На правах рукописи

Наймушина Ольга Сергеевна

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД НИЖНЕЙ ЧАСТИ БАССЕЙНА РЕКИ ТОМИ

Специальность 25.00.07 - Гидрогеология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск - 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете», Томском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

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

Официальные оппоненты: Гаськова Ольга Лукинична, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении

Харанжевская Юлия Александровна, кандидат геолого-минералогических наук, ГНУ «Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа Российской академии сельскохозяйственных наук, г. Томск, заведующий лабораторией торфа и экологии

Ведущая организация: ОАО «Томскгеомониторинг», г. Томск

Защита диссертации состоится 26 декабря 2014 г. в 13^{00} часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 20, ауд. 504.

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

Автореферат разослан «27» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.г.-м.н. Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема эволюции состава гидросферы является предметом дискуссии в научном сообществе еще с 30-х годов прошлого века, когда В.И. Вернадским была высказана идея о стабилизации главных параметров гидросферы в целом в раннем архее и дальнейшей роли живого вещества в преобразовании их химического состава (Колчинский, 1990). Этой точки зрения придерживались также А.П. Виноградов, М.Г Валяшко, Н.М. Страхов, Р. Гаррелс и Ф. Маккензи и другие геохимики; другое мнение высказывали не менее выдающиеся ученые Е.В. Посохов, А.Л. Яншин, А.И. Перельман и др., отстаивающие идею об эволюции гидросферы под действием смены внешних факторов на протяжении всего геологического развития Земли. Поэтому и сейчас эволюция рассматривается лишь с этих позиций, а роль внутренних факторов и сами механизмы, ее определяющие, не учитываются. Мы исходим из концепции эволюции состава вод, основанной на равновесно-неравновесном состоянии системы вода-порода, которое по С.Л. Шварцеву (2010) определило природу и механизмы глобальной эволюции. Поэтому под эволюцией гидросферы мы понимаем направленное изменение состава природных вод за короткий промежуток времени, обусловленное равновесно-неравновесным состоянием системы В.И. Вернадского вода-порода-газ-органическое вещество и совершаемое в процессе непрерывного круговорота воды.

Район исследований нами выбран не случайно: на относительно небольшой территории развиты разнообразные по составу типы пресных вод, включая их органогенные разности, в которых содержание органических веществ превышает количество растворенных минеральных соединений. Все это дает возможность проследить эволюцию их состава в условиях одного климата, геологических условий, рельефа, ландшафта и т.д., т.е. в близких природных условиях.

Особую актуальность данной работе придает тот факт, что в северной части Обь-Томского междуречья на стыке двух крупных гидрогеологических структур – Колывань-Томской складчатой зоны и Западно-Сибирского артезианского бассейна – расположено крупное месторождение подземных вод, являющееся основным источником питьевого водоснабжения г. Томска и Томского района. Кроме того, на правобережье р. Томи в пределах района исследований запланировано строительство новой Северской атомной электростанции, в связи с чем представленные исследования обретают и практическую значимость.

Цель данной работы заключается в выявлении механизмов и ведущих факторов, контролирующих эволюцию состава природных вод в естественных условиях на примере территории нижней части бассейна р. Томи.

Объектами исследования являются природные воды нижней части бассейна реки Томи, включая следующие их типы: атмосферные осадки, почвенные, болотные, речные воды, подземные воды неоген-четвертичного, палеогенового и мелового водоносных комплексов.

Основные задачи:

- изучить ландшафтно-климатические и геолого-гидрогеологические условия района исследования на основе уже существующих данных и проведенных автором полевых работ;

- исследовать особенности химического состава природных вод территории, включая атмосферные осадки, почвенные, болотные, речные и подземные воды;
- установить степень равновесия природных вод с ведущими минералами вмещающих горных пород;
- выявить механизмы и ведущие факторы, контролирующие эволюцию состава природных вод.

Исходными данными послужили материалы, полученные в результате комплексного гидрогеохимического опробования, проведенного лично автором в период с 2009 по 2013 гг. в составе полевого отряда Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Кроме того, автором использованы базы данных Томского политехнического университета, Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН и ОАО «Томскгеомониторинг», а также фондовые данные различных отчетов и ежегодников.

Всего автором было обработано 276 проб природных вод, в том числе: атмосферных осадков – 18, болотных вод – 70, почвенных – 4, речных и озерных – 53, подземных вод неоген-четвертичных отложений – 97, палеогеновых отложений – 27, меловых отложений – 7 проб, а также измерено и проинтерпретировано 42 замера расхода воды.

Методы исследования. Отбор проб природных вод проводился автором во время полевых маршрутов. Параметры быстроменяющихся компонентов измерялись непосредственно на точке; лабораторный анализ всех типов вод выполнялся в Аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» Института природных ресурсов Томского политехнического университета.

Химические типы вод выделялись по классификации С.А. Щукарева – Н.Н. Славянова, согласно которой название химического типа воды складывается отдельно из ведущих анионов и катионов, содержания которых превышают 25 мг-экв%. При этом на первое место в названии ставятся преобладающие в воде катионы и анионы (С.Л. Шварцев, 1998).

Элементный анализ гуминовых и фульвокислот выполнен в Байкальском институте природопользования СО РАН под руководством д.х.н., проф. Н.М. Кожевниковой на автоматическом элементном анализаторе «CHN-1106» фирмы Carlo Erba. Выделение из воды битуминозных компонентов проведено в Институте химии нефти СО РАН под руководством д.х.н., проф. О.В. Серебренниковой экстракцией хлороформом. Состав углеводородов проанализирован на квадрупольном хромато-масс-спектрометре R-10-10C фирмы "NERMAG" и хромато-масс-спектрометре высокого разрешения «Finnigun DFS».

Личный вклад автора заключался в сборе и обработке фактического материала. Полученные данные самостоятельно обработаны с помощью программных комплексов CorelDraw, Surfer, а также средств Microsoft Office. Автором изучены основные особенности химического состава природных вод, рассчитано равновесие вод с основными минералами вмещающих горных пород, выявлены механизмы и факторы, контролирующие эволюцию состава природных вод рассматриваемой территории,

разработана схема эволюции состава вод на заболоченных и незаболоченных территориях.

Научная новизна.

1. На основе существенно дополненного фактического материала и новых методологических подходов проведен комплексный анализ разных типов природных вод территории нижней части бассейна реки Томи и выявлены особенности их химического состава.

2. Впервые для данной территории получена информация о качественном и количественном составе отдельных видов растворенных органических веществ в болотных водах.

3. Современными методами физико-химических расчетов установлен характер равновесия рассматриваемых вод с основными минералами вмещающих горных пород.

4. Впервые разработана схема эволюции состава природных вод на заболоченных и незаболоченных территориях.

Практическая значимость полученных результатов. Материалы диссертационной работы использовались при выполнении работ **1)** по грантам РФФИ: №08-05-92500-НЦНИЛ_а «Геохимия процессов торфообразования с акцентом на оценку масштабов и форм выноса химических элементов из болотных экосистем (на примере Васюганского болота, Западная Сибирь)» (2008-2010 гг.); №09-05-99034-р_офи «Геохимия железа и марганца в питьевых водах Томской области» (2009-2011 гг.); №11-05-93112-НЦНИЛ_а «Масштабы и механизмы выноса химических элементов из олиготрофных болот» (2011-2013 гг.); №13-05-00062-А «Гидрогеохимия железа и марганца Западной Сибири: источники, геохимические типы вод и рудообразование» (2013 г. по н.в.); **2)** в рамках хоздоговорной деятельности ТПУ №2-383/10у_от 25.10.2010 г. по теме «Гидрогеологический мониторинг в районе площадки размещения энергоблоков №1, №2 Северской АЭС (Томская область)» (2010 г.); **3)** в рамках Федеральной целевой программы (шифр заявки «2012-1.9-11-519-0019-005») по теме: «Геохимия, водная миграция и геомиграционные циклы химических элементов верхней гидродинамической зоны Западной Сибири в связи с обеспечением комплексного и рационального использования природных ресурсов» (2012-2013 гг.).

Полученные материалы могут быть использованы также при разработке проекта строительства Северской АЭС, для обоснования выбора источника водоснабжения и методов водоподготовки инфраструктуры строящегося предприятия. Кроме того, полученная информация об уровнях природных концентраций химических элементов и органических веществ может быть использована при мониторинге экологического состояния окружающей среды в процессе строительства и эксплуатации данного объекта, а также Томского и Северских водозаборов подземных вод.

Апробация результатов работы. По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 6 статей в журналах из списка ВАК. Основные положения и отдельные разделы диссертации представлены на следующих международных и всероссийских семинарах и конференциях: Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (2009, 2010, 2012, г. Томск), 2-ая Международная конференция молодых ученых и специалистов памяти

академика А.П. Карпинского (2011, г. Санкт-Петербург), Всероссийская научная конференция «Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии» (2011, г. Томск), 13th international conference on water-rock interaction WRI-13 (2010, г. Гуанахуато, Мексика), The 14 International Symposium on Water-Rock Interaction (2013, г. Авиньон, Франция), Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Науки о Земле. Современное состояние» (2013, респ. Хакасия), Актуальные проблемы геологии нефти и газа Сибири, посвященная 80-летию академика А.Э. Конторовича (2014, г. Новосибирск).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 169 страниц, включая 32 рисунка, 51 таблицу и список литературы из 206 наименований.

