

На правах рукописи

Токаренко Ольга Григорьевна

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД КУЗБАССА

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
профессор, Лауреат Государственной премии
СССР, Заслуженный деятель науки РФ
Шварцев Степан Львович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Покровский Дмитрий Сергеевич
кандидат геолого-минералогических наук, доцент
Новиков Дмитрий Анатольевич

Ведущая организация: ОАО «Томскгеомониторинг»

Защита диссертации состоится « 22 » декабря 2009 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДМ 212.269.03 при Томском политехническом университете

Адрес: 634034, г. Томск, ул. Советская, 73, 1 корпус, 111 аудитория

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

Автореферат разослан « 14 » ноября 2009 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций,
кандидат геолого-минералогических наук



О.Е. Лепокурова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Минеральные воды давно привлекают внимание исследователей, потому что обладают уникальным составом и лечебными свойствами. Изучением формирования состава таких вод занимались многие ученые – А.М.Овчинников, Н.И.Толстихин, И.К.Зайцев, В.В.Иванов, Г.А.Невраев, Е.В.Посохов, Е.В.Пиннекер, Г.С.Вартанян, Л.А.Яроцкий, Б.И.Писарский, В.А.Кирюхин, О.В.Чудаев, А.М.Плюснин и др., среди зарубежных исследователей отметим А.Добре, Л.Морэ, К.Кейльгака. Непосредственно в Кузбассе работы велись П.А.Удодовым, Г.М.Роговым, В.К.Поповым, Г.М.Плевако, С.Л.Шварцевым, Д.С.Покровским, М.А.Кузнецовой, О.В.Постниковой, В.М.Людвигом, В.П.Шинкаренко, Ю.В.Макушиным, О.Е.Лепокуровой, Е.В.Домрочевой и др.

Несмотря на длительность изучения минеральных вод Кузбасса многие проблемы остаются нерешенными. Среди них вопросы их генезиса, возраста, состава, включая микрокомпоненты, в том числе редкоземельные элементы, газы, органическое вещество, изотопный и микробиологический состав, механизм формирования их состава. С появлением современных высокочувствительных методов анализа и усовершенствованных методик исследования природных вод в совокупности с новыми теоретическими положениями решение этих вопросов значительно облегчается.

Объектом научного исследования являются минеральные воды центральной части Кузбасса, в первую очередь месторождений Березовоярское, Борисовское и Терсинское; **предметом исследования** являются процессы и механизмы формирования состава минеральных вод.

Цель работы. Изучение геохимических особенностей и условий формирования химического состава минеральных вод основных месторождений Кузбасса.

Задачи исследования: 1) изучить химический, микробиологический, газовый, изотопный состав минеральных вод центральной части Кузбасса; 2) установить генезис CO_2 и CH_4 ; 3) определить степень равновесия минеральных вод с основными карбонатными и алюмосиликатными минералами; 4) выявить ведущие процессы и механизмы формирования химического состава минеральных вод.

Исходный материал и методы исследований. Для решения поставленных задач в период с 2003 по 2008 гг. автор принимал участие в работах Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики (ТФ ИНГГ) СО РАН, ТПУ и ОАО

«Томскгеомониторинг», проводимых по этой тематике. В работе также использованы данные предыдущих исследований.

Химический анализ проб минеральной воды проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии (ПНИЛ) Научно-учебно-производственного центра «Вода» ИГНД ТПУ. Быстроменяющиеся компоненты (pH, Eh, CO₂, HCO₃⁻) замерялись непосредственно на скважине. Были использованы следующие методы определения макро- и микрокомпонентного состава: титриметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, потенциометрия, турбидиметрия, беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия, масс-спектрометрический метод с индуктивно-связанной плазмой – ICP–MS (ООО «Плазма», г. Томск), атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой – ICP–АЕм (НАЦ ТПУ). Состав газов определялся хроматографическим методом на приборе «Кристалл 2000М», а изотопный состав – двулучевым методом на масс-спектрометре «МИ–1201В» и бета-спектрометрическим методом на приборе «Tri Carb 2700» (НТЦ «ВСЕГИНГЕО», г. Москва).

Всего в работе использовано более 600 анализов подземных вод Березовоярского, Борисовского и Терсинского месторождений и более 50 анализов грунтовых вод центральной части Кузбасса. Из них 440 анализов химического состава, 38 – микробиологического, 39 – газового, 41 – изотопного соответственно.

Личный вклад автора. Всего за период исследования автором было отобрано более 60 проб минеральной воды. Данные обрабатывались с помощью компьютерных программных комплексов StatSoft Statistica, Microsoft Excel, CorelDREW, ArcGis. Автором выявлены основные геохимические особенности изучаемых вод, проведена сравнительная оценка концентраций микрокомпонентов вод с кларками гидросферы; установлены пределы содержаний микроорганизмов; установлен генезис углекислого газа и метана; определен характер равновесия системы минеральная вода-горная порода; составлена схема формирования состава минеральных вод Кузбасса.

Научная новизна: 1) впервые для минеральных вод Кузбасса идентифицированы многие микрокомпоненты, включая редкоземельные, установлены и проанализированы их пределы содержаний, оценена микрофлора, уточнено содержание органических веществ; 2) по изотопным данным установлен генезис CO₂ и CH₄; 3) определен характер равновесия минеральных вод с первичными и вторичными

породообразующими минералами; 4) впервые разработана постадийная модель формирования минеральных вод Кузбасса отдельно по месторождениям с обоснованием источников химических элементов и газа.

Практическая значимость. Материалы исследований использовались в процессе выполнения научно-исследовательских работ в рамках г/б темы № 2.18.2004 «Исследование процессов вторичного минералообразования и формирования геохимических типов вод (на примере юга Западной Сибири)», выполняемых по межвузовской научно-технической программе «Университеты России – фундаментальные исследования» (проект УР.09.01.2004 г.), г/б темы № 2.3.2009 тематического плана ТПУ «Исследование геологической эволюции системы вода–порода–органическое вещество как основы решения фундаментальных проблем гидрогеохимии». Часть материалов диссертации использована ОАО «Томскгеомониторинг» при подготовке отчетной документации, а также ТФ ИНГГ СО РАН и ТПУ, где внедрены в учебный процесс. Разработанная модель формирования состава вод может быть использована научными и производственными организациями, занимающимися изучением и практическим использованием минеральных вод (бальнеологические институты и др.).

Апробация работы. Основные положения и отдельные разделы и подразделы выполненной работы докладывались и обсуждались на научно-практическом семинаре на кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии ИГНД ТПУ. Результаты работы были доложены на XVIII и XIX-ом Всероссийском совещании по подземным водам Востока России (Иркутск, 2006; Тюмень, 2009), на V-й, VI-й Международной научной конференции студентов и аспирантов (Днепропетровск, 2008, 2009), на XII-й Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2005), на II-й Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности...» (Санкт-Петербург, 2006), на Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2004–2008) и др.

