 до 0,06 мкг/л и возрастает до 0,6 мкг/л в водах р. Оби в районе г. Барнаула, где имеет место повышенная техногенная нагрузка.

Бассейн Средней Оби. Природные воды бассейна Средней Оби на участке от г. Томска до г. Сургут ультрапресные с минерализацией 65 – 180 мг/л преимущественно гидрокарбонатные кальциевые, слабощелочные с рН 7,4 – 8,8. Они дренируют огромные заболоченные территории и поэтому характеризуются повышенным содержанием органических веществ. По течению реки отсутствуют резкие колебания концентраций главных ионов и общей минерализации, хотя содержания отдельных микрокомпонентов колеблются в широких пределах. Так, цинк изменяется от 8 до 42 мкг/л, ртуть от 0,01 до 0,22 мкг/л. Исследуемые воды, не имеющие явных признаков загрязнения, содержат висмут в количествах от 0,0046 до 0,02 мкг/л. Вместе с тем, встречаются участки с его высоким содержанием: район устьев рек Томь, Тым, Чулым, а также сел Молчаново, Нарым, Прохоркино, Лукашкин Яр и гг. Нижневартовск и Сургут. Во всех этих случаях воды отличаются признаками повышенного загрязнения (Шварцев, 1996).

Притоки р. Оби. Поверхностные воды приустьевой части наиболее крупных притоков р. Оби характеризуются более высокими значениями висмута, чем сама р. Обь, которые изменяются от 0,03 мкг/л (р. Чулым) до 0,66 мкг/л (р. Парабель). Это обстоятельство позволяет говорить о существенном влиянии этих притоков в поступление Вi в воды Оби. Подземные воды бассейна менее обогащены висмутом и содержат его до 0,0075 мкг/л.

Статистический анализ всех данных показал, что среднее содержание Вi в водах бассейна р. Оби составляет 0,014 мкг/л, минимально аномальное – 0,1 мкг/л и умеренно аномальное 0,63 мкг/л соответственно.

Бассейн р.Томь. Поверхностные воды бассейна р.Томь на участке от г. Междуреченск до г.Томска ультрапресные с минерализацией от 70 до 230 мг/л, гидрокарбонатные кальциевые нейтральные (рН 7,0 – 7,5). Подземные воды бассейна р.Томи в основном умеренно пресные (минерализация 380 – 500 мг/л) нейтральные гидрокарбонатные кальциевые. Как в поверхностных, так и подземных водах этого участка, наблюдается значительное колебание в содержании ионов SO_4^{2-} (2 – 32 мг/л), Cl^- (2,0 – 17 мг/л) и Na^+ (1 – 15 мг/л).

Содержание висмута в этих водах изменяется от 0,0013 (воды скважины ниже устья р.Мрассу) до 0,55 мкг/л (р.Томь в районе с.Козюлино) и увеличиваясь к устью реки по мере роста техногенной нагрузки на природные воды. Наряду с этим, выделяется участок в бассейне р. Черная (приток р. Большая Киргизка) в районе Северного промышленного узла г. Томска,

отличающийся высокой техногенной нагрузкой, содержание висмута в котором достигает 0,7 мкг/л и сопровождается высоким содержанием ртути, кадмия, меди. Повышенные концентрации висмута установлены также в поверхностных водах Томи в районах городов Кемерово и Томск, а также р. Томи.

Бассейн р. Тугояковки. Поведение висмута в природных водах наиболее детально изучено в водах бассейна р. Тугояковки (правый приток р. Томи в районе г. Томска). По химическому составу подземные воды бассейна в основном гидрокарбонатные кальциевые, магниевые – кальциевые реже кальциевые – магниевые, пресные с минерализацией от 200 до 690 мг/л, нейтральные и слабощелочные с содержанием углекислоты от 10 до 35 мг/л, кремния до 7,6 мг/л и железа от 0,11 до 4,0 мг/л. Химический состав подземных вод очень близок составу вод в р. Тугояковки, что подтверждает преимущественно подземное питание последней.

Исследуемые воды бассейна характеризуются значительным размахом содержаний Вi (от 0,0002 до 0,067 мкг/л). Среднее его содержание составляет 0,0035 мкг/л при стандартном множителе 3,98, соответственно аномальное значение более 0,014 мкг/л.

Статистический анализ связи содержаний Вi с общей минерализацией вод бассейна р. Тугояковки показал, что при минерализации вод 200 - 350 мг/л уровень содержаний элемента практически не меняется и его среднегеометрическое значение составляет 0,0029 – 0,0036 мкг/л. Рост минерализации воды до 500 мг/л сопровождается увеличением среднегеометрического значения Вi до 0,008 мкг/л, а с повышением минерализации вод до 600 мг/л уровень содержаний Вi в исследуемых водах снижается до тысячных долей мкг/л.

Висмут в природных водах горно – степной ландшафтной зоны Республики Тыва

Изученные подземные воды Тывы неоднородны по составу. Они представлены пресными и солоноватыми, околонеитральными и щелочными гидрокарбонатными кальциевыми и натриевыми, а также сульфатными кальциевыми и магниевыми. Данные о содержании Вi в водах этого района показывают его сложное поведение в разных их типах. При этом уровень его концентраций сравним, как в ультрапресных, так и солоноватых водах и изменяется от 0,001 до 0,03 мкг/л. Высокие содержания Вi отмечены в гидрокарбонатно–сульфатных магниевых водах с минерализацией 1150 мг/л, где они достигают 0,132 мкг/л, но наиболее высокие его содержания 0,475 мкг/л установлены в углекислых кремнистых гидрокарбонатных магниевых-кальциевых водах с минерализацией 5312 мг/л и содержаниями CO_2^{CB} до 926 мг/л.