Благодарности. За постоянное внимание, ценные советы и объективную критику при руководстве диссертационной работой автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, д.г.-м.н., профессору С.Л. Шварцеву. Автор благодарен коллективу ОАО «Томскгеомониторинг», в особенности В.А. Льготину и Ю.В. Макушину, за любезно предоставленный доступ к фондовым материалам. За помощь при полевых работах автор искренне благодарит к.г.-м.н. М.А. Здвижкова, А.И. Волошина, Е.А. Куприянова и А.В. Шмакова.

Особую признательность за помощь и советы при выполнении работы автор выражает докторам геолого-минералогических наук В.К. Попову, О.Г. Савичеву, Е.М. Дутовой, докторам химических наук Б.Н. Рыженко и О.В. Серебренниковой, кандидату биологических наук Ю.И. Прейс, а также коллективам Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Научно-образовательного центра «Вода» и кафедры Гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов НИ ТПУ, а также своей семье за оказанную моральную поддержку на протяжении всей работы.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое положение.

На территории исследований повсеместно развиты пресные воды, с глубиной местами переходящие в солоноватые, которые, однако, по химическому составу весьма разнообразны (соленость – 0,01-2,0 г/л; pH – 3,1-8,5; Сорг – 2,4-63,2 мг/л и т.д.). Главной причиной такого разнообразия выступает характер водообмена, состав растворяемых водой минеральных и органических соединений, а также взаимодействие воды с этими образованиями.

Район исследований расположен в нижнем течении р. Томи на правом и левом берегах (рис. 1). Рельеф территории равнинный, слабовсхолмленный, грядовый, представлен поймой и несколькими террасами р. Томи. Территория на 30-40% заболочена, хотя ниже развиты достаточно проницаемые неоген-четвертичные песчано-глинистые образования. Кровля этих отложений в пониженных местах рельефа сложена маломощными (2–3 м) слабопроницаемыми суглинками, которые являются хотя и

слабым, но все же водоупором для вышележащих болотных вод. Ниже суглинков залегают преимущественно песчаные и гравийно-галечниковые аллювиальные отложения с прослоями глин и суглинков, неравномерно развитых по территории. Песчанистость разреза высока и местами достигает 90–95%. Состав песков кварцево-полевошпатовый.

С гидрогеологических позиций территория приурочена к Среднеобскому артезианскому бассейну Западно-Сибирской артезианской области. В районе исследований выделяются водоносные комплексы неоген-четвертичных, палеогеновых и меловых отложений, а также зона трещиноватости палеозойских пород (рис. 2). Первый из них по условиям залегания, циркуляции, питания и разгрузки относится к зоне активного водообмена и включает почвенные, болотные и грунтовые воды, остальные - к зоне замедленного водообмена, включающие артезианские подземные воды.

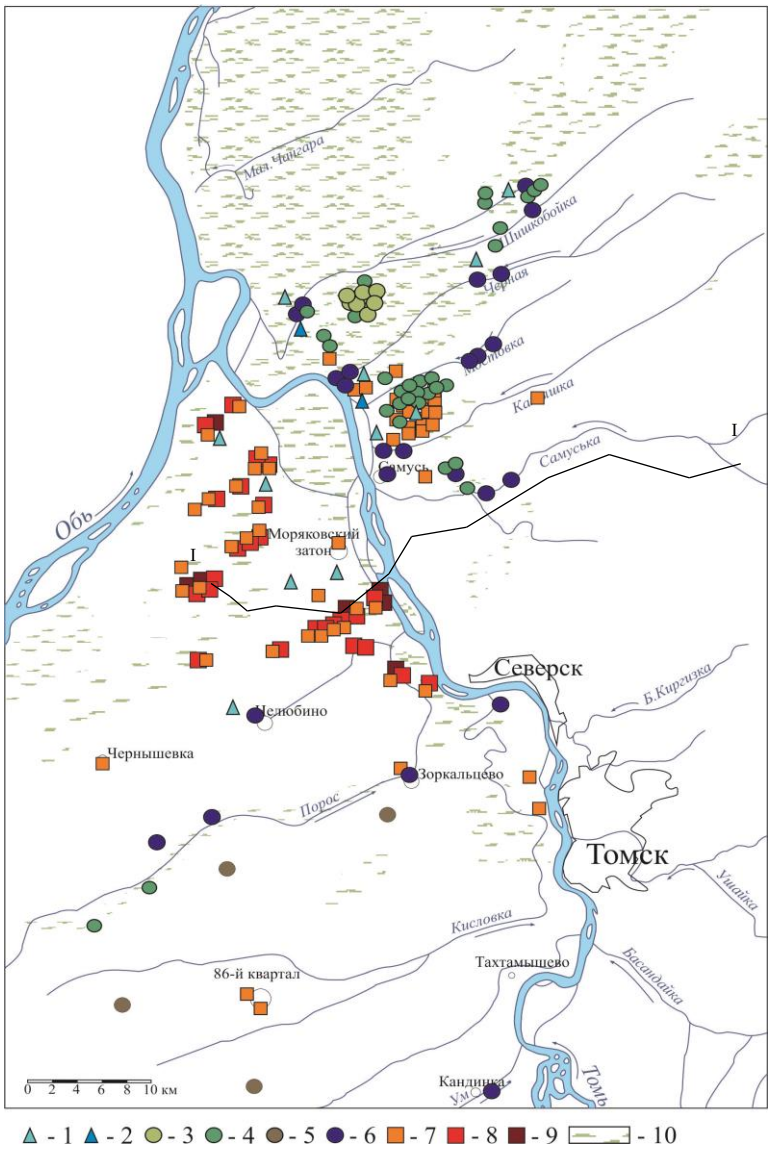

Рис. 1. Схема расположения пунктов опробования природных вод

Пункты отбора проб: *1* – снеговых вод; *2* – дождевых вод; *3* – вод верховых болот; *4* – вод низинных болот; *5* – почвенных вытяжек; *6* - вод рек, озер, прудов; *7* – подземных вод неоген-четвертичного комплекса; *8* – подземных вод палеогенового комплекса; *9* – подземных вод мелового комплекса. *10* – обозначение заболоченной территории.

На территории исследований выделены разные типы вод, включая атмосферные осадки, почвенные, болотные, речные и подземные воды неоген-четвертичного, палеогенового и мелового водоносных комплексов. Схема опробования природных вод представлена на рисунке 1.

Исследуемые воды являются ультрапресными и пресными, на глубине – солоноватыми (табл. 1). К ультрапресным относятся атмосферные осадки с минерализацией до 35 мг/л и болотные воды: 20-40 мг/л. Речные и почвенные воды относятся к ультрапресным и пресным, их минерализация наиболее часто составляет 100-200 мг/л.

Более минерализованными являются подземные воды, при этом с глубиной этот показатель растет. Так, воды неоген-четвертичных отложений являются

преимущественно пресными, их средняя минерализация равна 270 мг/л; минерализация вод палеогеновых отложений варьирует от 100 до 1050 мг/л; а меловых составляет 260-1930 мг/л.

С ростом минерализации растут и значения pH: если наиболее кислыми являются атмосферные осадки (pH 4,9-6,4) и болотные воды (pH 4,4-5,5); значения pH почвенных и речных вод составляют обычно 5,6-7,1; а в подземных водах они растут от неоген-четвертичных отложений (среднее pH 7,4) к палеогеновым (7,7) и меловым (8,2). Все воды по аниону являются HCO_3, по катиону – разными, но с ростом солености доля Na неуклонно растет.

Атмосферные осадки, являющиеся единственным источником питания поверхностных и грунтовых вод территории наших исследований, представляют собой ультрапресные воды с величиной общей минерализации, не достигающей 35 мг/л (табл. 1). По составу они HCO_3-Ca, иногда Ca-Na и Ca-Mg-K, по величине pH преобладают кислые и слабокислые (pH от 4,9 до 6,4).

Болотные воды ультрапресные, кислые, содержат исключительно мало минеральных веществ (общая минерализация в среднем составляет 28 мг/л), хотя на этом фоне значительно обогащены Fe, K, NO_3, NH_4, PO_4 и некоторыми тяжелыми металлами (Zn, Pb, Cu, Mn). Но особенно рассматриваемые воды богаты органическими соединениями, содержания которых пересчете на Сорг колеблются в широких пределах от 8 до 290 мг/л и определяют в значительной мере значения pH вод: чем больше воды обогащены органическим веществом, тем более кислыми они являются (рис. 3). Такая, хотя и не совсем четкая, зависимость объясняет природу наиболее высоких содержаний в болотных водах органических соединений, максимальные содержания которых связаны с участками наиболее застойного режима.