Публикации. Основные результаты проведенной работы изложены в 25 статьях, в том числе 2 статьи опубликованы в центральных изданиях, включенных в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Настоящая кандидатская диссертация состоит из

введения, 7 глав, заключения и списка литературных источников, состоящего из 154 наименований. Работа изложена на 143 страницах, включая 24 рисунка, 55 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору геолого-минералогических наук, профессору С.Л.Шварцеву за высокие требования, ценные советы, оказанную помощь и содействие в выполнении работы. Глубокую признательность автор выражает Ю.Г.Копыловой за консультации, помощь в проведении исследований, возможность участия в работе гидрогеохимической лаборатории ИГНД, а также в получении данных химического состава минеральных вод Кузбасса. За тесное сотрудничество и за действенную помощь в предоставлении данных автор благодарит ОАО «Томскгеомониторинг» в лице В.А.Льготина, Ю.В.Макушина, В.П.Шинкаренко, Т.Л.Степановой, а также отдел геологии Территориального агентства по недропользованию Кемеровской области в лице В.М.Людвига. Автор признателен за помощь и полезные консультации сотрудникам кафедры ГИГЭ ИГНД ТПУ А.Д.Назарову, О.Ф.Зятевой, О.Е.Лепокуровой, а также сотрудникам ПНИЛ А.А.Хвощевской, В.А.Шушариной, Н.И.Шердаковой, Л.Д.Власкиной, Н.Г.Наливайко, Р.Ф.Зарубиной.

Первое защищаемое положение.

Все минеральные воды центральной части Кузбасса являются содовыми и залегают в зоне замедленного водообмена. Минеральные воды Борисовского и Березовоярского месторождений являются щелочными с повышенным содержанием хлор-иона в последних, метановыми с примесью азота и минерализацией не более 4 г/л. Терсинские воды отличаются повышенным содержанием природного CO₂, слабокислой средой, более высокими значениями минерализации и концентраций многих компонентов за счет процессов углекислотного выщелачивания.

Березовоярское и Борисовское месторождения (рис.1) расположены в Крапивинском районе Кемеровской области, Терсинское – юго-восточнее в Новокузнецком районе. Первые сосредоточены в пределах Кузнецкой котловины с отметками рельефа не более 250 м, Терсинское месторождение – в зоне сочленения Кузнецкой котловины с Кузнецким Алатау с отметками рельефа до 700 м.

Уникальное для данного региона Терсинское месторождение углекислых минеральных вод открыто более 50 лет назад (1957 г.), позже были разведаны Бори-

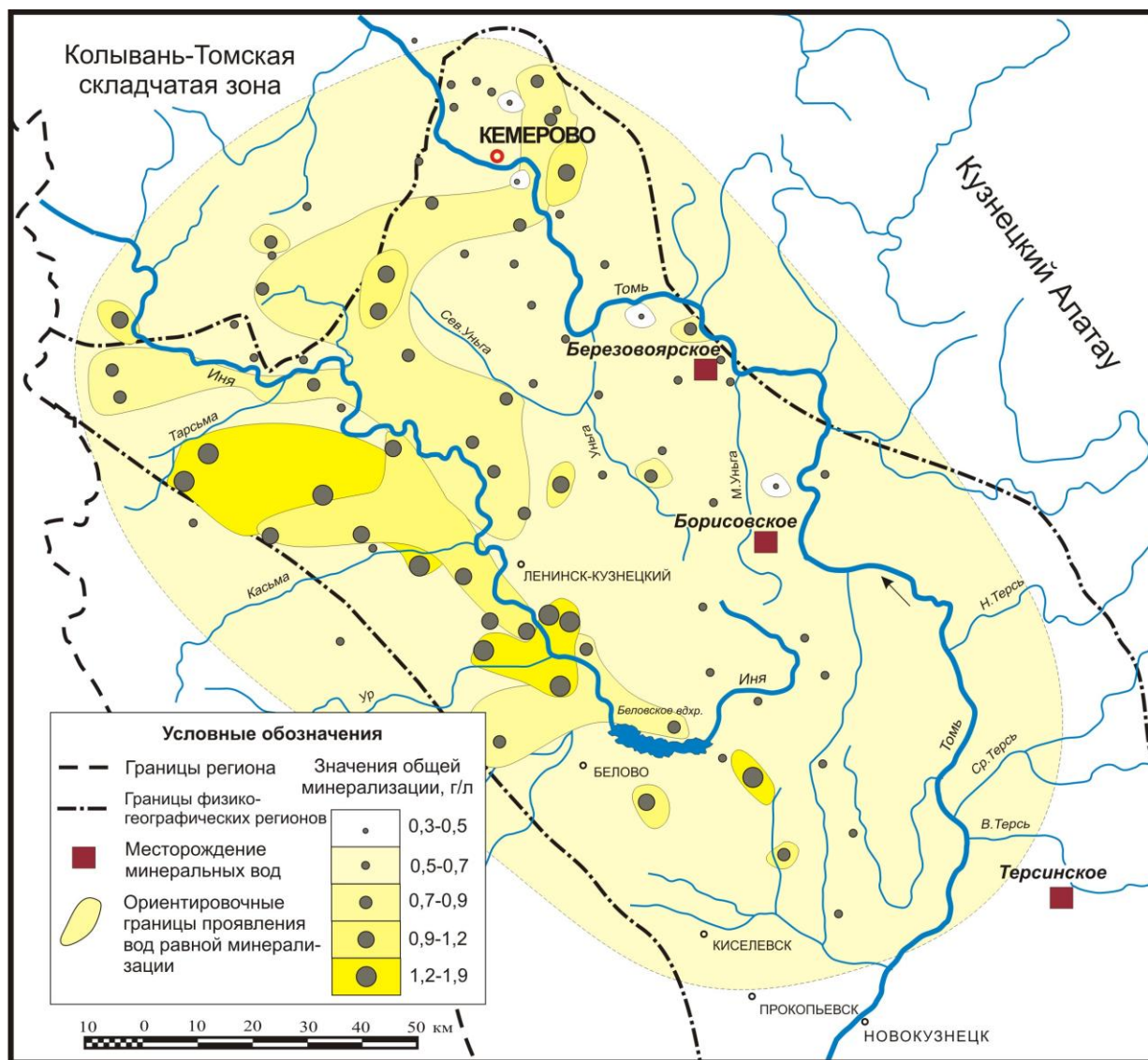


Рисунок 1 – Схематическая карта района исследований с нанесением данных по общей минерализации вод зоны активного водообмена

совское (1965 г.) и Березовоярское (1993 г.). Запасы минеральных вод утверждены в ГКЗ: Березовоярское – 138 м³/сут (2001 г.), Борисовское – 65 м³/сут (2005 г.), Терсинское – 172 м³/сут (1965 г.). В настоящее время вода месторождений активно используется в лечебных целях и для розлива из скважин №110^{бис} (Березовоярское, глубина 201 м), №11 (Борисовское, глубина 302 м) и №1011 (Терсинское, глубина 345 м).

С гидрогеологической позиции Борисовское и Березовоярское месторождения расположены в центральной части Кузнецкого адартезианского бассейна, северо-восточная часть района исследований захватывает небольшой участок Кузнецко-Алатаусского гидрогеологического массива, в пределах которого расположено Терсинское месторождение. Гидрогеологические условия территории месторождений, в целом, являются схожими: водовмещающие палеозойские (пермские и пермо-

карбоновые) отложения перекрыты рыхлыми кайнозойскими (четвертичными). Подземные минеральные воды этих месторождений залегают в переслаивающихся отложениях, представленных песчаниками, алевролитами, аргиллитами с пластами каменных углей небольшой мощности. Для Терсинского месторождения также характерно наличие силлов и даек диабазовых порфиритов триасового возраста.

В пределах месторождений, как и в целом в регионе, наблюдается нормальная гидрогеохимическая зональность. Верхняя зона – активного водообмена, характеризуется наиболее разнообразным составом подземных вод, обусловленным процессами окисления и выщелачивания пород различной степени литификации [Рогов, 1985]. Воды здесь, в основном, нейтральные или слабощелочные (pH 6,9–8,3), пресные с минерализацией до 1 г/дм³, но в зоне открытой степи за счет преобладания процессов испарительного концентрирования сумма солей может достигать 1,9 г/дм³ (рис.1). Воды зоны замедленного водообмена, залегающие на глубине более 120 м [Домрочева, 2005], являются преимущественно щелочными (pH 7,8–9,5), более минерализованными (2–9 г/дм³), часто с повышенным содержанием газа. Именно в этой зоне сосредоточены основные запасы минеральных вод Кузбасса.