Висмут в природных водах степной ландшафтной зоны

Природные воды степных ландшафтов исследовались в районе Абакан – Енисейского междуречья Республики Хакасия. Поверхностные воды здесь преимущественно гидрокарбонатные кальциевые реже гидрокарбонатно – сульфатные кальциевые – натриевые с минерализацией 60 –840 мг/л и рН 7,0 – 8,0. Подземные воды региона представлены слабощелочными (рН 7,6 – 7,8) пресными

хлоридно – гидрокарбонатными натриево – кальциевыми водами с минерализацией до 500 мг/л и слабосоленоватыми хлоридно – сульфатно – гидрокарбонатными натриевыми с минерализацией до 2550 мг/л. В микрокомпонентном составе исследуемых вод выявлены значительные содержания фтора (0,07 – 1,30 мг/л) и ртути (0,016 – 1,205 мкг/л).

Содержание Вi в исследованных водах изменяется от 0,0002 до 0,002 мкг/л. Повышенные его концентрации установлены в водах рек Енисей (0,002 мкг/л) и Уй (0,0012 мкг/л), которые находятся в зоне влияния Саяно – Шушенской ГЭС, а также в водах р. Сабинка (0,002 мкг/л) с признаками техногенного загрязнения.

Вторым регионом со степным ландшафтом, где изучался Вi, является бассейн Датун, располагающийся в северо – западной части Китая, который представляет собой типичный межгорный артезианский бассейн, подземные воды которого представлены пресными гидрокарбонатными натриевыми с минерализацией 340 – 900 мг/л, а также соленоватыми сульфатно – хлоридными натриевыми водами с минерализацией 1800 – 3230 мг/л и рН 7,8 – 9,2. Несмотря на повышенную минерализацию подземных вод, содержания Вi здесь невысоки и составляют 0,0015 – 0,0024 мкг/л.

Глава 4. Сравнительный анализ распределения висмута в природных водах разных ландшафтно – климатических зон

В работе дан анализ распределения висмута в природных водах разных ландшафтно – климатических зон Сибири применительно к различным природным и антропогенным условиям среды и выявлены основные особенности его поведения в различных типах природных вод.

Как показано выше содержание Вi в исследуемых водах колеблется в широких пределах. Наименьшие его значения составляют 0,0002 мкг/л и отмечены как в поверхностных, так и в подземных водах Республики Хакасия и водах бассейна р. Тугояковки. Максимальное содержание Вi, встреченное в р. Черная, достигает 0,7 мкг/л, т.е. размах концентраций составляет 3500 раз.

Наиболее высокие содержания Вi характерны, прежде всего, для загрязненных поверхностных вод. Так, в водах р. Томи высокое его содержание отмечено на участках с максимальной техногенной нагрузкой: выше г. Кемерово и в приустьевой части реки. В Оби аномальные содержания висмута зафиксированы в районе с. Молчаново, Нарым, ниже устья р. Тым и в районе г. Нижневартовск. Кроме этого аномалии Вi наблюдаются в водах устьев крупных притоков р. Оби – рр. Тым и Парабель. Во всех этих случаях установлены признаки техногенного загрязнения, выраженные в повышенных содержаниях органических веществ, SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , отдельных металлов – Zn, Cd, Cu. В некоторых случаях высокие концентрации Вi отмечены в подземных водах (скважина с. Верх – Катунское).

Высокие концентрации Вi отмечаются также в водах связанных с участками рудной минерализации. Так, в **Копыловском** золоторудном узле, расположенном в бассейне нижнего

течения р. Большая Киргизка (приток р. Томь) и рр. Падун и Черная, где известны коренные выходы кварцевых жил с золотом, содержание висмута в водотоках составляет 0,11 – 0,7 мкг/л, т.е. сравнимо с участками техногенного загрязнения вод. Другим примером служит **Тугояковский** рудный узел, охватывает бассейн нижнего течения р. Тугояковки и бассейнов р. Якунина и прилегающую часть р. Томи. Здесь известны шлиховые и литогеохимические ореолы золота и элементов спутников, свалы кварца с золотом, Тугояковская россыпь золота. По данным наших исследований среднее содержание Вi в подземных водах этого района составляет 0,0035 мкг/л и достигает 0,067 мкг/л.

Максимально высокие концентрации Вi характерны также для подземных углекислых вод с минерализацией до 5,0 г/л.

В незагрязненных фоновых природных водах исследуемых территорий доминируют содержания Вi до 0,01 мкг/л, которые в поверхностных водах несколько выше, чем в подземных (табл.1). Статистический анализ всех имеющихся данных показал, что среднее содержание Вi в поверхностных водах лесных ландшафтов составляет 0,0048 мкг/л, а в подземных примерно в 2 раза ниже и равно 0,0023 мкг/л. Для вод степных ландшафтов характерен наименьший уровень содержания Вi и не выявлено роста его содержания за счет процессов испарительного концентрирования. Среднее содержание Вi в поверхностных водах малых рек этого ландшафта составляет только 0,00075 мкг/л, тогда как в подземных 0,001 мкг/л, что на порядок ниже таких же значений для малых рек лесного ландшафта. Среднее содержание висмута в подземных водах горно – степного ландшафта составляет 0,002 мкг/л.