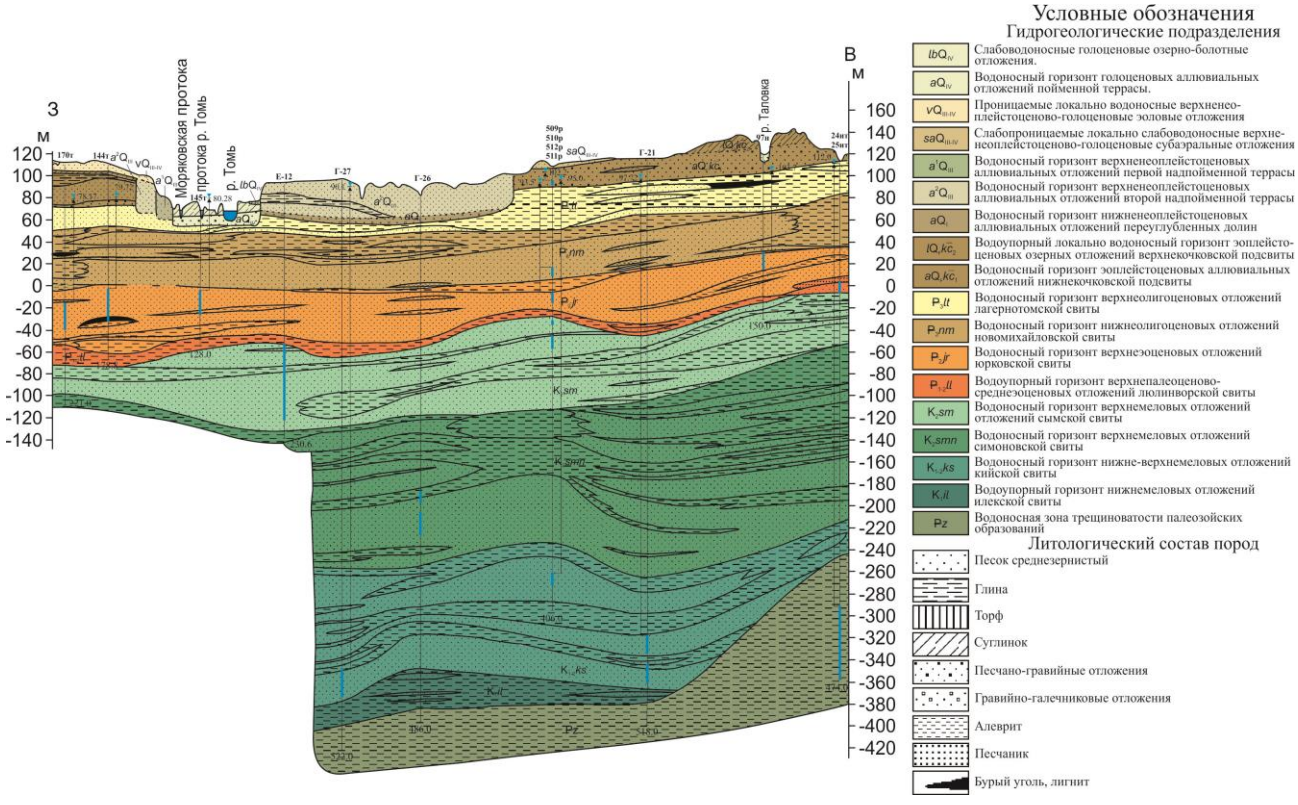

Рис. 2. Геолого-гидрогеологический разрез по линии I-I [Макушин, 2005]
Линию разреза см. на рис. 1.

Таблица - 1. Значения физико-химических показателей разных типов природных вод

Тип вод / Параметр	Атмосферные осадки	Болотные воды	Почвенные воды	Речные воды	Грунтовые воды	Артезианские воды	
						палеогеновых отложений	меловых отложений
Минерализация мг/л	ультрапресные 4,3 – 33,3 / 12,3 (18)*	ультрапресные 3,4 – 214 / 27,7 (70)	пресные 130, – 149,0 / 138 (4)	пресные 14,6 – 503 / 100 (53)	пресные 25,8 – 746 / 266 (97)	пресные 102 – 1050 / 302 (26)	пресные, слабо-солоноватые 269 – 1933 / 793 (7)
pH	4,9 – 6,4 / 5,7 (18)	3,1 – 7,2 / 5,0 (70)	5,4 – 5,8 / 5,6 (4)	4,4 – 8,0 / 6,9 (53)	5,1 – 8,1 / 7,1 (97)	6,8 – 8,1 / 7,4 (27)	6,9 – 8,2 / 7,7 (7)
Преобладающие химические типы	HCO_3, Ca, Ca-Na, Ca-Mg-K	HCO_3, Ca-Mg	HCO_3, Ca-Mg	HCO_3, Ca-Mg	HCO_3, Ca	HCO_3-Cl, HCO_3, Ca, Mg-Ca-Na	HCO_3-Cl, Na-Ca
Средний химический состав, мг/л							
HCO_3^-	6,2	11,5	19,5	64,3	236,3	304,1	226,2
SO_4^{2-}	2,3	3,4	35,2	2,5	2,5	1,0	2,9
Cl^-	0,6	2,7	7,2	1,9	3,2	10,6	374,0
Ca^{2+}	1,6	5,4	18,2	17,0	49,4	71,6	68,8
Mg^{2+}	0,4	2,0	5	4,9	8,3	17,4	37,7
Na^+	0,3	1,9	2,5	2,7	8,6	21,8	180,7
K^+	1,9	1,5	8	0,9	0,8	0,6	4,1
$Fe^{общ}$	0,3	11,1	2,4	3,8	3,4	7,0	3,6
Mn	0,1	0,1	-	0,2	0,3	0,2	0,1
O_2	-	3,2	-	6,1	3,9	3,0	3,0
$C_{орг}$	4,9	63,2	35,1	26,4	8,8	2,4	2,5
Гуминовые вещества	14,2	112,0	-	57,2	6,5	4,5	8,7
NH_4	0,6	3,2	1,4	0,9	0,9	1,0	1,2
NO_2	0,02	0,02	-	0,01	0,02	0,02	0,04
NO_3	1,1	1,0	-	1,1	0,6	0,1	0,5
PO_4	0,0	0,6	-	0,3	0,1	0,1	0,1
Si	0,2	4,6	12,6	5,7	6,1	7,9	8,7

* В числителе – пределы значений, в знаменателе – средние значения. В скобках указано количество проб.

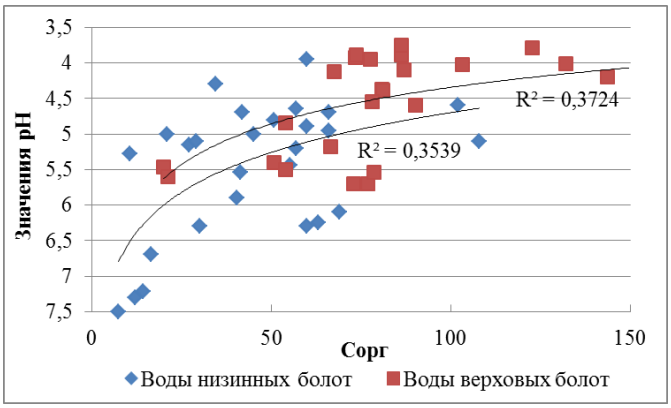

Рис. 3. Зависимость значений pH болотных вод от концентраций в них Сорг

Среди органических соединений резко преобладают фульвокислоты, содержание которых составляет в среднем 100 мг/л. При этом всегда максимальные значения фульвокислот сопровождаются понижением pH (рис. 4). Эта особенность была известна и ранее (Инишева, Головацкая, 2002; Харанжевская, 2013; Гаськова, Склярова, 2013) и сохраняется в данном случае. По этой причине наиболее обогащены фульвокислотами воды верховых болот, чуть менее – низинных. Такая же закономерность, но в меньшей степени, характерна и для гуминовых кислот (рис. 5), хотя их содержания во всех болотных водах значительно ниже, чем фульвокислот.