В табл. 1 приведен средний химический состав минеральных вод основных месторождений Кузбасса.

Таблица 1 – Средний химический состав минеральных вод Кузбасса, мг/дм³

Месторождение	Число проб	Σ солей	pH	CO ₂ раств.	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Si	Fe _{общ}
Березовоярское	77	2337	8,9	<1,0	120,0	1098	0,3	263,0	850,0	0,3	1,2	0,8	4,0	0,6
Борисовское	75	2976	8,5	<1,0	64,0	2175	7,8	97,0	922,0	3,0	1,5	2,5	3,0	1,6
Терсинское	85	5250	6,8	2160	<1,0	3637	3,0	164,0	970,0	20,0	287,0	86,0	29,0	13,0

Формулы Курлова для минеральных вод Кузбасса за многолетний период выглядят следующим образом, мг–экв%:

Березовоярское –

(HCO₃+CO₃) 70–73 Cl 27–30
M 2,3–2,6 ----- T°C 7–8; pH 8,6–8,9,
Na 98–99

Борисовское –

(HCO₃+CO₃) 87–93
M 2,6–4,0 ----- T°C 7–9; pH 8,2–8,6,
Na 97–99

Терсинское –

HCO₃ 91–94
M 4,7–5,5 ----- T°C 11–12; pH 6,4–6,8;
Na 61–66 Ca 20–24 Mg 11–14 H₂SiO₃ 0,09–0,12; CO₂ 1,6–3,0.

Видно, что все минеральные воды являются холодными и согласно классификации О.К.Ланге [Толстихин и др.,1975] относятся к мезопэгмам, но их химический состав при этом различен. Минеральные воды Борисовского и Терсинского месторождений являются гидрокарбонатными натриевыми (содовыми), в воде Березовоярского отмечается более высокое содержание Cl^- (более 260 мг/дм^3), воды здесь гидрокарбонатно-хлоридные натриевые. На Борисовском и Березовоярском месторождении воды являются щелочными ($\text{pH } 8,2\text{--}8,9$), отличаются крайне низкими содержаниями Ca^{2+} и Mg^{2+} (не более 5 мг/дм^3). Наиболее минерализованными являются воды Терсинского месторождения с самым высоким содержанием HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} , но самым низким pH ($6,5\text{--}6,8$). Отличие этих вод от других также заключается в повышенном содержании в них природного CO_2 ($1,5\text{--}3,0 \text{ г/дм}^3$), в более высоком содержании кремниевой кислоты (до 90 г/дм^3) и железа общего (до 16 г/дм^3), то есть эти воды являются одновременно углекислыми, кремнистыми и железистыми.

В табл. 2 приведен микрокомпонентный состав минеральных вод, полученный по результатам анализа методом ICP–MS, который показывает различие концентраций микрокомпонентов как в отношении друг друга, так и в отношении кларков вод зоны гипергенеза и морских вод. Часть элементов, например B, Sr, Rb, Mo, Br и U, в минеральных водах находится в гораздо меньших концентрациях, чем в морской воде, а концентрации Al, Ti, Cu, Zn, Nb, Mo, Sb, Pb, U в минеральной воде даже ниже, чем в пресных водах зоны гипергенеза. Но есть и элементы, такие как Li, Ba, Se, Zr, концентрации которых в минеральных водах Кузбасса более высокие, чем в морских, несмотря на более низкую минерализацию первых. Концентрации этих же элементов намного выше, чем в водах зоны гипергенеза. Подобное неравномерное распределение элементов в минеральных водах связано со способностью элементов концентрироваться в щелочных, или, наоборот, в кислых условиях раствора при отсутствии геохимических барьеров.

В минеральных водах также идентифицирован ряд редкоземельных элементов, концентрации которых также зависят от геохимической обстановки минеральных вод: в щелочных водах Березовоярского месторождения их концентрации, как правило, не превышают $0,005 \text{ мкг/дм}^3$, тогда как в водах Терсинского их концентрации заметно выше и достигают $0,3 \text{ мкг/дм}^3$. Среди этих элементов резко выделяется Eu, концентрация которого составляет $1,3 \text{ мкг/дм}^3$.

Таблица 2 – Микрокомпонентный состав минеральных вод Кузбасса, мкг/дм³

Компонент	Березовоярское	Борисовское	Терсинское	Кларки вод зоны гипергенеза по С.Л.Шварцеву	Кларки морской воды по А.П.Виноградову	Компонент	Березовоярское	Борисовское	Терсинское	Кларки вод зоны гипергенеза по С.Л.Шварцеву	Кларки морской воды по А.П.Виноградову
Σ солей*	2337	2976	5250	469	35500	Sb	0,01	0,18	0,02	0,68	0,003
pH	8,9	8,2	6,5	6,9	8,2	I	370,0	25,00	30,00	8,02	50,00
Li*	0,19	0,85	0,99	0,001	2·10 ⁻⁴	Cs	0,28	0,060	3,27	0,26	0,30
B*	2,83	0,36	2,39	0,08	4,40	La	0,003	0,010	0,26	0,67	30,0·10 ⁻⁴
Sr*	0,15	0,18	3,30	0,18	7,90	Ce	0,002	0,020	0,34	–	12,0·10 ⁻⁴
Ba*	0,22	0,23	4,28	0,02	0,02	Pr	0,001	0,002	0,05	–	6,4·10 ⁻⁴
Br*	3,05	~0,40	0,12	0,09	67,0	Nd	<0,002	0,010	0,25	–	25,0·10 ⁻⁴
Be	<0,01	0,01	0,63	0,19	0,005	Sm	<0,001	0,003	0,01	–	4,5·10 ⁻⁴
Al	2,00	32,0	59,0	226,0	1,00	Eu	<0,001	0,030	1,34	–	1,2·10 ⁻⁴
Sc	<2,00	0,49	10,9	0,07	1·10 ⁻⁴	Gd	<0,002	–	0,11	–	7,0·10 ⁻⁴
Ti	2,00	0,88	11,8	17,4	1,00	Tb	0,001	–	0,01	–	1,4·10 ⁻⁴
V	2,00	0,76	0,20	1,34	2,00	Dy	0,002	0,005	0,14	–	8,2·10 ⁻⁴
Cr	18,0	0,63	0,06	3,03	0,25	Ho	0,001	0,002	0,03	–	2,2·10 ⁻⁴
Mn	6,50	3,80	419,3	54,5	0,10	Er	0,002	0,003	0,10	–	7,4·10 ⁻⁴
Co	0,16	0,03	0,96	0,39	0,03	Tm	0,001	0,001	0,02	–	1,5·10 ⁻⁴
Ni	4,40	0,30	13,9	3,58	0,50	Yb	0,004	0,010	0,16	–	30,0·10 ⁻⁴
Cu	3,00	0,95	2,10	5,58	0,25	Lu	0,001	0,001	0,07	–	12,0·10 ⁻⁴
Zn	14,0	4,00	1,60	41,4	1,00	Hf	0,01	0,14	0,23	–	–
Ga	0,14	0,43	0,01	0,37	0,02	Ta	0,05	0,04	0,002	–	–
Ge	1,80	–	7,31	–	0,05	W	1,20	0,25	0,013	–	0,10
As	1,10	7,70	10,9	1,46	2,00	Re	<0,05	–	0,002	–	0,01
Se	3,50	2,10	2,70	0,72	0,10	Os	<0,05	–	4·10 ⁻⁴	–	0,001
Rb	3,40	0,80	0,02	1,86	120,0	Ir	<0,05	–	0,003	–	–
Y	0,25	0,06	1,40	–	0,013	Pt	<0,05	–	0,01	–	–
Zr	4,50	56,0	33,8	1,20	0,030	Au	<0,05	–	0,001	0,01	0,004
Nb	0,02	0,06	0,10	0,45	0,005	Hg	<0,004	0,06	0,06	0,04	0,03
Mo	0,43	0,22	0,50	1,75	10,00	Tl	0,01	0,002	0,001	–	0,01
Pd	<0,10	–	0,10	–	–	Pb	0,58	0,52	0,08	2,97	0,03
Ag	0,002	0,10	0,001	0,26	0,10	Bi	0,002	0,02	0,01	–	0,03
Cd	<0,003	0,10	0,01	0,24	0,07	Th	0,004	0,01	0,01	0,24	0,0001
Sn	0,50	0,13	0,09	0,39	0,01	U	0,08	0,41	0,001	1,31	3,00
* мкг/дм ³											