Таблица 1. Средний химический состав природных вод лесных, степных и горно – степных ландшафтов

Компоненты	Ед-цы измерения	Ландшафты				
		Лесной		Степной		Горно-степной
		Поверхн. воды	Подземные воды	Поверхн. воды	Подземные воды	Подземные воды
pH		7,46	7,5	7,58	8,16	6,61
HCO ₃ ⁻	мг/л	108,94	324	152,8	354	393
SO ₄ ²⁻		11,8	5,7	46,9	339,9	194,8
Cl ⁻		4,5	8,16	16,4	309,6	66,9
Ca ²⁺		26,4	81,9	40	37,4	47,9
Mg ²⁺		4,84	13,7	11,2	36,1	15,2
Na ⁺		5,13	12,6	24,5	353,9	238
K ⁺		1,13	1,1	1,4	8,6	15,8
Si		3,4	6,5	4,95	4,64	14,5
Fe ^{общ}		0,96	0,62	0,28	0,16	0,24
Минер.		163,6	442	298	1435	986
Pb	мкг/л	0,37	0,29	0,25	2,24	0,45
Cu		1,0	0,89	1,08	2,44	0,24
Zn		7,05	4,6	1,23	6,93	4,2
Cd		0,09	0,09	0,1	0,1	0,06
Hg		0,05	0,047	0,07	0,12	
F ⁻	мг/л	0,17	0,33	0,45	0,69	1,28
Al ³⁺	мг/л	23,9	5,8	0,36	0,48	
Вi³⁺	мкг/л	0,0048	0,0023	0,00075	0,001	0,002
Число проб		29	72	11	7	9

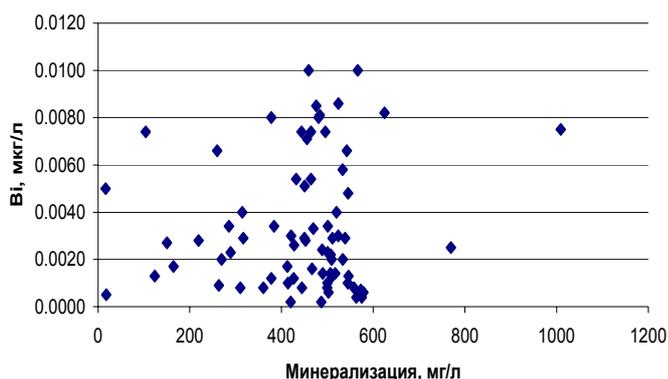


Рис.2. Зависимость содержания висмута от минерализации в подземных водах лесной ландшафтной зоны

Наибольшее среднее содержание V_i в подземных водах из всех исследуемых территорий характерно для вод лесного ландшафта (0,0023 мкг/л). Характер распределения V_i в этих водах представлен на рисунке 2 из которого следует, что по мере роста минерализации вод увеличивается содержание в них V_i , но только до определенного предела. При переходе вод от ультрапресных к пресным его содержание растет и достигает максимума при

минерализации 550 мг/л. Дальнейший ее рост сопровождается снижением уровня V_i .

Как было показано выше, такая картина связи V_i с общей минерализацией объясняется его соосаждением с выпадающими из раствора глинистыми минералами и кальцитом. При этом наибольший уровень содержаний V_i в этих водах приурочен к слабощелочным условиям среды с pH 7,4 – 7,6.

Несколько ниже среднее содержание V_i (0,002 мкг/л) в подземных водах горно–степного ландшафта. С увеличением общей минерализации этих вод от 137 мг/л до 1000 мг/л наблюдается рост в них и V_i . При смене ионного их состава вод от гидрокарбонатного до сульфатного содержания V_i растут. Дальнейший рост солености до 2170 мг/л в хлоридных натриевых вод сопровождается снижением уровня V_i до 0,002 мкг/л. Увеличение pH от 6,0 до 7,0 единиц сопровождается незначительным ростом содержания V_i от 0,002 до 0,004 мкг/л.

Наименьшим средним содержанием V_i (0,001 мкг/л) характеризуются подземные воды степного ландшафта.

Проведена оценка распределения V_i в природных водах юга Сибири. В его графическом

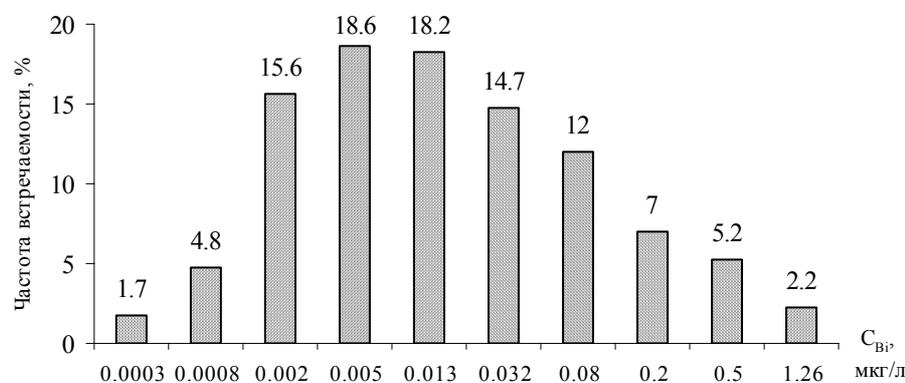


Рис. 3. Распределение содержаний висмута в природных водах Западной Сибири.

изображении (рис.3) отмечается слабая правая асимметрия. Средние его значения в общей выборке из 231 точки составляют порядка 0,014 мкг/л при очень высокой дисперсии. Рассмотрено поведение V_i в однородных геохимических совокупностях вод по их

минерализации и кислотно – основным свойствам и рассчитаны для них параметры распределения V_i с учетом логарифмически – нормального закона. С ростом рН наблюдается уменьшение средних содержаний V_i в водах. Так, в слабокислых водах оно составляет 0,012 мкг/л и возрастает до 0,02 мкг/л в нейтральных водах, а затем снижается до 0,007 мкг/л в слабощелочных водах.