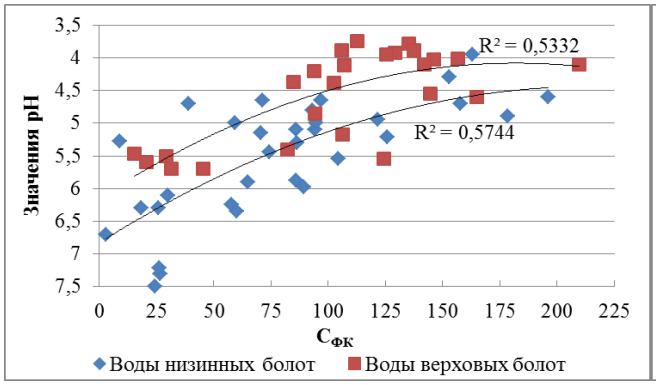

Рис. 4. Зависимость значений pH болотных вод от концентраций в них фульвокислот

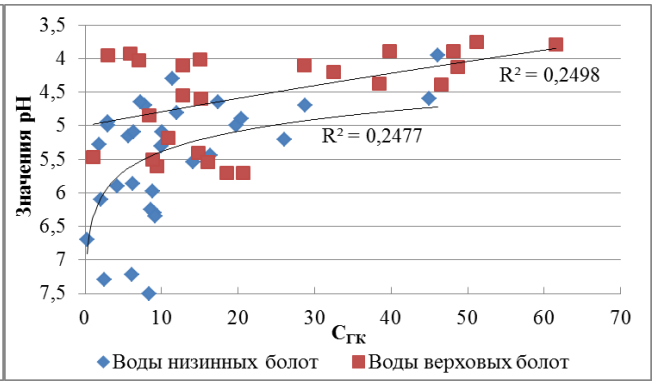

Рис. 5. Зависимость значений pH болотных вод от концентраций в них гуминовых кислот

Грунтовые воды, в отличие от болотных, хотя и являются пресными, но их минерализация значительно выше и составляет 25-750, среднее 270 мг/л. Соответственно и pH их значительно выше: от 5,1 до 8,1, среднее 7,1. Аналогично поведение и HCO_3, Cl, SO_4, всех катионов, F и Si, содержания которых в грунтовых водах выше, чем в болотных. Но если содержания HCO_3 и SO_4 возрастают на порядок, то Cl, NO_3, Si и всех катионов только в 2-5 раз. Содержания Fe, NO_2, NH_4 и PO_4, наоборот, в грунтовых водах являются более низкими, поскольку их поведение определяется либо значениями Eh вод (Fe), либо поступлением из биогенных источников. Воды по составу чаще всего являются HCO_3-Ca.

Речные и почвенные воды являются пресными с величиной общей минерализации от 15 до 500 мг/л с преобладанием значений 100-200 мг/л. По составу они HCO_3-Ca-Mg, по величине pH – от кислых до слабощелочных. Характерной особенностью почвенных вод является обогащенность органическим веществом, суммарные содержания которого достигают 50 мг/л и более, что сравнимо с содержанием минеральных солей. Обращают на себя внимание также повышенные концентрации в водах Fe, Al, иногда SO_4, а также более высокие содержания калия, чем натрия, что свидетельствует о значительной роли разлагающегося органического вещества в обогащении лизиметрических вод биогенными элементами.

Малые реки, особенно на правобережье р. Томи, протекая по болотным массивам, обогащаются, кроме растворенных органических веществ, придающих бурую окраску воде, еще и Fe, Mn и As. При этом, чем больше речные воды подвержены влиянию болотных, тем выше становится содержание в них данных компонентов и тем ниже общая минерализация. По той же причине концентрации органических веществ в них могут достигать 60 мг/л.

Артезианские воды палеогеновых и меловых отложений являются в основном пресными, реже солоноватыми с общей минерализацией от 0,1 до 1,9, среднее 0,6 г/л, преимущественно слабощелочными (pH 6,8-8,2), HCO_3-Cl, Mg и Ca-Mg-Na, в некоторых случаях Na-Ca (табл. 1). Эти воды также сильно обогащены Fe. Наиболее часто $Fe_{общ}$ содержится от 1,0 до 18 мг/л, иона NH_4 – до 2,2, Si – до 15 при среднем 8,3 мг/л. Концентрации гуминовых веществ в рассматриваемых водах не достигают и 10 мг/л. Содержание растворенного кислорода обычно < 3 мг/л. Сульфат-ион не характерен для вод данного типа, фиксируется только в единичных точках.

Концентрации хлор-иона не имеют ярко выраженной тенденции к росту с глубиной, хотя отдельные повышенные их значения приурочены к наиболее глубоким частям разреза.

В соответствии с геологическим строением территории по мере погружения фундамента в северо-западном направлении увеличивается общая мощность палеогеновых и меловых отложений (Парначев, Мананков, 1999), в связи с чем возрастает соленость артезианских вод за счет ионов HCO_3, Cl и Na. В этом же направлении растут содержания Fe и NH_4 и соответственно pH, но содержания органических веществ уменьшаются.

В целом, исследуемые типы вод характеризуются низкими значениями минерализации. Связано это с тем, что их формирование происходит в условиях замедленного водообмена. Так, по расчетам водного стока правобережных притоков р. Томи рек Черная и Шишкобойка, в условиях незаболоченных территорий модуль подземного стока составил в среднем 1,9 л/с·км^2, а при средней заболоченности территории около 35% – 0,41 л/с·км^2, т.е. практически в 5 раз меньше. Следовательно, водообмен через фактор времени контролирует минерализацию и, соответственно, весь состав вод.

Второе защищаемое положение.

Природные воды исследуемой территории, несмотря на их низкую минерализацию, равновесны с гидроксидами Fe, карбонатами Ca, Fe, реже Mg и Mn, каолинитом, монтмориллонитом и иллитом. В то же время, все типы вод не равновесны с первичными минералами водовмещающих пород: полевыми шпатами, пироксенами, роговыми обманками, эпидотом, хлоритом и другими, которые в этих условиях растворяются. То есть, система вода-порода носит четко выраженный равновесно-неравновесный характер. При этом по мере увеличения времени взаимодействия воды с породами количество равновесных с водой минералов растет.

В настоящей работе физико-химические расчеты, необходимые для вычисления коэффициентов активности ионов, выполнялись с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты (1997) для низкоминерализованных растворов с ионной силой 0,1÷0,2 моль/л с использованием формулы 2-го приближения теории растворов Дебая-Хюккеля при стандартных условиях (температура 25°С и давление 0,1 МПа).

Как видно из рисунка 6, почвенные воды и воды низинных болот равновесны с гидроокислами Al (гиббсит), но сам минерал отсутствует среди вторичных (аутигенных). Связано это с тем, что подавляющая часть Al в этих условиях связана с органическим веществом в растворимый комплекс, который в расчетах не учтен, и фактически равновесие с гиббситом отсутствует. Несколько сложнее картина с Fe, окислы которого встречаются в почвах и болотах, но их мало, так как большая его часть остается в растворе в виде комплексных соединений с органическими кислотами. Так, согласно (Крайнов, Швец, 1992) высокая устойчивость комплексных соединений Fe^{3+} типа $Fe(ФК)_n^{3-2n}$ с фульво- и гуминовыми кислотами приводит к резкому усилению миграционной способности Fe(III) в кислородсодержащих болотных водах. В условиях

бескислородной обстановки, способствующей накоплению закисного железа, болотные воды могут достигать насыщения сидеритом (рис. 7*а*).

Растворимость карбонатов Mn^{2+} (lgK = -10,39) несколько выше, чем Fe^{2+} (lgK = -10,45), и концентрации последнего в болотных водах гораздо выше, чем марганца, поэтому на биогенном этапе насыщение вод родохрозитом не происходит (рис. 7*б*). Кроме того, болотные воды лежат в поле ненасыщенности кальцитом вследствие низких значений pH и малой минерализации (рис. 9).

Кроме Al и Fe выпадающие на земную поверхность атмосферные осадки в почвенном горизонте обогащаются кремнием (содержания SiO_2 > 5 мг/л), что обеспечивает равновесие почвенных и болотных вод с каолинитом (рис. 8). Исключение составляют пробы с более низкими содержаниями Si.

Болотные воды территории имеют специфические особенности: для них характерно наиболее высокое относительно других типов природных вод содержание фосфора (средние значения составляют 200-900 мкг/л). В связи с этим, в условиях восстановительной геохимической обстановки, низких значений pH (4,4 - 5,5) и повышенных концентраций PO_4^{3-} болотные воды равновесны с вивианитом и апатитом (рис. 10).

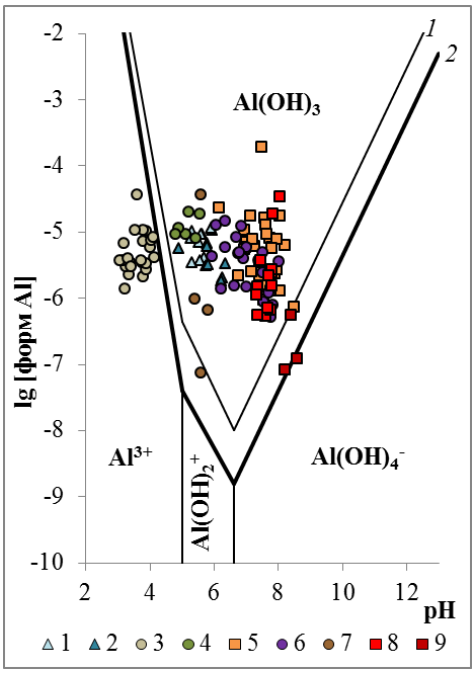

Рис. 6. Поле устойчивости аморфного (*1*) и кристаллического (*2*) гиббсита с нанесением данных по составу исследуемых вод.