Анализ газового состава минеральных вод (табл.3) показал, что воды Терсинского месторождения естественно являются углекислыми, Березовоярского и Борисовского – метановыми с повышенным содержанием азота. Кроме того, в последних отмечено повышенное содержание этана и пропана, что, вероятно, связано с метаморфизацией органических веществ и древними нефтегазогенерационными процессами [Шинкаренко, 2005].

Таблица 3 – Средний состав растворенного газа минеральных вод Кузбасса, об.%

Месторождение	Число проб	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Березовоярское	4	12,7	0,8	86,4	0,03	–
Борисовское	15	8,5/1,7*	3,2/0,5*	83,6/95,6*	4,1/1,9*	0,6/0,2*
Терсинское	28	1,4/0,5*	97,2/93,7*	1,3/5,7*	0,002/0,012*	0,0003/0,0004*
* свободный газ						

Микробиологический состав минеральных вод разнообразен и представлен микроорганизмами геохимического цикла углерода, серы и железа. Минеральные воды Березовоярского и Борисовского месторождений характеризуются более высоким содержанием сапрофитов (в среднем 2890 и $9,65 \cdot 10^4$ кл/мл соответственно) и олиготрофов ($1,45 \cdot 10^4$ и $1,2 \cdot 10^5$ кл/мл), чего не наблюдается в водах Терсинского месторождения.

Таблица 4 – Среднее содержание органических веществ в минеральных водах Кузбасса, мг/дм³

Месторождение	Число проб	C _{орг}	ФК	ГК
Березовоярское	5	1,5	0,3	0
Борисовское	25	3,3	0	0
Терсинское	5	3,5	2,2	0,9
Среднее для вод зоны гипергенеза [Шварцев, 1998]	66	8,3	–	–

Отличительной особенностью метановых вод также является более низкое содержание в них органических веществ и почти полное отсутствие фульво- и гуминовых кислот (табл.4). В

Терсинских водах содержание C_{орг} достигает 3,5 мг/дм³, из них 12,5 мкг/дм³ составляют органические микропримеси, в которых максимальная доля приходится на карбоновые кислоты (3–4 мкг/дм³) и парафины (6–7 мкг/дм³).

Таким образом, все минеральные воды Кузбасса являются содовыми, но при этом имеют отличия в газовом, микрокомпонентном и микробиологическом составах. В отличие от щелочных метановых вод Березовоярского и Борисовского месторождений, воды Терсинского отличаются повышенным содержанием CO₂, слабокислой средой, более высокой минерализацией и т.д.

Второе защищаемое положение.

Все минеральные воды Кузбасса по генезису являются инфильтрационными, но различаются по газовому составу и его происхождению: CO₂ является метаморфическим, CH₄ – биохимическим, N₂ – воздушным. Газовый состав определяется характером геохимической среды и степенью взаимодействия вод с горными породами.

В целях установления генезиса минеральных вод и растворенных в них газов нами изучался изотопный состав водорода, кислорода и углерода, входящего в состав CO_2 , CH_4 и HCO_3^- (табл.5).

Таблица 5 – Средний изотопный состав минеральных вод Кузбасса, ‰

Месторождение	Число проб	Т, ТЕ	δD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$		
					HCO_3^-	CH_4	CO_2
Березовоярское	3	8,0	-126	-17,1	+0,3	–	–
Борисовское	6	5,0	-126	-16,5	-4,1*	-40,6*	-3,9*
Терсинское	10	3,7	-129	-17,6	+3,3	–	-6,2*

* по данным О.Е.Лепокуровой, 2005

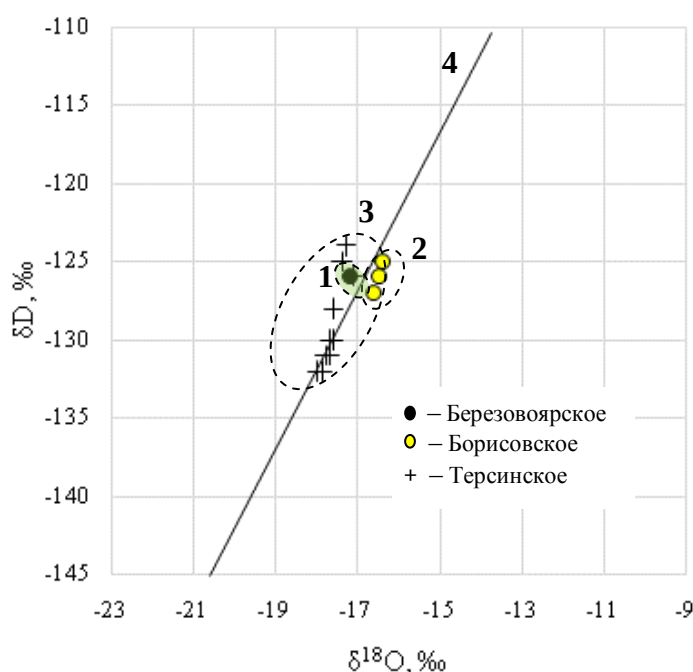


Рисунок 3 – График зависимости изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) от водорода (δD) минеральных вод Кузбасса

Области изотопного состава: 1 – воды Березовоярского месторождения; 2 – Борисовского месторождения; 3 – Терсинского месторождения; 4 – Линия Г.Крейга $\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$

Из табл. видно, что для вод Березовоярского и Борисовского месторождений характерны одинаковые значения δD , но в последних наблюдается небольшой кислородный сдвиг в сторону утяжеления (рис.3). Все точки расположены в непосредственной близости от глобальной линии Крейга, характеризующей средний изотопный состав метеорных и поверхностных вод земного шара. Это говорит о том, что воды по своему генетическому типу являются инфильтрационными метеорного происхождения.

Согласно обобщенной диаграмме

изотопного состава различных генетических типов природных вод [Основы гидрогеологии, 1982] значения точек вод Терсинского месторождения попадают в область значений представителей холодных углекислых вод Восточной Сибири.

Распределение трития, как и следовало ожидать, обнаруживает тенденцию уменьшения содержаний с глубиной.