Более высокие средние значения V_i (0,016 мкг/л) характерны для поверхностных ультрапресных вод с минерализацией до 250 мг/л и снижаются до 0,0075 мкг/л с увеличением минерализации до 600 мг/л, а в водах с минерализацией более 600 мг/л составляет 0,0033 мкг/л.

Таким образом, приведенные данные позволяют заключить, что наиболее высокие содержания висмута в природных водах связаны с влиянием техногенных факторов и зон рудогенной минерализации. Неравномерность распределения висмута и даже некоторое снижение его содержаний по мере роста минерализации вод и значений рН, обусловлены влиянием процессов вторичного минералообразования.

Равновесие вод с карбонатными и алюмосиликатными породами

С.Л. Шварцев (1998) показал, что поведение элементов в природных водах определяется направленностью и масштабом взаимодействия воды с горными породами. В этой связи

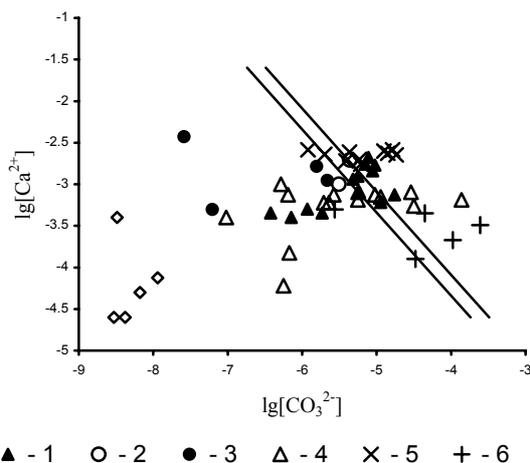


Рис.4. Степень насыщения природных вод относительно кальцита: 1–воды бассейна р.Енисей (Хакасия); 2–скв. бассейна р.Томи; 3–источники Тывы; 4–поверхностные воды бассейна р.Оби и Томи; 5–источники р.Тугояковки; 6–подземные воды бассейна Датун (Китай); 7–ледник Актру.

проведена оценка равновесия исследуемых вод с горными породами. Используя данные о содержании в водах Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , рН и ионную силу раствора, рассчитаны их активность и степень насыщенности вод относительно кальцита. Как видно на рисунке 4 по мере увеличения минерализации вод растет степень их насыщения карбонатами. Так, ненасыщенными относительно кальцита являются ультрапресные воды ледника Актру, частично воды р. Оби и Енисея и некоторые источники Тывы и Китая.

В целом при насыщении вод карбонатами отмечена некоторая зональность, обусловленная

переходом состава вод от ультрапресных к пресным и солоноватым со сменой ландшафтных зон и уменьшением интенсивности водообмена.

Равновесное состояние системы вода – карбонат кальция (при нулевом значении индекса) достигается в водах с минерализацией >350 мг/л и одновременно рН 7,5 и содержании Ca^{2+} 55 мг/л.

Степень насыщенности вод относительно минералов алюмосиликатных пород показана на рисунке 5, из которого видно, что все без исключения поверхностные и подземные воды лесной, степной и горно - степной ландшафтной зоны (с различной степенью минерализации)

неравновесны с эндогенными алюмосиликатами (анортитом, альбитом и т.д.) и вместе с тем они располагаются в поле устойчивости глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита,

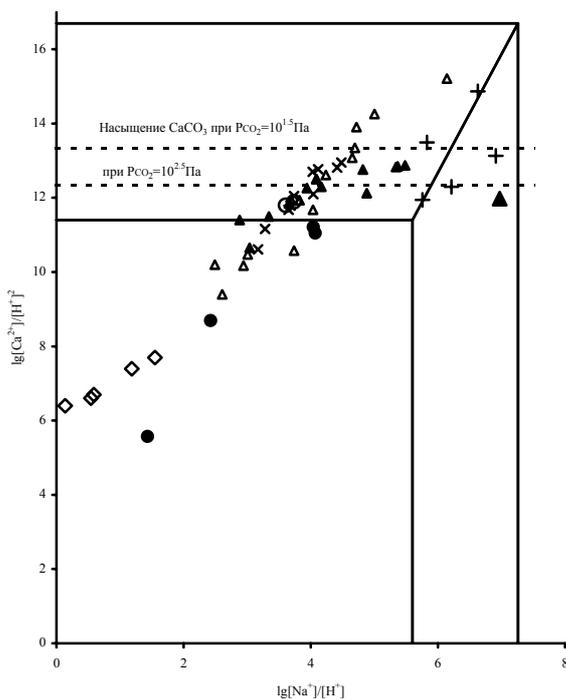


Рис.5. Система $HCl - H_2O - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - CO_2 - SiO_2$ при $25^\circ C$ и $lg [H_4SiO_4] = -3,5$ с нанесением данных по составу подземных и поверхностных вод бассейнов р. Оби, республик Хакасия, Тыва, Китай.

Условные обозначения см. на рис.4.

гидрослюды). Показанный на рисунке широкий разброс точек отражает разнообразие природных обстановок и полностью увязывается с характером геохимических условий региона. На диаграмме четко видна тенденция изменения насыщенности вод от Klt до Ca-mnt и $CaCO_3$. Это позволило выделить три группы природных вод равновесных с различными минералами. Одной из них является группа вод, равновесных с каолинитом. Прежде всего, это маломинерализованные воды ледника Актру и Тывы, бассейна р. Тугояковки и др. Другой группой являются воды равновесные с монтмориллонитом. Это характерно для некоторых поверхностных вод бассейна р. Томи и Оби. В поле устойчивости с Na - mnt располагаются щелочные

высокоминерализованные подземные воды бассейна Датун с минерализацией от 1800 до 3200 мг/л, а также Хакасии с минерализацией до 2500 мг/л. Третью группу вод равновесных с кальцитом представляют подземные воды бассейнов рр. Енисей, Тугояковка, бассейна Датун и частично рр. Обь и Томь.