1 – снеговые воды; *2* – дождевые воды; *3* – воды верховых болот; *4* – воды низинных болот; *5* – грунтовые воды; *6* – речные воды; *7* – почвенные воды; *8* – подземные воды палеогенового комплекса; *9* – подземные воды мелового комплекса

Таким образом, формирующиеся на биогенном этапе ультрапресные кислые и слабокислые почвенные и болотные воды, богатые органическим веществом, с позиций геохимического типа по методике С.Л. Шварцева являются *кислыми органогенными*. При этом равновесные с каолинитом воды являются *кислыми кремнисто-органогенными,* с вивианитом - *кислыми фосфатно-железистыми*, а с апатитом – *кислыми фосфатно-кальциевыми.*

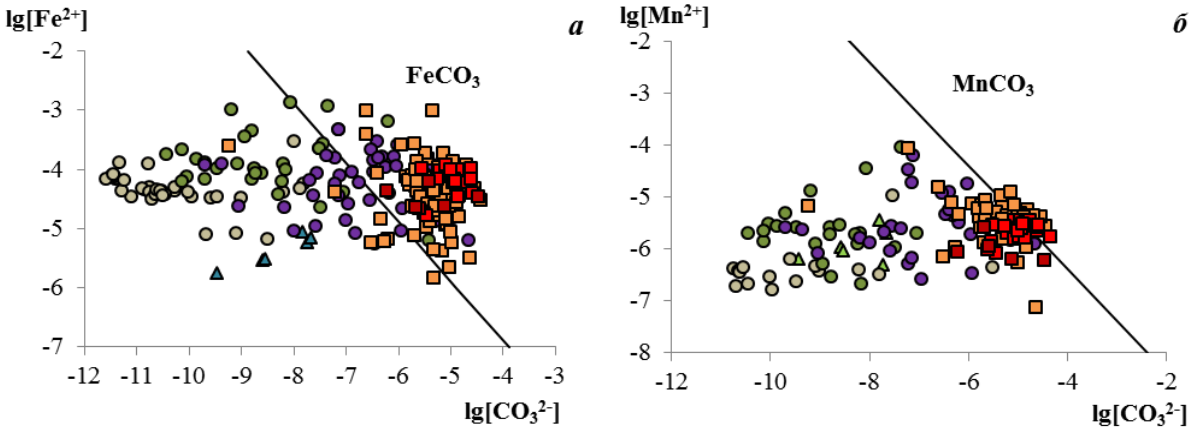

Рис. 7. Степень насыщения вод относительно сидерита (а) и родохрозита (б) при стандартных условиях

Условные обозначения см. на рис. 6

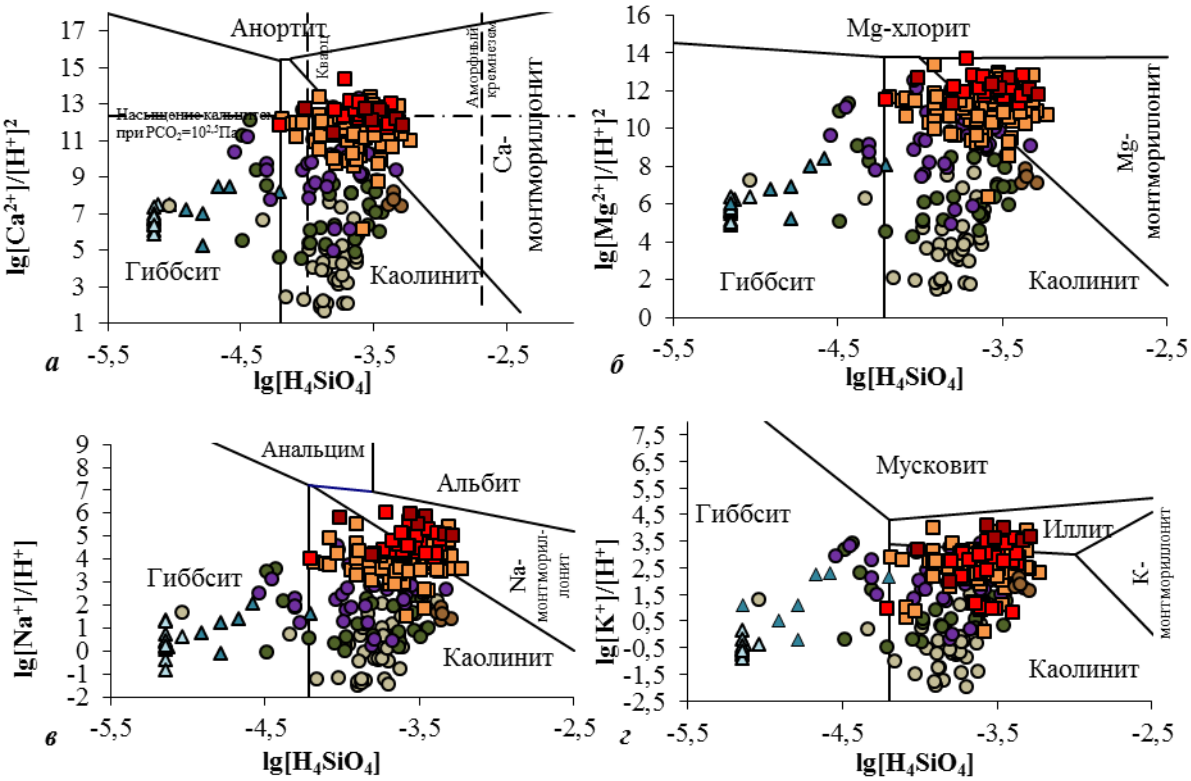

Рис. 8. Диаграммы равновесия основных минералов при 25°С с нанесением данных по составу исследуемых вод: *а* – система H_2O-CaO-CO_2-SiO_2-Al_2O; *б* – система H_2O-MgO-CO_2-SiO_2-Al_2O; *в* – система H_2O-NaO-CO_2-SiO_2-Al_2O; *г* – система H_2O-K_2O-CO_2-SiO_2-Al_2O.

Условные обозначения см. на рис.6

Характер равновесия грунтовых вод с кальциевыми, магниевыми, натриевыми и калиевыми алюмосиликатами представлен на рис. 8. На диаграммах видно, что все точки состава вод располагаются в поле устойчивости глинистых минералов, а не первичных алюмосиликатов. Часть подземных вод находится в поле устойчивости каолинита, часть – в полях Ca-, Mg- и Na-монтмориллонитов и иллита. На данной стадии взаимодействия вод с горными породами формируются воды с относительно низкой минерализацией от 300 до 500 мг/л, околонейтральным характером среды (pH 6,5-7,5) и концентрациями SiO_2 до 15 мг/л. При этом формируется *кремнисто-кальциевый* геохимический тип вод.

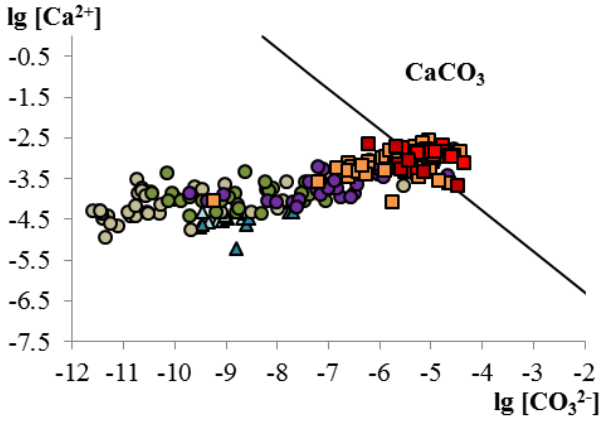

Рис. 9. Степень насыщения природных вод относительно кальцита при стандартных условиях:

Условные обозначения см. на рис. 6

С ростом глубины по мере увеличения минерализации и pH устанавливается равновесие артезианских вод относительно кальцита (рис. 7). Это вполне объяснимо: при достижении минерализации 0,6 г/л и одновременному значению pH > 7,4 воды насыщаются относительно данного минерала. То есть, в этих условиях кальцит не растворяется, а, наоборот, высаживается из раствора, в отличие от более пресных и кислых вод.

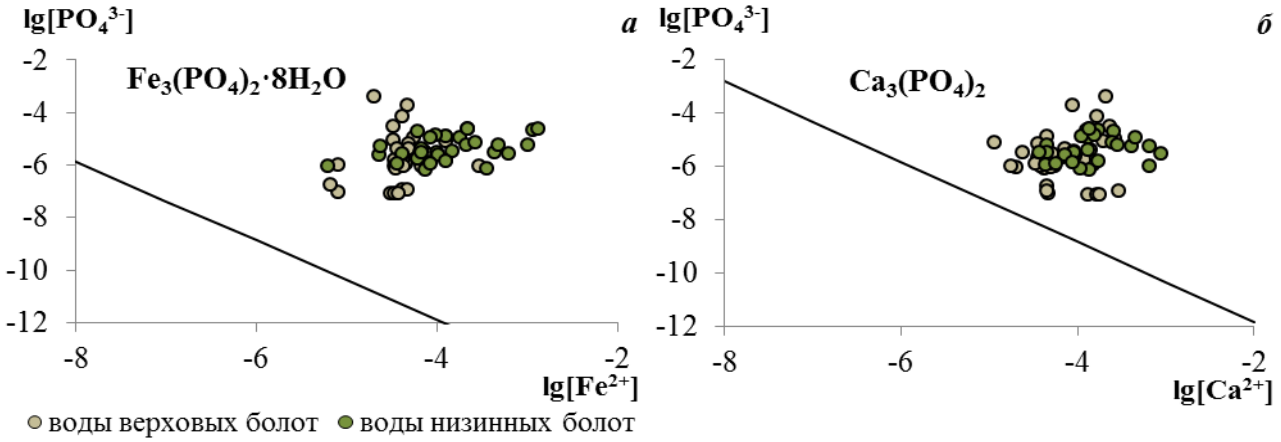

Рис. 10. Равновесие болотных вод с вивианитом (а) и α-апатитом (б)

Наряду с кальцием, химический тип подземных вод, развитых в отложениях палеогена, формирует и магний, который становится преобладающим катионом при росте общей солености вод до 1 г/л и значений pH до 7,7. Формирующиеся при этом пресные околонейтральные и слабощелочные воды с преобладанием в катионном составе иона магния относятся к *кремнисто-магниевому* геохимическому типу. В водах меловых отложений в условиях наименьшего водообмена при росте глубины залегания более 200 м и превышении минерализации свыше 1 г/л доминирующим катионом становится натрий, а геохимический тип вод сменяется на *кремнисто-натриевый*. Общая схема такой эволюции состава вод прослеживается на рис. 11: на первых стадиях рост в водах содержаний кальция превышает рост натрия. Только после достижения равновесия воды с карбонатами характер накопления элементов в растворе меняется в сторону резкого усиления роли натрия.

