

УДК 556.314

## МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ОСНОВНЫХ ИОНОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЗБАССА С АКЦЕНТОМ НА СОЕДИНЕНИЯ С ГУМУСОВЫМИ КИСЛОТАМИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ)

Лепокурова Олеся Евгеньевна<sup>1,2</sup>,  
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Трифонов Николай Сергеевич<sup>1</sup>,  
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

Домрочева Евгения Витальевна<sup>1</sup>,  
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

<sup>1</sup> Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность.** При изучении формирования состава вод, богатых органическим веществом, необходимо учитывать органо-минеральные соединения, которые смещают равновесия в геохимических процессах (в растворении, выщелачивании, осаждении и соосаждении, сорбции, ионном обмене, окислении-восстановлении) в сторону водной фазы, тем самым непосредственно влияя на состав вод.

**Цель:** провести расчеты форм миграций основных ионов и некоторых микрокомпонентов, с акцентом на органо-минеральные комплексы, на основе имеющихся данных по составу вод, в том числе концентрациям фульво- и гуминовых кислот.

**Объекты:** подземные воды пермских терригенно-угленосных отложений (кольчугинская свита) Нарыкско-Осташкинской площади, циркулирующие на глубинах 0,4–1,2 км в зоне замедленного водообмена, а также вышележащие пресные подземные зоны активного водообмена, речные и озерные воды.

**Методы.** Химический и органический состав воды определялись стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета, определение фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК) проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот. Формы миграции гумусовых кислот рассчитывались с использованием программного комплекса HydroGeo.

**Результаты.** Путем термодинамических расчетов определены миграционные формы основных ионов и впервые гумусовых кислот, содержащихся в высоких концентрациях в природных водах Нарыкско-Осташкинской территории (Кузбасс). Установлено, что катионы мигрируют в простой ионной форме, но в зоне замедленного водообмена при высоких концентрациях гидрокарбонат-иона (содовые воды) значительную часть (до 50 %) начинают занимать их карбонатные формы. С фульвокислотами в значимых количествах (более 1 %) соединения образует лишь железо, но при определенных геохимических условиях. Сами гумусовые кислоты относительно своего содержания в водах в % соотношении хорошо связываются в комплексные соединения. Фульвокислоты почти полностью расходуются, отдавая предпочтение натрию, даже в кальциевых водах. Однако на общем содержании самого Na это мало отражается. Гуминовые кислоты в основном мигрируют с Mg и Ca, но чем более содовый состав вод, тем большее их количество остается в свободной форме.

### Ключевые слова:

Формы миграций, расчетные методы исследований, основные ионы, органо-минеральные комплексы, фульво- и гуминовые кислоты, подземные воды, угленосные отложения, Кузнецкий бассейн.

### Введение

Растворенное органическое вещество (РОВ) почти всегда присутствует в водах и, как отмечают многие исследователи, играет важную роль в формировании их химического состава. При этом особое значение среди РОВ имеют гумусовые вещества (ГВ) – высокомолекулярные соединения сложного строения, формирующиеся в почвенном слое в процессе химического и биохимического разложения растений. На их долю приходится до 60–70 % почвенного органического вещества (ОВ) и 30–50 % ОВ донных осадков [1]. При промывании почв атмосферными осадками в природные воды попадают водорастворимые соединения ГВ. Установлено [2], что в реки поступает до 13 % общего количества ГВ, ежегодно образующихся на суше. При этом в поверхностных водах ГВ

распространены весьма неравномерно, составляя от 10 до 30 % Сорг в морских водах, до 70–90 % в водах заболоченных территорий и около 50 % в водах озер [3–6]. В подземных водах вещества гумусового происхождения составляют 50–90 % от общего объема РОВ [7]. Наиболее подвижная и реакционноспособная компонента ГВ – гумусовые кислоты (ГФК): гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). ФК более светлые по окраске, чем ГК, в них содержится меньшее количество углерода, их можно рассматривать либо как продукты разложения ГК, либо как их предшественников. ГК и ФК имеют разную растворимость и разную подвижность. При этом поверхностные воды разных природно-климатических зон характеризуются различным соотношением ФК и ГК, определяемых спецификой почв [8]. Для подземных

вод это соотношение не так явно, источником органики здесь кроме почвы выступают горные породы, а также торф, уголь, горючие сланцы, залежи нефти и др.