Определение средних значений Vi в этих геохимических типах вод показывает, что с увеличением степени их равновесности с вторичными минералами происходит снижение содержания Vi в водах. Установлено, что в водах равновесных с Klt и минералами группы монтмориллонита его среднее содержание составляет 0,017 и 0,0039 - 0,0046 мкг/л соответственно и 0,0043 мкг/л в водах равновесных с $CaCO_3$.

Эта же тенденция более четко прослеживается при исследовании концентраций Vi в природных водах, отличающихся разной степенью устойчивости глинистых минералов по значению индекса неравновесности $A = lg (K_{реак}^0/Q)$, где $K_{реак}^0$ – константа реакции, Q – квотант реакции. Значение индекса (A) в этих водах изменяется от 1 до $-3,4$ (рис.6). Максимальное содержание Vi отмечается в водах недонасыщенных относительно $CaCO_3$, которое снижается по мере насыщения вод карбонатом кальция при изменении (A) от 1 до $-1,5$.

Более подробно степень равновесия подземных вод с породообразующими минералами по индексу неравновесности изучена на примере бассейна р. Тугояковки. Для исследования поведения висмута на разных стадиях взаимодействия воды с горными породами использованы реакции В.П. Зверева (1982), рассчитаны индексы неравновесности и по этим данным построены поля насыщенности вод относительно карбоната кальция и глинистых минералов. Установлено, что все изученные воды являются равновесными с каолинитом (Klt) и Са – монтмориллонитом (Са- mnt) (значение индекса А изменяется от –0,5 до –3,5), с Mg – монтмориллонитом (Mg- mnt) (значение А изменяется от –0,5 до –2,5) и с СаСО₃ (А колеблется от 0,2 до –1). С кальцитом равновесны все воды с общей минерализацией >350 мг/л и одновременно с рН > 7,5.

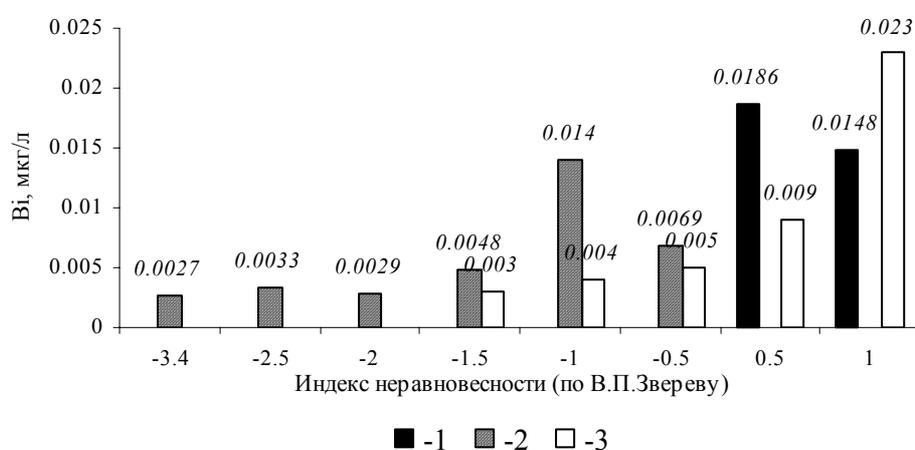


Рис.6. Изменение концентрации висмута в зависимости от состояния равновесия природных вод к: 1 -каолиниту, 2 –монтмориллониту, 3- карбонатам.

Отмечено, что наибольшие концентрации висмута (0,066 мкг/л) наблюдаются при А равном -1,75 для Са- mnt, -1,25 для Mg- mnt и 0,75 для СаСО₃. Это показывает разную устойчивость В_и в водах при проявлении сорбционных барьеров: наибольшая при

образовании Са- mnt, меньшая при образовании Mg- mnt и еще более меньшая при образовании СаСО₃.

Приведенные данные показывают, что содержание висмута в водах зависит от стадии взаимодействия воды с горными породами и определяется формирующимся при этом их геохимическим типом. С повышением степени равновесия вод относительно вторичных минералов наблюдается снижение концентрации висмута в природных водах, в следствии его захвата вторичными минералами.

Глава 5. Водная миграция висмута

В работе отражены основные виды и типы миграции, а также факторы ее обуславливающие. Отражены физико – химические характеристики висмута как элемента – комплексообразователя.

Формы миграции висмута в природных водах

Способность химического элемента к миграции во многом зависит от формы его нахождения в конкретной водной среде. В литературе имеются немногочисленные расчетные и

экспериментальные данные о формах нахождения Вi в природных водах. Так, Н.И. Еникеевым (1973) показано, что с увеличением кислотности растворов от нейтральных до кислых доля Вi в коллоидной форме по сравнению с ионной уменьшается от 50 до 10 %.

Для природных вод лесной ландшафтной зоны нами определено процентное соотношение ионной и коллоидной форм Вi в поверхностных и подземных природных водах. Для этого были проведены эксперименты по разделению ионов и коллоидов посредством фильтрации исследуемых вод через мембранный фильтр. Результаты определения Вi в фильтрах вод и смывах с фильтров показывают, что этот элемент в поверхностных водах мигрирует преимущественно в коллоидной форме (от 97 до 100%). В подземных водах доля коллоидной формы составляет от 23 до 88 % (таблица 2). При этом, выявлено некоторое различие в количественном соотношении форм Вi в подземных водах. С увеличением глубины из залегания увеличивается доля истинно растворенной формы и уменьшается доля коллоидной за счет сорбирования этой формы Вi тонкодисперсными глинистыми частицами.