Рис. 11. Система $HCl-H_2O-Al_2O_3-Na_2O-CaO-CO_2-SiO_2$ при 25°С и $lg[H_4SiO_4]$ = -3,5 с нанесением данных по среднему составу природных вод:

1 – атмосферные осадки; 2 – почвенные воды; 3 – речные воды; 4 – грунтовые воды; подземные воды: 5 – палеогеновых отложений; 6 – меловых отложений

Стрелкой показано направление эволюции состава воды

Таким образом, по мере того как меняется состав вод, последние насыщаются разными вторичными минералами, среди которых преобладают гидроксиды Fe и Al, карбонаты Ca, Fe, реже Mg и Mn и глинистые алюмосиликаты, в том числе каолинит, монтмориллониты разного состава и иллит, которые в данном случае формируются. Вместе с тем, природные воды находятся в глубоко неравновесном состоянии с эндогенными минералами водовмещающих пород (полевыми шпатами, пироксенами, роговыми обманками, эпидотом и другими), которые в этих условиях растворяются. То есть, система вода-порода носит четко выраженный равновесно-неравновесный характер.

Третье защищаемое положение.

Эволюция состава природных вод района исследований на начальном этапе протекает в двух разных направлениях: литогенном и органогенном. Первое направление характерно для незаболоченных территорий и контролируется равновесно-неравновесным состоянием системы вода – порода; второе свойственно болотным и частично почвенным водам и вызвано также равновесно-неравновесным состоянием системы вода – органическое вещество. С увеличением глубины роль первого направления возрастает и постепенно полностью доминирует.

Как было показано выше, соленость подземных вод в исследуемом регионе, несмотря на небольшую глубину изученного геологического разреза (всего до 0,3-0,4 км), относительно атмосферных осадков, которые выступают основным источником питания водоносных горизонтов, меняется довольно значительно: общая минерализация воды возрастает в основном более чем в 50 раз, а иногда до 150 раз, pH – на 2 математических порядка, содержание кремния – в 40 и более раз, HCO_3 – почти в 50 раз и т.д. Однако все же существуют отличия в эволюции состава вод в условиях заболоченных и незаболоченных территорий. В первом случае с ростом глубины залегания уменьшается водообмен, соответственно увеличивается время взаимодействия вод с горными породами, растет общая минерализация вод, часть элементов выпадает в виде вторичных минералов. На заболоченных же участках, несмотря на крайне низкий водообмен, его распределение происходит неравномерно: есть участки более активного и более замедленного водообмена. В связи с этим меняется и распределение органических веществ в болотных водах. Следовательно, важно выделять два принципиально разных направления эволюции состава вод: 1) литогенное и 2) органогенное.

Первое направление характерно для вод, распространенных вне заболоченных территорий. Выпадающие атмосферные осадки в этом случае попадают, прежде всего, в почвенный горизонт. Просачиваясь вниз, кислые почвенные растворы взаимодействуют с минеральной частью почв и постепенно поэтому подщелачиваются, что приводит к уменьшению в них биогенных элементов (C, N, P, Ca, K) и увеличению литогенных (Si, Mg, Na, Fe, Al и др.).

Попадая в подстилающие горные породы, подземные воды, независимо от их состава, растворяют последние вследствие равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода. В нашем случае это пески различного размера, которые состоят в основном из кварца (до 50 %), полевого шпата (20-40 %), роговой обманки, эпидота, хлорита, каолинита, сидерита, кальцита, слюд, гидрослюд, гидроокислов Fe, пирита, магнетита, монтмориллонита, пироксенов (доли % или первые %).

В результате растворения химические элементы, переходящие в раствор, последовательно достигают равновесия с теми или иными минералами.

В связи с наличием органогенного слоя почв, воды обогащены кремнием до такой степени (содержания SiO_2 > 5 мг/л), которая обеспечивает равновесие с каолинитом (рис. 8). Последний образуется по реакции:

$2Al^{3+} + 6OH^- + 2H_4SiO_4 = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O$, (1)

константа которой

$K = 1/[Al^{3+}]^2[OH^-]^6[H_4SiO_4]^2 = 10^{79,4}$. (2)

Как видно из реакции (1), при образовании каолинита связывается одинаковое количество атомов Si и Al, а значит и весовое отношение Si/Al близко к единице, точнее 1,04. Но при растворении первичных алюмосиликатов в раствор всегда переходит значительно больше Si, чем Al, поскольку в горных породах отношение Si/Al > 1,04: среднее для изверженных пород равно 3,66, для осадочных – 2,28. Поэтому при образовании каолинита не весь переходящий в раствор Si связывается этим минералом и продолжает накапливаться в растворе. В то же время Al только частично концентрируется в подземных водах благодаря тому, что растет pH раствора, а значит, меняется и форма его миграции (рис. 6).

Рост содержаний в воде Si, Al и значений pH на определенном этапе взаимодействия приводит к формированию не каолинита, а монтмориллонита по реакции:

$0,167Ca^{2+} + 2,33Al^{3+} + 3,67H_4SiO_4 + 7,32OH^- = Ca_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$, (3)

константа которой

$K = 1/[Ca^{2+}]^{0,167} \cdot [Al^{3+}]^{2,33} \cdot [H_4SiO_4]^{3,67} \cdot [OH^-]^{7,32} = 10^{89,3}$. (4)

При pH 7,5, активности Al^{3+} $10^{-7,2}$ и Ca^{2+} 10^{-3} равновесие устанавливается уже при достижении активности $H_4SiO_4 > 10^{-6,6}$.

Естественно, что монтмориллонит образуется после каолинита, т.к. для этого требуются более высокие содержания в растворе всех образующих его элементов, включая и pH, от значений которого зависит содержание иона OH^-. Применительно к исследуемому нами региону равновесие с монтмориллонитом устанавливается уже в пределах палеогенового водоносного комплекса, обычно на глубинах более 100 м, но в застойных условиях это может произойти и на глубине всего нескольких метров. Если среда будет слабощелочной, то монтмориллонит образуется и в пределах почвенного горизонта.

Монтмориллониты образуются не только кальциевого, но и другого состава: натриевые, калиевые, магниевые, железистые и др., поскольку подземная вода содержит все химические элементы. Но монтмориллониты связывают все эти элементы в небольших количествах относительно переходящих в раствор из первичных алюмосиликатов. Так, например, среднее отношение Si/Ca в изверженных породах равно 10, в осадочных – 9,5, а в монтмориллоните 22, т.е. Si связывается этим минералом более чем в 2 раза лучше, чем Ca. Отношение с Si других элементов (Mg, Na, K) характеризуется таким же порядком цифр. Поэтому эти элементы относятся к подвижным и накапливаются в водах (Перельман, 1989). Железо, хотя и не относится к подвижным элементам, но на первых этапах эволюции также слабо связывается глинистыми минералами. Если в изверженных породах среднее отношение Si/Fe составляет 6,3, в осадочных – 7,1, то в глинистых минералах – от 8,7 до 37, и в восстановительной геохимической обстановке способно накапливаться в подземных водах (Крайнов и др., 2012).

Но концентрирование Ca, Mg, Na, K и Fe не может быть бесконечным, т.к. воды быстро достигают равновесия с другими минералами. Применительно к К таким образованием на первом этапе кроме монтмориллонита выступает иллит по реакции:

$$0{,}6K^+ + 0{,}25Mg^{2+} + 2{,}3Al^{3+} + 3{,}5H_4SiO_4 + 8OH^- = K_{0,6}Mg_{0,25}Al_{2,3}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2 + 8OH^-, \quad (5)$$

константа которой

$$K = 1/[K^+]^{0,6}\cdot[Mg^{2+}]^{0,25}\cdot[Al^{3+}]^{2,3}\cdot[H_4SiO_4]^{3,5}\cdot[OH^-]^8 = \quad 10^{102,5}. \quad (6)$$

На более ранних этапах К связывается всеми видами растительности; на более поздних, которые не достигаются в районе исследований, - микроклином, мусковитом, биотитом и др.