По значениям $\delta^{13}\text{C}$ иона HCO_3^- , который формируется за счет CO_2 и гидроксильной группы OH^- , видно, что воды Березовоярского и Терсинского

месторождений значительно обогащены тяжелыми изотопами углерода (табл.3). Предел содержания $\delta^{13}\text{C}$ в воде Березовоярского месторождения составляет от +0,1 до +0,7‰, в Терсинских водах – от +2,8 до +4,3‰. Известно, что значения $\delta^{13}\text{C}$ атмосферной углекислоты находится в пределах от –11 до –5‰, метаморфогенной углекислоты, образованной в результате разложения карбонатных пород, – от –10 [Bergfeld и др., 2001] до +3‰, при окислении органического вещества, нефтей и углей, – от –20 до 0‰ и биогенной (почвенной) углекислоты – от –28 до –18‰ [Галимов, 1968]. Согласно этому, очевидно, что в минеральной воде Терсинского месторождения имеет место глубинный (метаморфогенный) генезис CO_2 , источником которого служат, вероятно, карбонатные породы, подвергшиеся метаморфизации.

Изотопный состав С, входящего в CH_4 , выявленного в подземных водах Сибирского региона, достаточно хорошо изучен многими авторами [Валяев, 1997 и др.; Калябин, 2004]. В работе С.Л.Шварцева и др. (2006) приведены значения $\delta^{13}\text{C}$ CH_4 для подземных вод Ерунаковского района Кузбасса, которые колеблются в пределах от –51 до –38‰. В соответствие с этим, мы предполагаем, что в водах Борисовского месторождения источником поступления метана служат, в большинстве своем, угольные отложения Кузбасса средней стадии метаморфизма.

Таким образом, все минеральные воды Кузбасса являются инфильтрационными, но имеют различный генезис газа: метан минеральных вод Борисовского и Березовоярского месторождений биохимического (угольного), а углекислый газ вод Терсинского месторождения глубинного (метаморфического) происхождения.

Третье защищаемое положение.

Минеральные воды Кузбасса равновесны с вторичными карбонатными (кальцитом, доломитом, сидеритом) и алюмосиликатными минералами (иллитом, каолинитом, монтмориллонитом), иногда с альбитом, но в то же время неравновесны с эндогенной породой (анортитом, оливином и др.). Равновесно-неравновесный характер системы вода-порода служит основой для объяснения механизма формирования содовых вод.

Для того, чтобы разобраться в условиях формирования состава минеральных вод, необходимо знать состояние их равновесия с горными породами. На основе

имеющихся данных химического состава минеральных вод (табл. 1, 2) нами была исследована система взаимодействия вода-порода.

В первую очередь было оценено состояние равновесия этих вод с карбонатными породами в стандартных условиях ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1$ атм). При расчете учитывались следующие минералы: доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, витезит – BaCO_3 , стронцианит – SrCO_3 , кальцит – CaCO_3 , родохрозит – MnCO_3 и сидерит – FeCO_3 . В основу расчетов положена реакция взаимодействия $\text{MCO}_3 = \text{M}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. При изучении степени насыщенности минеральных вод к карбонатным минералам нами использован индекс неравновесности $A=\lg(K/Q)$. При отрицательном значении A вода является насыщенной относительно рассматриваемого минерала, нулевое значение характеризует состояние равновесия, а положительное – недонасыщение вод по отношению к данному минералу. Результаты расчета, в основу которых положена методика Р.М.Гаррелса и Ч.Л.Крайста (1968), приведены в табл.6.

Таблица 6 – Основные термодинамические параметры реакций растворения некоторых карбонатных минералов

Минерал	$\Delta F^{\circ}_{\text{обр.в-ва}}$, ккал	$\lg \text{IP}^*$	Минеральные воды месторождений		
			Березовоярское	Борисовское	Терсинское
			Индекс неравновесности $A=\lg(K/Q)$		
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-520,5	-17,09	-0,89	-0,24	-1,59
BaCO_3	-272,2	-8,32**	+1,59	+1,45	+1,64
SrCO_3	-271,9	-9,27	+0,61	+0,41	+0,61
CaCO_3	-269,9	-8,48	-0,36	-0,20	-0,85
MnCO_3	-195,7	-10,39	+2,51	+0,72	-0,51
FeCO_3	-161,1	-10,89	-1,45	-0,53	-1,82
* по данным С.Л.Шварцева; ** – по данным Б.Н.Рыженко					

Видно, что все минеральные воды равновесны с доломитом, кальцитом и сидеритом, а воды Терсинского месторождения, кроме того, равновесны с родохрозитом.

Располагая полученными значениями A , нами был построен график зависимости этого показателя от минерализации минеральных вод Кузбасса (рис.4), на котором прослеживается рост насыщенности вод к кальциту, сидериту и доломиту в зависимости от величины минерализации. Видно, что для минеральных вод региона характерна высокая степень насыщенности к сидериту, который теоретически в минеральных водах может формироваться в первую очередь. Наиболее насыщенными к сидериту являются воды Терсинского месторождения, восстановительная и кислая среда которых способствует миграции Fe^{2+} в растворе в форме иона.

Из рис.5 видно, что минеральные воды Кузбасса равновесны и с вторичными

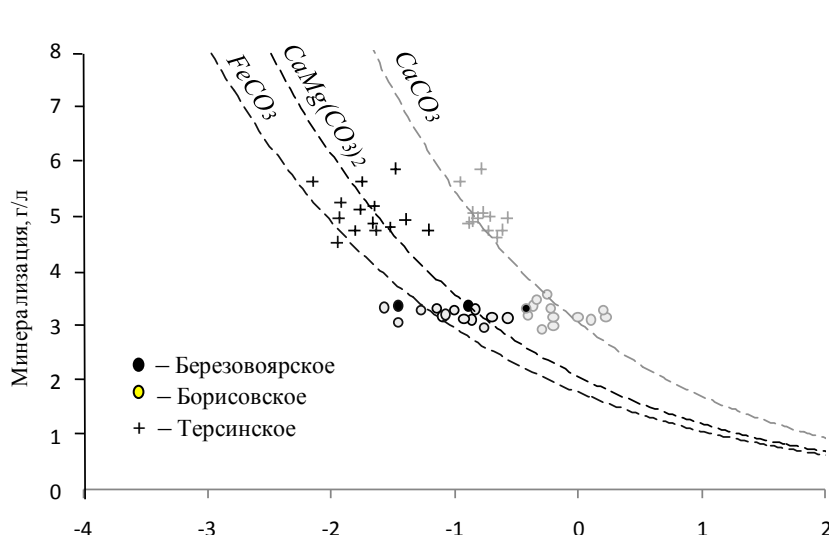


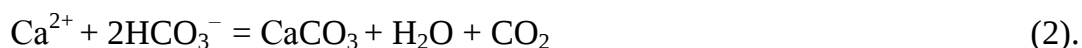
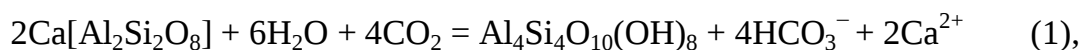
Рисунок 4 – Зависимость значений индекса неравновесности от общей минерализации минеральных вод Кузбасса

алюмосиликатными минералами, в частности, с каолинитом и различными по составу монтмориллонитами.

Наибольшая степень насыщенности с Ca, Mg и K-монтмориллонитом (б, в, е) наблюдается в водах Терсинского месторождения, с Na-монтмориллонитом (а) — в водах Борисовского, которые также насыщены

относительно мусковита и гидромусковита (д, е). Длительное взаимодействие воды с горными породами в конечном итоге приводит к равновесию раствора не только с глинами, но и иногда с Mg-хлоритом и альбитом как, например, на Борисовском месторождении. На Терсинском месторождении минеральные воды, несмотря на слабоокислую среду, так же достигают равновесия с альбитом. В отличие от щелочных, эти воды также равновесны и с калиевым полевым шпатом.