Таблица 2 Формы миграции висмута в природных водах

Пункт наблюдения	Общее содержание	Коллоидная (смыв с мембранного фильтра)		Истинно растворенная	
	мкг/л	мкг/л	%	мкг/л	%
р.Томь	0,24±0,07	0,23±0,07	97	0,005±0,002	3
р. Ушайка	0,13±0,04	0,14±0,04	100	Н.о.	
родник г. Томск	0,06±0,02	0,062±0,020	88	0,009±0,003	12
скв. с. Кисловка	0,057±0,019	0,013±0,004	23	0,044±0,015	77

Ранее термодинамическими расчетами Н.И. Еникеевым (1974) показано, что основными ионными формами Вi в природных водах являются в сильно кислой среде – Bi^{3+} , в кислой – $BiOH^{2+}$, в слабокислой, нейтральной и щелочной – $Bi(OH)_4^-$. Выполненные нами термодинамические расчеты возможных неорганических форм миграции Вi в природных водах показали, что в изученных геохимических обстановках он может находиться в виде гидроксо – комплексов, а также бромидных и хлоридных. Основными формами миграции Вi являются $NBi(OH)_4^0$, $H_3Bi(OH)_6^0$ и BiO^+ , на долю которых приходится до 99,98 %. При этом, в околонеutralных водах наблюдается практически равномерное соотношение между этими основными формами. С повышением pH раствора наблюдается снижение доли BiO^+ и увеличение $H_3Bi(OH)_6^0$, наиболее очевидно в подземных водах (рис. 7).

Наблюдается также зависимость изменения форм миграции Вi от минерализации воды. Так, на долю $H_3Bi(OH)_6^0$ приходится от 69 % в маломинерализованных водах до 40% в углекислых водах с минерализацией 5312 мг/л. В целом тенденция увеличения соотношений BiO^+ и снижения – $NBi(OH)_4^0$ и $H_3Bi(OH)_6^0$ в зависимости от солёности показана на рисунке 7.

Таким образом, висмут мигрирует в поверхностных водах преимущественно в коллоидной форме, доля которой снижается в подземных водах. Соотношение между

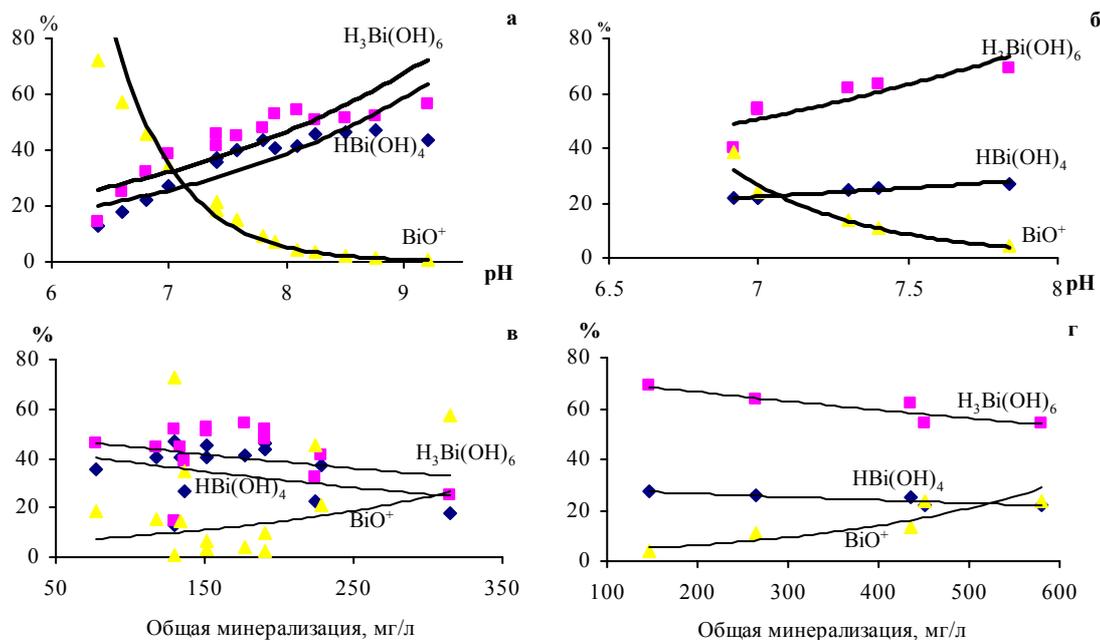


Рис.7. Зависимость форм нахождения Вi от минерализации и pH поверхностных (а, в) и подземных (б, г) вод.

основными растворенными формами нахождения висмута изменяется в сторону снижения доли BiO^+ с повышением pH и минерализации и одновременно со сменой геохимических типов вод.

Глава 6. Использование висмута в качестве гидрогеохимического поискового критерия

Как показали проведенные исследования природных вод некоторых районов Западной Сибири, высокие концентрации Вi в отдельных случаях связаны с участками рудопроявления.

В 1998 – 2000 гг. в процессе реализации разработанной Е.В. Черняевым и др. (1998) программы изучения минерально – сырьевых ресурсов Томской области ПНИЛ гидрогеохимии ТПУ под руководством Ю.Г. Копыловой с участием автора проведены гидрогеохимические исследования в бассейне р. Тугояковка, где известно два рудопроявления золота: Батуриновское и Ларинское. В процессе исследований нами было отобрано и проанализировано 86 водных проб.