После образования монтмориллонитов и иллита наступает очередь образования карбонатов, первым из которых, судя по константе реакции, является сидерит. И действительно, если сравнить Fe и Ca, то кларк первого и второго составляет соответственно в изверженных породах составляет 4,65 и 2,96 %, в осадочных – 3,33 и 2,53 %. Следовательно, при прочих равных условиях содержание Fe должно превышать Ca, но на практике мы видим обратную картину. Это происходит потому, что Fe раньше Ca выпадает из раствора. В районе наших исследований в палеогеновых и меловых отложениях наиболее значительным распространением пользуется сидерит, что подтверждается наличием его в песчаных отложениях в виде аутигенного минерала.

На определенном этапе эволюции состава подземных вод, а именно при pH > 7,4 и одновременно общей минерализации > 0,6 г/л, т.е. уже в водах палеогеновых отложений, происходит их насыщение кальцитом. С этого момента дальнейшая эволюция связана с преимущественным концентрированием не кальция, а натрия, что мы и наблюдаем на рис. 11. Соответственно, растворы по мере углубления постепенно превращаются из HCO_3-Ca в HCO_3-Na (табл.1).

Таким образом, вследствие равновесно-неравновесного состояния системы вода - алюмосиликатные породы происходит непрерывное растворение этих пород с накоплением всех химических элементов в растворе и постепенным осаждением их в форме разнообразных вторичных минералов, последовательность образования которых строго контролируется законами термодинамики. Замена одних минералов другими происходит на определенной стадии эволюции системы вода-порода, определяемой характером равновесия в системе вода – вторичный минерал. При этом формируется строгая парагенетическая ассоциация с геохимическим типом воды.

Второе направление характерно для болотных вод. Атмосферные осадки в этом случае попадают непосредственно в торфяное болото, и их взаимодействие происходит не с горными породами, а с органическими соединениями преимущественно растительного происхождения, которые образуют сложный, генетически связанный организм, функционирующий только до тех пор, пока он выполняет основные жизненные функции. При отмирании его отдельных составляющих или организма в целом все функциональные связи рвутся и начинаются процессы распада и разложения, обусловленные нарушением равновесия в системе вода – органическое вещество.

Применительно к болотным условиям основными продуктами разложения растительных остатков являются гуминовые соединения и торф.

Вопрос о конкретных механизмах образования гумусовых веществ до конца не решен, но для нас важно, что все процессы образования гуминовых веществ основаны на растворении исходных растительных остатков и образовании из растворенных продуктов принципиально новых соединений, которых ранее в системе не было. Хотя в этих процессах активно участвуют различные бактерии и продукты их жизнедеятельности, это не отменяет действие законов термодинамики, которые контролируют ход всех стадий гуминообразования, каким многоэтапным и сложным он бы не был.

Вторым важнейшим вторичным образованием в болотах является торф – химический продукт взаимодействия растительных остатков разной степени разложения с новообразованными соединениями. На начальной стадии преобразования растительных остатков степень их распада зависит, прежде всего, от условий аэрации, обводненности среды, химического состава организмов и воздействия микробов. После отмирания организмов в условиях свободного доступа кислорода при участии ферментов аэробных микроорганизмов большая часть соединений (белков, простых углеводов, жиров) разрушается очень быстро, частично до полной минерализации. При ограниченном доступе кислорода, в полуанаэробных условиях, количество аэробных бактерий невелико, ферментативные окислительные процессы протекают медленнее, вследствие чего распад органических соединений замедляется, но усиливается новосинтез тех же гуминовых веществ, которые опять же взаимодействуют с разложенными органическими остатками. Такого типа процессы и приводят к образованию торфа.

Следовательно, геохимия болотного процесса заключается в стадийном преобразовании растительных остатков в устойчивые в конкретных условиях среды, равновесные с водным раствором гумусовые вещества и торф, а также многие промежуточные продукты (Органическая геохимия, 1974). Часть из них, а именно битуминозные компоненты и отдельные группы углеводородов, которыми богаты болотные воды территории исследований, подробно рассмотрены в диссертационной работе (Глава 4). Кроме того, как было сказано выше, в естественном состоянии болота способствуют снижению модуля подземного водного в сравнении с незаболоченными территориями, т.е. формирование болотных вод происходит в условиях крайне замедленного водообмена. Таким образом, взаимодействие вод с растительными остатками в течение длительного времени создает кислую, в верхней части разреза окислительную среду, которая с глубиной переходит в глеевую, а затем и восстановительную с образованием метана. При этом наиболее кислая среда формируется на участках минимального водообмена.

Кислый характер болотной среды и относительно высокие содержания кремнезема обеспечивают образование каолинита (рис. 8), а в окислительной обстановке и гидроокислов Fe^{3+}. Другие глинистые минералы (иллит, монтмориллонит) образуются только в том случае, если pH болотных вод увеличивается до 7,0 и выше, а содержания SiO_2 превышает 10 мг/л. Такие условия характерны только для некоторых точек низинных болот. Карбонаты также не могут формироваться в кислых средах и поэтому редко встречаются даже в низинных болотах, где pH часто близок к 7,0. Однако данные

условия позволяют болотным водам насыщаться относительно таких достаточно редких минералов, как апатит и вивианит (рис. 10).

Известно, что P, наряду с C, H, O и N относится к биофильным элементам, т.е. достаточно широко распространен в биосфере (Перельман, Касимов, 1999). При растворении растительных и животных остатков P и Ca концентрируются в болотной воде (табл. 1), поскольку они не входят в состав торфа и гуминовых веществ. Постепенно концентрируясь в растворе, их содержания достигают равновесия с апатитом (рис. 10*а*) и образуют его по реакции:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} = Ca_3(PO_4)_2, \quad (7)$$

константа которой при 25°C равна $10^{29,69}$. Анализ полученных данных показал, что изученные верховые болота насыщены к апатиту, который и образуется в этих условиях.

Но в болотных водах растут содержания не только Ca и P, но и Fe^{2+}, особенно, как показано выше, в глеевой геохимической среде. В этих условиях Fe^{2+} растет не только в форме фульво- и гуминовых комплексов, но и в ионной форме. Поэтому наблюдается насыщение болотных вод не только к апатиту, но и вивианиту по реакции:

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O = Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O, \quad (8)$$

константа которой при 25°C равна $10^{36,76}$ (Al-Borno, Tomson, 1994).

Использование этой константы позволило подтвердить, что исследованные нами болотные воды насыщены к вивианиту (рис. 10*б*). Анализ этих данных показал, что состояние равновесия определяется, прежде всего, содержанием Fe^{2+}: обычно насыщение наступает уже при $Fe^{2+} > 1$ мг/л.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в болотных условиях, как и вне болот, имеют место процессы непрерывного растворения растительных и животных остатков, вызванные неравновесным их состоянием с конкретным типом водного раствора. По этой причине в болотной воде со временем содержания части химических элементов, особенно биофильных, постоянно растут. Но, поскольку в этих условиях в растворе накапливаются и различные кислоты, pH болотных вод снижается. Иначе говоря, чем более длительным является взаимодействие природных вод с растительными остатками, тем такие воды становятся более кислыми и содержат больше органических веществ и ряда химических элементов (табл. 1). А это возможно только при низком водообмене.

Рост элементов в растворе приводит к его насыщению теми или иными соединениями, среди которых доминируют торф, гумус, каолинит, реже апатит и вивианит и др., которые устойчивы в условиях конкретной среды. Эти соединения связывают часть элементов из раствора, меняя их соотношения. При этом наиболее подвижные из них продолжают концентрироваться, менее подвижные – продолжают связываться вторичными органическими и минеральными продуктами до тех пор, пока болотная вода не окажется в других гидродинамических условиях. Время же взаимодействия определяется интенсивностью водообмена: чем меньше водообмен, тем больше время взаимодействия со всеми вытекающими следствиями.

Как итог всему вышесказанному, нами разработана схема эволюции состава природных вод нижней части реки Томи (рис. 12), на которой на начальном этапе

выделено два различных направления изменения состава вод. Первое, литогенное, направление характерно для незаболоченных территорий, т.е. там, где количество органических соединений незначительно. Здесь инфильтрующиеся воды через почвенный горизонт просачиваются в подстилающие горные породы, при этом с ростом глубины увеличиваются значения общей минерализации и pH, снижается количество растворенного органического вещества. Данное направление эволюции состава вод сопровождается непрерывным растворением алюмосиликатных пород с накоплением всех химических элементов в растворе и постепенным осаждением их в форме разнообразных вторичных минералов, последовательность образования которых строго контролируется законами термодинамики. При этом формируется строгая парагенетическая ассоциация с геохимическим типом воды. Таким образом, образуется кремнисто-кальциевый геохимический тип вод, который сменяется сначала кремнисто-магниевым, а затем кремнисто-натриевым типами.