Вместе с тем, минеральные воды находятся в глубоко неравновесном состоянии с эндогенными минералами (анортитом, оливином и др.), что связано с наличием карбонатного барьера, который всегда встречается на пути установления равновесия с первичными алюмосиликатами [Шварцев,1998]. Как было отмечено выше, минеральные воды Кузбасса в разной степени равновесны с кальцитом. Источником кальция, а также других элементов, выступают, главным образом, алюмосиликатные породы. Это взаимодействие протекает по схеме:



Зная степень равновесия вод с горными породами можно решить проблему формирования содовых вод, которая до сих пор вызывает споры. По данному вопросу существует множество гипотез, основными из которых является геологическая и ионно-обменная. Однако в последнее время показано [Шварцев,2007], что содовые

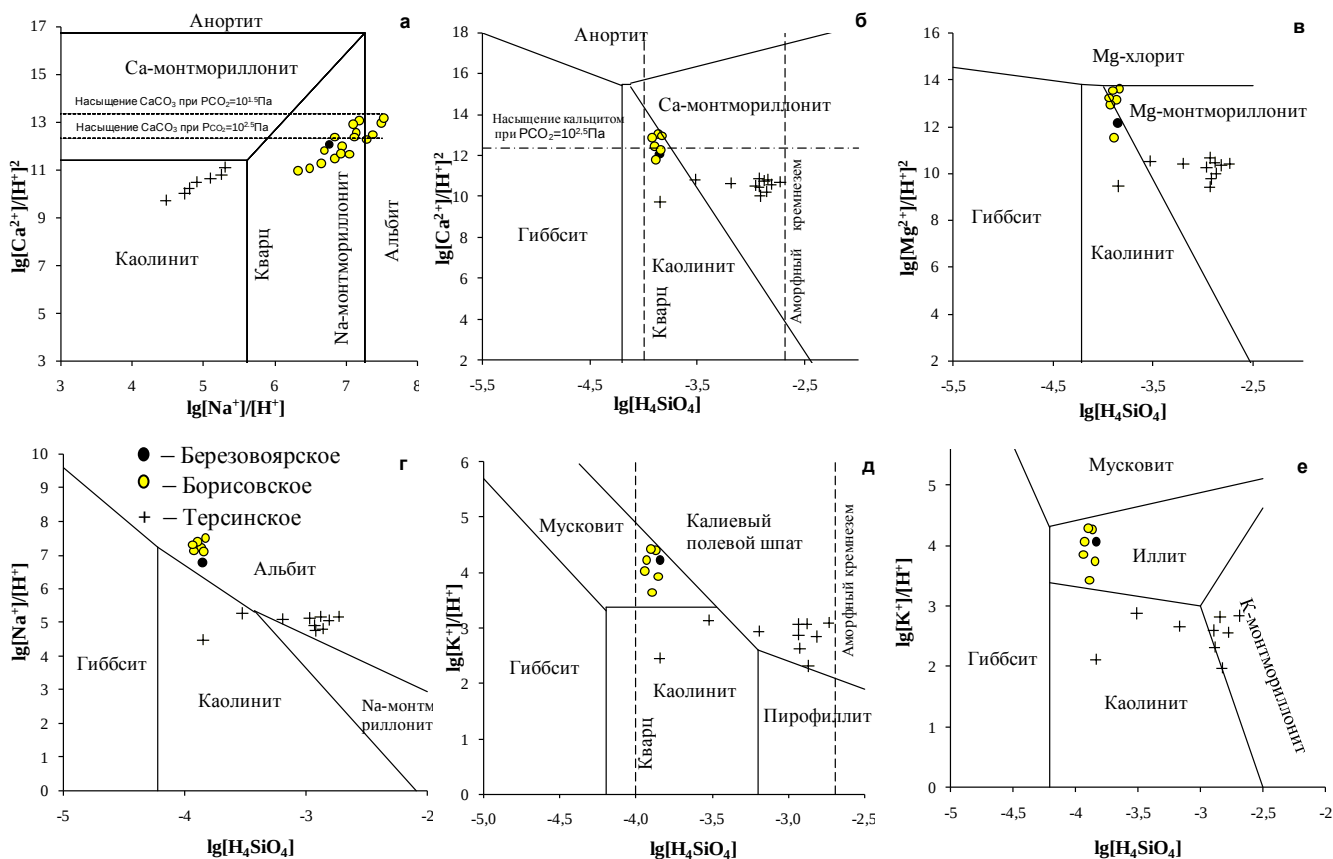


Рисунок 5 – Диаграммы равновесия основных алюмосиликатных минералов при 25°C с нанесением данных по составу минеральных вод Кузбасса: (а) – система $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2$; (б) – система $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; (в) – система $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; (г) – $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; (д) – система $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; (е) – система $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

воды – это продукт определенной стадии взаимодействия воды с горной породой и именно равновесно-неравновесное состояние этой системы определяет непрерывную её эволюцию. Согласно данной гипотезе, образование содовых вод происходит с момента насыщения вод кальцитом. Такое насыщение обычно наступает при минерализации вод $>0,6 \text{ г/дм}^3$ и при $\text{pH} > 7,4$. С появлением в составе вторичного CaCO_3 рост Ca^{2+} в водном растворе крайне затруднен. Глины связывают большую часть Mg^{2+} и K^+ из раствора. Таким образом, предпочтение для концентрирования получает Na^+ , содержание которого непрерывно растёт. Воды, пересыщенные к CaCO_3 , остаются неравновесными с первичными алюмосиликатами, в результате чего Ca^{2+} , попадая в раствор, сразу же высаживается в виде CaCO_3 и других карбонатных минералов. Формирующийся в этих условиях геохимический тип вод называется щелочным карбонатно-кальциевым.

На основе данных по изотопному составу минеральных вод, а также результатов оценки состояния их равновесия с горными породами, нами составлена схема формирования химического и газового состава исследуемых вод (рис.6).