Анализ пространственного распределения и уровня содержаний Вi в водах этого района, позволил выяснить следующее. В водах бассейна р. Тугояковки Вi встречается во всех пунктах наблюдения. Уровень его содержаний в водах с минерализацией от 270 до 630 мг/л и pH 6,6 – 8,2 изменяется от 0,0002 до 0,067 мкг/л. Среднее геометрическое содержание Вi в этих водах составляет 0,0035 мкг/л при стандартном множителе 3,98. При этом его минимально аномальное значение 0,014 мкг/л, а умеренно аномальное 0,055 мкг/л.

Исследование характера взаимосвязи химических элементов в водах выявило наличие значимых коэффициентов корреляции Вi с рудогенными элементами. Так, положительную корреляционную связь с Вi имеют Lu, Au, Cr, Cd, SO_4 , Fe, Fe^{2+} . Отрицательная связь Вi отмечена с Th, Sc, Co, Zn. Эти элементы создают определенную зональность водных потоков

рассеяния и структуру аномального гидрогеохимического поля Тугояковского рудного узла. На основе анализа корреляционной связи Вi с указанными элементами и их распределения в водах установлены ареалы их рассеяния и выделено потенциальное гидрогеохимическое поле Тугояковского рудного узла (рис.8). В пределах этого поля выявлено несколько участков обогащения вод висмутом: 1) в средней части р. Якунина, 2) в верховье рр. Тарганак, Грива, 3) в приустьевой части рр. Тарганак, Кузьминка и Мостовая. На первом участке ареалы Вi совпадают с довольно контрастным ареалом золота. Здесь же отмечается повышенное содержание Cd в водах. Достаточно локальное проявление ареалов рассеяния Вi с Cr и Lu, Вi с Au и Cr выявлено по левому притоку р. Тугояковка и ее левому борту. Близкая картина распределения элементов отмечается в верховье р. Грива.

В определенной пространственной связи с выделенными аномальными участками, находятся ареалы Th и Sc, тяготеющие к склоновой части Тарганак – Якунинского водораздела. Необходимо отметить, что ареалы Cr, отмечаемые в долинах этих рек, как бы окаймляют водораздел и связаны, видимо, с более глубоким уровнем стока и проявлением процессов гидротермального изменения пород. Наиболее контрастная и протяженная аномалия Вi отмечается в районе второго участка, а также по

долине р. Мостовая, представленная, также ареалами Cr, Lu, Fe и Au.

В районе Батуриного проявления отмечаются сближенные участки проявления аномальных концентраций Вi и Au в поле Cr, ареал которого прослеживается до аномального участка по р.Якунино.

Наличие элементов – примесей породообразующих минералов и рудогенных элементов, а также интенсивных водных ареалов рассеяния Вi позволяет выделить в пределах Тугояковского рудного узла все характерные черты аномального гидрогеохимического поля, соответствующего прогнозируемому золотому оруденению (Черняев и др., 1997).

Таким образом, наши и литературные данные (Еникеев, 1974, Шестаков, 1991) показывают, что повышенное содержание Вi в водах с

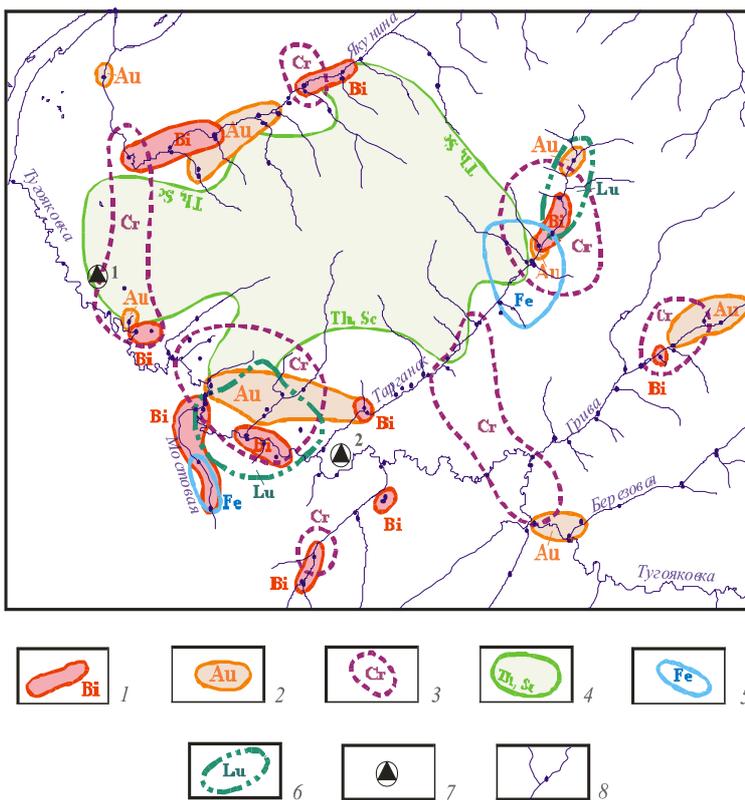


Рис.8. Схема гидрогеохимического поля Тугояковского рудного узла (автор А.А.Хващевская)
 Ареалы рассеяния: 1 – Вi с содержанием > 0,01 мкг/л; 2 – Au с содержанием > 0,01 мкг/л; 3 – Cr с содержанием > 15 мкг/л; 4 – Fe с содержанием > 1,0 мг/л; 5 – Th, Sc с содержаниями > 0,05 и 0,2 мкг/л соответственно; 6 – Lu с содержанием > 0,035 мкг/л; 7 – рудопоявления (1-Батуриное, 2-Ларинское); 8 – точки отбора проб вод.