Второе, органогенное, направление свойственно болотным и частично почвенным водам, для которых характерно преобладание органических веществ над минеральными. Здесь эволюция состава вод вызвана равновесно-неравновесным состоянием системы вода – органическое вещество, а растворение последнего способствует понижению pH и концентрации главных ионов, увеличению содержаний биогенных элементов, железа, марганца и других микрокомпонентов. Вследствие этого формируется кислый органогенный геохимический тип вод и соответствующие его разновидности (рис.12). Однако с увеличением глубины и уменьшением количества органических соединений роль первого направления возрастает и постепенно полностью доминирует.

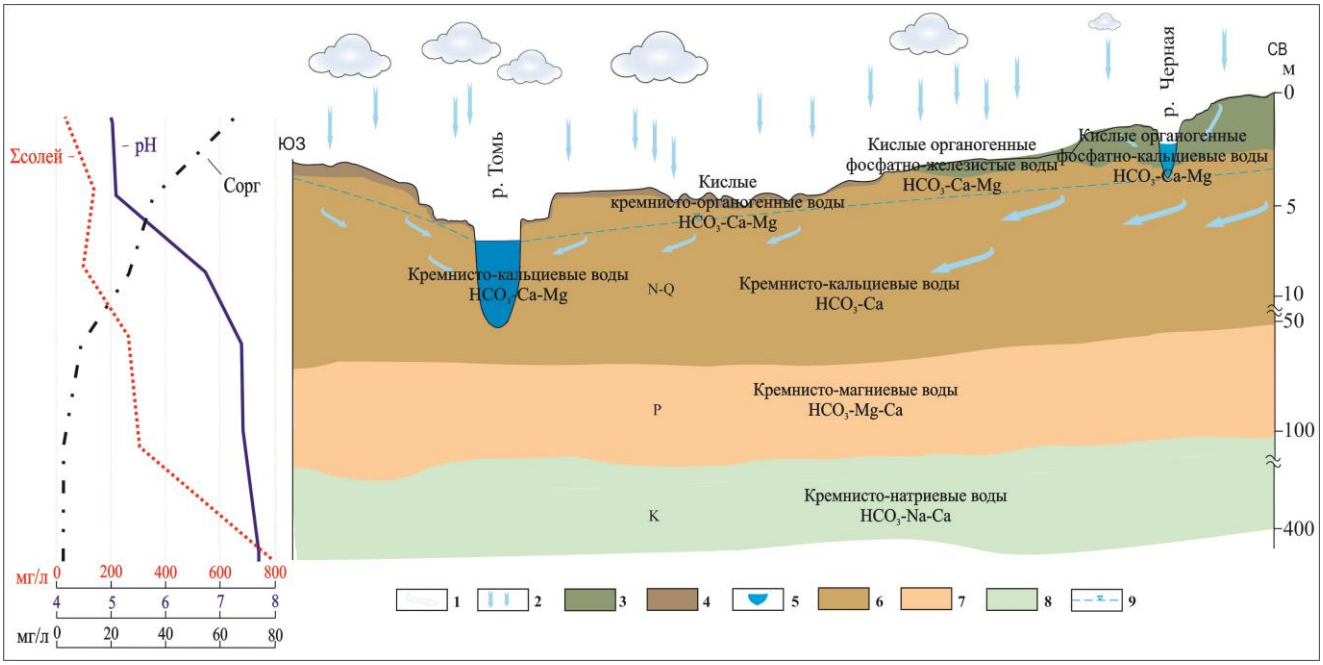

Рис. 12. Схема эволюции состава природных вод территории нижней части бассейна р. Томи:

1 – направление движения инфильтрационных вод; **2** – поступление атмосферных осадков; **3** – болото; **4** – почвенный горизонт; **5** – реки**; 6** – неоген-четвертичные отложения; **7** – палеогеновые отложения; **8** – меловые отложения**; 9** – уровень грунтовых вод.

Заключение

Проведенными исследованиями установлено, что воды территории нижней части р. Томи характеризуются разными значениями минерализации и pH, имеют различные соотношения анионно-катионного состава, соответственно отличаются по химическим типам. Кроме того, все они имеют специфические особенности, характерные для района исследований: большое количество органических веществ, достигающее 290 мг/л, высокие содержания Fe, составляющие от 5 в глубоко залегающих подземных до 70 мг/л в болотных водах, также Mn, Si и что объясняется влиянием природных факторов, и прежде всего, заболоченностью территории.

Подземные воды подчинены вертикальной гидрогеохимической зональности, обусловленной механизмами взаимодействия в системе «вода-порода-органическое вещество». Термодинамические расчеты равновесия природных вод показали, что по мере увеличения времени их взаимодействия с первичными алюмосиликатами происходит последовательное насыщение водного раствора ко все новым и новым вторичным минералам, а их осаждение приводит к переходу одного геохимического типа вод в другой и, соответственно, формированию определенного их состава.

Выявлено, что геохимическая эволюция состава природных вод идет в двух принципиально разных направлениях: минеральном, протекающем вне заболоченных территорий, и органогенном – в их пределах. Оба они контролируются равновесно-неравновесным характером системы вода-порода-органическое вещество, разнообразием геоморфологических условий, интенсивностью водообмена, пестротой литологического состава водовмещающих отложений.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:

Работы, опубликованные в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. **Наймушина О.С.** Водный режим реки Порос как индикатор природно-антропогенных процессов в Обь-Томском междуречье / Савичев О.Г., Колоколова О.В., Краснощеков С.Ю. // Вестник Томского государственного университета. – 2003. – №3(IV). – С. 151-152.
2. **Naymushina O.S.** Chemical characteristics of swamp waters: A case study in the Tom River basin, Russia / Shvartsev S.L., Zdvizhkov M.A., El-Shinawi A. // Proceedings of the 13th international conference on water-rock interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico. Publ. by CRC Press. // Balkema book. – 2010. – P.955-958.
3. **Наймушина О.С.** Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) / Шварцев С.Л., Серебренникова О.В., Здвижков М.А., Савичев О.Г., // Геохимия. – 2012. – Т.50. – №4. – С. 367-380.
4. **Наймушина О.С**. Гидрогеологические условия нижней части бассейна р. Томи / Эль Шиннави А.А.Ф.М. // Вестн. Том. гос. ун-та. – 2013. – № 366. – С. 148–152.
5. **Naymushina O.S.** Hydrodynamic transformations of the natural hydrogeological system of the Ob-Tom' watershed // Procedia Earth and Planetary Science. – 2013. – №.7. – P.611-614.
6. **Naymushina O.** Hydrochemistry and composition of hydrocarbons in the waters of peatlands in Western Siberia / S. Shvartsev, K. Ses. // IERI Procedia. – 2014 – Vol.8. – P. 119-124.

Прочие издания

7. **Naimushina O.S.** Chemical composition of small rivers in Tyemnoe swamp area (Tomsk region) / Shinawi A. // Problems of Geology and Subsurface Development: proceedings of the 14th

International Scientific Symposium of Students, Postgraduates and Young Scientists in honor of Academician M.A. Usov, devoted to the 65-the Anniversary Soviet People's Victory against fascism in the Great Patriotic War 1941-1945 years. Tom I, second edition - Tomsk, TPU, 5-9 apr. 2010. - Tomsk: TPU Publishing House. – 2010. – P.649-651.

8. **Наймушина О.С.** Гидрогеологические условия и перспективы хозяйственно-питьевого водообеспечения северной части г. Томска / Назаров А.Д., Абдель Азиз Фавзи Махмуд Эль Шиннави Эль Хайес. // «Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии»: Материалы международной научно-практической конференции. Часть 2. . – 2011. – С. 147-161.

9. **Naymushina O.S.** Groundwater of the bottom current of the river Tom' as a source for drinking water supply // Problems of Geology and Subsurface Development: proceedings of the 15th International Scientific Symposium of Students, Postgraduates and Young Scientists in honor of Academician M.A. Usov, devoted to the 110 anniversary of Mining Education in Siberia. Tom II; Tomsk Polytechnic University. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House. – 2011. – P. 753-755.

10. **Наймушина О.С.** Экологическое состояние поверхностных вод правобережья реки Томи // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Томского политехнического университета / под ред. С.Л. Шварцева. − Томск: Изд-во НТЛ. – 2011. − С. 265-271.

11. **Наймушина О.С.** Гидрогеохимические особенности нижней части бассейна реки Томи // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2012. – С. 155-158.

12. **Наймушина О.С.** Качество природных вод заболоченных территорий низовья реки Томи для питьевых целей / Русинова А.М. // Науки о Земле. Современное состояние: Материалы I Всероссийской молодежной научно-практической конференции. – Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, НГУ. – 2013. – С. 158-160.

13. **Наймушина О.С.** Состав болотных вод нижней части бассейна реки Томь / Куприянов Е.А., Русинова А.М., Сесь К.В.// Трофимуковские чтения - 2013: Материалы Всероссийской молодежной научной конференции с участием иностранных ученых (г. Новосибирск, 8 - 14 сентября 2013 г.). – Новосибирск. – 2013. - С. 543-546.

14. **Naymushina O.** Organogenic waters of wetlands in Western Siberia, Russia // The 8th BIOGEOMON Symposium on Ecosystem Behavior. Book of abstracts. – University of Bayreuth: BayCEER – 2014. – P.211-212.