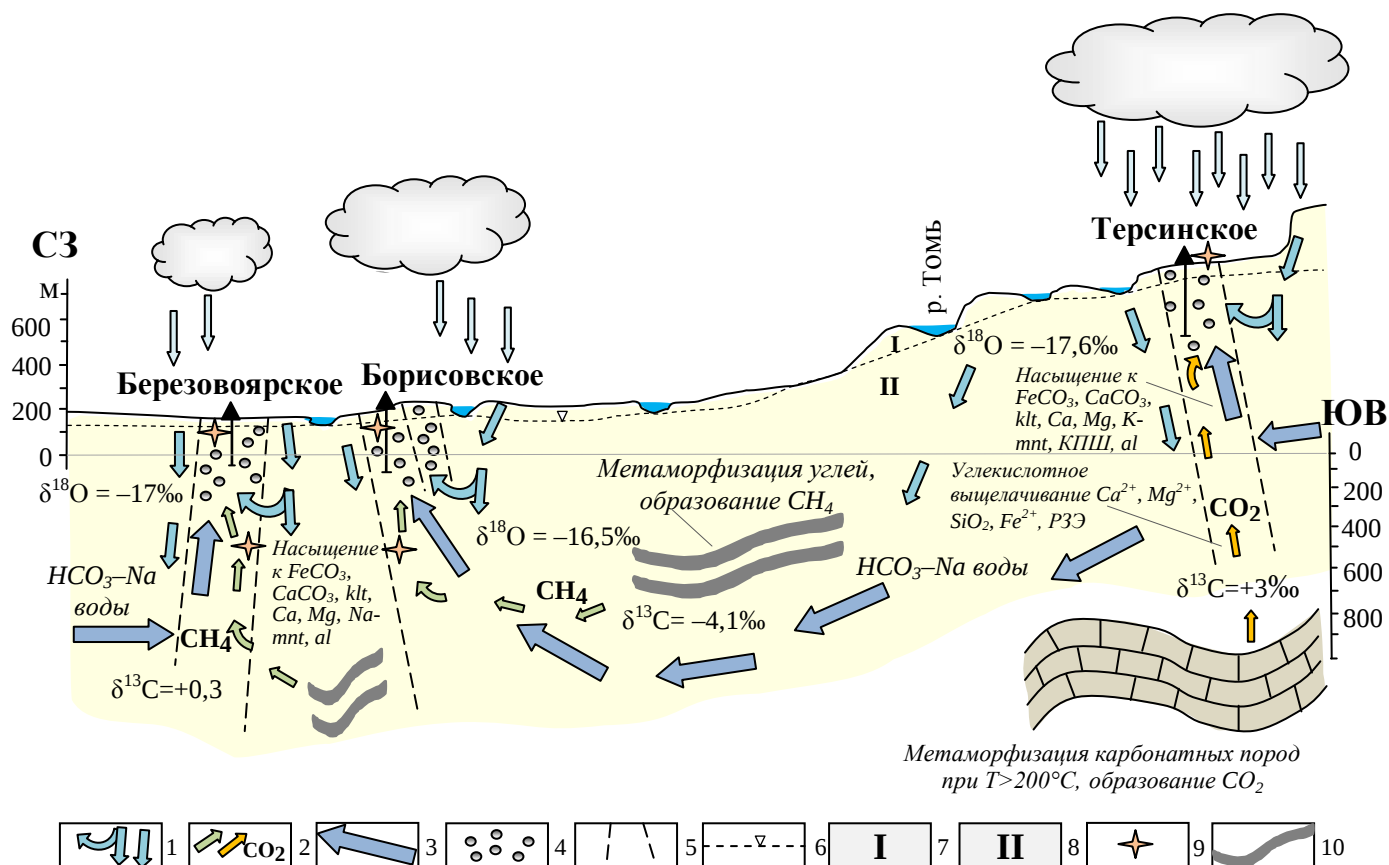
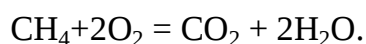


Рисунок 6 – Схема формирования состава минеральных вод Кузбасса: 1 – Направление движения инфильтрационных вод; 2 – Направление движения и пути поступления газа; 3 – Направление движения содовых вод региона; 4 – Воды с высокой газонасыщенностью, образование свободного газа; 5 – Трещины, тектонические разломы; 6 – Уровень грунтовых вод; 7 – Зона активного водообмена в верхнепермских отложениях; 8 – Зона замедленного водообмена отложений пермо-карбона; 9 – Образование карбонатных отложений (травертинов); 10 – Залежи углей.

Процесс формирования состава вод Борисовского месторождения, как уже было отмечено выше, предполагает участие биохимических газов. Метан, образованный в результате метаморфизма углей, смешивается с щелочными содовыми водами, залегающими в зоне замедленного водообмена. Поднимаясь вместе с содовыми водами выше по разлому, растворенный в воде газ стремится мигрировать из зон пьезомаксимумов в зоны пьезоминимумов и с момента появления в воде кислорода, метан может окисляться с образованием углекислого газа и воды по реакции:



В зоне активного водообмена к содовым высокогазонасыщенным метановым водам

могут подмешиваться воды неглубокого залегания с более низкими значениями pH и минерализации, в газовом составе которых доминирует азот.

Подобная схема формирования применима и к водам Березовоярского месторождения. Отличие от Борисовского лишь в том, что в формировании состава вод участвуют более щелочные содовые воды с большим содержанием хлор-иона.

На Терсинском месторождении предполагается несколько иная схема формирования состава вод (рис.6). Углекислый газ, образующийся при разложении карбонатных пород на значительных глубинах при температурах выше 200°C, поднимаясь по разлому из зоны весьма замедленного водообмена, смешивается с щелочными содовыми водами зоны замедленного водообмена. Это ведет к понижению pH и нарушению установившегося термодинамического равновесия. Все это ускоряет процесс углекислотного выщелачивания алюмосиликатов в условиях повышенного парциального давления CO₂. В результате формируется новое равновесно-неравновесное состояние, которое в случае вод Терсинского месторождения отличается более кислой средой, более высокой соленостью воды, содержанием HCO₃⁻, Ca²⁺, Fe²⁺, SiO₂ и др. Поскольку в условиях новой геохимической среды неравновесный характер системы минеральная вода–первичные алюмосиликаты сохраняется, растворение последних восстанавливает равновесие с кальцитом, который и формируется в этих условиях при pH 6,4–6,8. Поскольку содержание CO₂ в данных водах превышает его растворимость, он выделяется в свободную газовую фазу и вместе с водой стремится к поверхности земли в область более низких давлений.

В целях изучения изменений химического состава вод Терсинского месторождения во времени нами были проанализированы результаты многолетних наблюдений (рис. 7). К сожалению, из-за недостаточного количества данных по содержанию в воде CO₂ мы не можем точно проследить уменьшается ли его содержание со временем. Однако по более ранним данным известно, что его концентрации могли достигать 8,0 г/дм³ [Овчинников,1964], в настоящее же время они колеблются в пределах 1,5–3,0 г/дм³. Видно, что поведение CO₂ носит скачкообразный характер, что говорит о неравномерности поступления углекислого газа из глубины.

Поведение системы CO₂–pH–HCO₃⁻, в целом, согласуется с общепринятыми гидрогеохимическими правилами: при повышенном содержании CO₂ значение pH воды и концентрация HCO₃⁻ снижаются.