большой долей вероятности могут указывать на определенный тип руд, в частности золотой и в этом смысле его можно считать типоморфным элементом.

Таким образом, содержание висмута в водах и его связь с элементами рудной минерализации указывает на возможность его использования в качестве гидрогеохимического поискового критерия, что согласуется с литературными данными и высказанными ранее выводами Н. И. Еникеева (1974). Верхняя граница фоновых концентраций висмута в природных водах рудных полей (Тугояковский рудный узел) составляет около 0,01 мкг/л. Выше фоновые концентрации висмута (до 0,067 мкг/л) характерны для вод рудной минерализации и, в частности, золотой.

Заключение

Анализ и обобщение материалов по распределению Вi в природных водах показал, что в фоновых водах он находится в достаточно низких количествах. Но он чутко реагирует на изменение характера и состава среды, степени загрязнения вод, наличие рудной минерализации и является чутким индикатором состояния среды. Поэтому он может быть использован в качестве критерия оценки экологического состояния водной среды и перспективности территории на полезные ископаемые.

В связи со сказанным необходимо дальнейшее более детальное изучение геохимии висмута в объектах окружающей среды.

Список основных публикаций

1. Оценка состояния природных вод г.Томска и его окрестностей // Основные проблемы охраны геологической среды.- Томск: Томский государственный университет, 1995.- С.151-154 (соавторы Сметанина И.В., Лисина А.В., Черкашина С.В.)
2. Оценка качества природных вод на территории Северного промузла г.Томска // Основные проблемы охраны геологической среды.- Томск: Томский государственный университет, 1995.- С.147-150 (соавторы Сметанина И.В., Лисина А.В., Полтанова Л.М., Меньшикова Т.Н.)
3. О загрязнении природных вод в горно-рудных районах восточного склона Кузнецкого Алатау // Проблемы геологии Сибири.- Томск: ТГУ, 1996.- Т.2.- С.251-252 (соавторы Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Марулева В.М.).
4. Изучение распространения висмута в природных водах // Подземные воды Востока России: Материалы XV Всероссийского совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. 7-9 октября 1997 г.- Тюмень: ТюмГНГУ, 1997.- С.77 (соавтор Зарубина Р.Ф.).
5. Опыт использования рационального комплекса методов анализа вод при геохимических исследованиях в юго-восточной части Западной Сибири // Международный симпозиум по прикладной геохимии стран СНГ. Тезисы докладов.- М.: Изд.ИМГРЭ, 1997.- С.221-222 (Зарубина Р.Ф., Вертман Е.Г.).
6. Изучение распространения висмута в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Актуальные проблемы геологии и географии Сибири. Материалы научной конференции, посвященной 120-летию основания Томского государственного университета, 1-4 апреля 1998 г.- Т.3.- Томск: Изд-во ТГУ, 1998.- С.164-166 (соавтор Зарубина Р.Ф.).
7. Закономерности влияния адсорбции ПАВ на стадию предварительного электролиза в методе инверсионной вольтамперометрии в условиях необратимого электродного процесса. – Томск, 1998. – Деп. 16.02.98. № 496 – В 98 (соавтор Карбаинов Ю.А.).

8. Распространение и формы миграции висмута в природных водах некоторых районов Западной и Восточной Сибири // Обской вестник, 1999.- №2.- С.78-82 (соавтор Марулева В.М.).
9. Распространение и формы миграции висмута в природных водах некоторых районов Западной Сибири // Труды III Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых им. Академика М. А. Усова.- Томск, Томский Политехнический Университет, 1999. – с. 137 – 139.
10. Комплексные эколого – геохимические исследования вод р. Оби // Труды I Межрегионального совещания «Экология пойм Сибирских рек и Арктики» (Томск, 25 – 26. 11. 99). – Новосибирск: Изд - во СО РАН, 1999. – с. 110 – 115 (соавторы Шварцев С.Л., Савичев О.Г., Копылова Ю.Г., Зарубина Р.Ф. и др.).
11. Висмут в природных водах Западной Сибири // Матер. регион. конф. «300 лет горно-геологической службе России».- Т.1.- Томск: «ГалаПресс», 2000.- С.390-392.
12. О висмуте, как показателе экологического загрязнения региона // Материалы I регион.научно-практ.конф.молодежи «Проблемы региональной экологии» (Томск, 10-12.11.98).- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.- вып.6.- С.134.
13. Условия формирования фторсодержащих вод основных ландшафтных зон юго-востока Западной Сибири // Обской вестник.- 2001.- № 1.- С. 6-12 (соавторы Копылова Ю.Г, Романова Т.И., Сметанина И.В.).
14. Гидрогеохимические условия основных ландшафтных зон на территории республики Хакасия // Гидроминеральные ресурсы Вост.Сибири: Сб. научн. тр.- Иркутск: Ирк. Гос. Ун-т, 2001.- С.94-100 (соавторы Копылова Ю.Г., Сметанина И.В., Марулева В.М.).
15. Висмут в объектах окружающей среды // Труды VII Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых им. Академика М. А. Усова.- Томск, Томский Политехнический Университет, 2003. – С.270-272.
16. Висмут в геохимических типах вод юго – востока Западной Сибири // Материалы научной конференции, посвященной 100-летию профессора Томского политехнического университета П.А. Удодова «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири» (Томск, 25 – 30.10.2003).- Томск: Изд-во ТПУ, 2003.- С.125 –127.