Вместе с тем, с уверенностью можно сказать, что в минеральной воде Терсин-

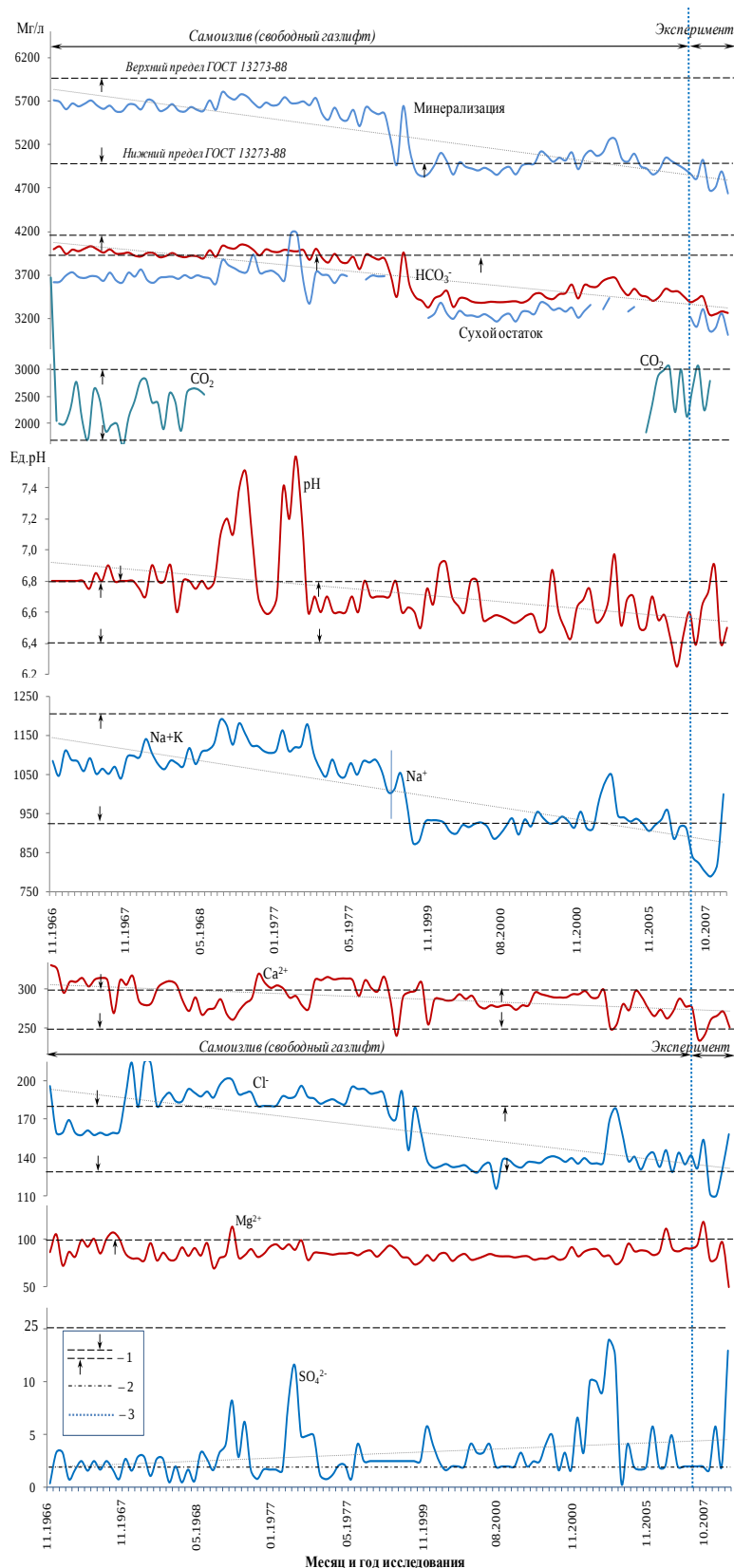


Рисунок 7 – Динамика изменения химического состава минеральных вод Терсинского месторождения во времени

Линии: 1 – пределы показателей согласно ГОСТ 13273-88 (стрелка вверх/вниз – нахождение фактических концентраций относительно верхнего и нижнего предела); 2 – нижний предел обнаружения компонента; 3 – граница разделения режимов эксплуатации

ского месторождения со временем произошло снижение общей минерализации, значения которой, начиная с 1999 г. и по настоящее время, сохраняются на уровне 4,7–5,2 г/дм³. Концентрации HCO_3^- , Na^+ и Cl^- так же со временем заметно снизились. Данное явление трудно объяснить, но предположительно снижение могло произойти либо в результате сильного подкисления воды из-за более мощного, чем обычно, поступления CO_2 из глубины, либо в результате резкого

разубоживания минеральных вод в зоне активного водообмена, либо просто в результате появления более точных методов определения содержаний HCO_3^- , Na^+ и Cl^- . В любом случае данный вопрос, а также наличие неравномерности поступления CO_2 из глубины, пока остается открытым, что требует дополнительных исследований.

Таким образом, минеральные воды Кузбасса при наличии существенных различий в химическом составе имеют определенное геохимическое сходство: все они в той или иной степени равновесны с карбонатными минералами (доломитом, кальцитом, сидеритом), которые выпадают из раствора, но в то же время наравновесны с некоторыми эндогенными породами. Содержание химических элементов в минеральных водах является более низким, чем это требуется для установления равновесия, например, с анортитом, но уже достаточным для насыщения вод относительно глин, иллита, кальцита, альбита и КПШ. Равновесно-неравновесное состояние системы вода-порода и является отправной точкой в понимании условий формирования содовых вод.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:

Центральные издания, входящие в перечень ВАК

1. Геохимия минеральных вод Терсинского месторождения Кемеровской области // Записки горного института. – 2007. – Т.170. – Ч.II. – С.38–41
2. Условия формирования химического состава Терсинских углекислых минеральных вод // Водные ресурсы. – 2009. – Т.36. – №5. – С.606–614 (соавторы Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е.; переведена на английский язык)

Издания за рубежом

3. Равновесие минеральных вод Кузбасса с алюмосиликатными минералами // География, геоэкология, геология: опыт научных исследований. – Днепропетровск, 2008. – С.113–117
4. Изотопный состав метановых минеральных вод Кузбасса // География, геоэкология, геология: опыт научных исследований. – Днепропетровск, 2009. – С.155–160

Всероссийские конференции и совещания

5. Выделение геохимических типов минеральных вод Кузбасса как развитие учения В.И.Вернадского // Материалы региональной научно-практической конференции. – Омск, 2009. – С.186–189
6. К вопросу о распространенности микроорганизмов в минеральных водах Кузбасса на основе учения В.И.Вернадского о живом веществе // Материалы региональной научно-практической конференции. – Омск, 2009. – С.189–193
7. Новые данные о микрокомпонентном составе Березовоярских минеральных вод // Проблемы геологии и освоения недр. – Томск, 2009. – С.272–274

8. Влияние режима эксплуатации Терсинского месторождения минеральных вод на качество добываемого сырья // Всероссийское совещание по подземным водам востока России. – Тюмень, 2009. – С.380–383
9. Степень насыщенности минеральных вод Кузбасса к карбонатным минералам // Проблемы геологии и освоения недр. – Томск: ТПУ, 2008. – С.282–285
10. Геохимия Борисовских минеральных вод Кузбасса // Современные проблемы геохимии. – Иркутск, 2007. – С.103–105 (соавторы Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е.)
11. Особенности экологического состояния подземных вод центральной части Кузбасса // Экология и безопасность жизнедеятельности. – Пенза, 2007. – С.183–185
12. Особенности экологического состояния минеральных вод Терсинского месторождения Кузбасса // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности (научно-технические, экономические, юридические, политологические, социальные и международные аспекты). – Санкт-Петербург, 2006. – С.269–271
13. Микробиологический состав минеральных вод Терсинского месторождения // Севергеоэкотех. – Ухта, 2006. – С.384–387
14. Новые данные о микрокомпонентном составе углекислых минеральных вод Терсинского месторождения (Кузбасс) // XVIII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. – Иркутск, 2006. – С.274–277 (соавторы Копылова Ю.Г., Табатчикова Т.Н.)
15. Эколого-геохимические особенности формирования углекислых минеральных вод Терсинского месторождения Кемеровской области // Рациональное природопользование. – Ярославль, 2005. – С.300–304
16. Ecological and geochemical peculiarities of Tersin deposit mineral waters territory of Kuzbass // Проблемы геологии, экологии и рационального природопользования. – Новочеркасск, 2005. – С.10–13
17. Особенности геохимического состава Терсинского месторождения углекислых минеральных вод // Ломоносов–2005. – Москва: МГУ, 2005. – С.82–83
18. Экологический мониторинг углекислых минеральных вод Терсинского месторождения // Молодежь и наука – третье тысячелетие. – Красноярск, 2005. – С.386–388

19. Микрокомпонентный состав минеральных вод Терсинского месторождения как показатель их экологического состояния // Проблемы геологии и освоения недр. – Томск: ТПУ, 2005. – С.256–258
20. Литий в углекислых минеральных водах Терсинского месторождения // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. – Абакан, 2004. – С.172–173
21. Характеристика Терсинского месторождения минеральных вод // Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ. – Новосибирск, 2003. – С.110–112