Активный интерес исследователей к ГК связан с их способностью образовывать устойчивые комплексные соединения – элементоорганические соединения. Основной акцент изучения смещен при этом на микрокомпоненты: их миграцию с ГФК или сорбцию гумусовыми кислотами, особенно с образованием геохимических барьеров для токсичных, радиоактивных и прочих вредных элементов [9–33].

Однако, кроме микрокомпонентов, гумусовые кислоты, в первую очередь, влияют на миграционную способность основных катионов. ГФК, образуя комплексные соединения с основными ионами, смещают равновесия в геохимических процессах (в растворении, выщелачивании, осаждении и соосаждении, сорбции, ионном обмене, окислении-восстановлении) в сторону водной фазы [7]. Важно учитывать данные процессы при изучении формирования состава вод, особенно обогащенных РОВ. Тем более что для ФК и ГК определены и накоплены различные термодинамические параметры (энергии Гиббса, константы устойчивости соединений и т. д.), используемые в моделировании.

Основная задача данной работы – с целью выявления роли ОВ в формировании состава данных вод провести с использованием ПК HydroGeo термодинамические расчеты форм миграций основных ионов природных вод территории угленосных отложений, акцентируя внимание на комплексных соединениях с ГФК (с оценкой их содержаний и особенностей распределения). В качестве объекта исследований, кроме непосредственно подземных вод угленосных отложений, будут рассмотрены и вышелегающие пресные воды, и даже поверхностные воды рек и озер.

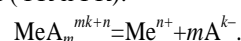
#### Методы исследования

За основу работы взяты результаты экспедиционных исследований, проведенных сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН в 2012, 2014 и 2020 гг. на территории Кузнецкого угольного бассейна. Всего было изучено 95 проб, из них: 4 озерных, 15 речных, 76 подземных вод. В полевых условиях измерялись температура, pH и Eh. Аналитические исследования проводились стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета, определение фульвокислот и гуминовых кислот проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот.

Формы миграции ГФК рассчитывались с использованием методов равновесной термодинамики в программном комплексе HydroGeo, разработанном М.Б. Букаты и сертифицированном в Росатомнадзоре [34]. Данный ПК базируется на методе констант равновесий, т. е. на алгоритме расчета химических равновесий по константам стехиометрических уравнений реакций. В систему вводятся результаты химического анализа воды, включая концентрации ОВ и ряд физи-

ческих параметров. В данном случае по каждой пробе воды вводились данные по температуре, pH, Eh, содержанию основных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{CO}_2$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), ОВ (ГК и ФК), а также  $\text{PO}_4^{3-}$ , Si и некоторых микроэлементов, содержание которых в водах очень высокое (Al, Br, Li, I, Ba, Zr, Ga). В результате гидрогеохимических расчетов получаются действительные (а не валовые) концентрации компонентов в растворе из ионных ассоциатов и комплексных соединений, включенных в систему моделирования.

Методика расчетов комплексообразования достаточно подробно изложена в книгах С.Р. Крайнова и Р.М. Гаррельса [7, 35]. Такие соединения образуются при взаимодействии иона-комплексообразователя (Me) и лигандов (A), в том числе и органического происхождения (ФК и ГК).



Характеристикой комплексного соединения служит константа устойчивости  $K_y$ :

$$K_y = \frac{[\text{MeA}_m^{mk+n}]}{[\text{Me}^{n+}][\text{A}^{k-}]^m},$$

где  $[\text{Me}^{n+}]$  – молярная концентрация элемента с зарядом  $n^+$  в незакомплексированной форме;  $[\text{A}^{k-}]$  – молярная концентрация аддента A с зарядом  $k^-$ ;  $[\text{MeA}_m^{mk+n}]$  – молярная концентрация комплексного соединения, имеющего суммарный заряд  $mk+n$ ;  $m$  – координационное число.

Константы устойчивости некоторых соединений с гумусовыми кислотами представлены в табл. 1. Для своих расчетов мы использовали константы по данным [36].

**Таблица 1.** Константы устойчивости (K) некоторых комплексных соединений с ГК и ФК

**Table 1.** Stability constants (K) of some complexes with humic and fulvic acids

Формы миграций Migration forms	lgK	Литературный источник Literature data
Соединения с фульвокислотами Compounds with fulvic acids		
$\text{CaFK}^0/\text{CaFA}^0$	3,64	[36]
$\text{NaFK}^-/\text{NaFA}^-$	3,64	[37]
$\text{Na}(\text{FK})_2^{3-}/(\text{Na}(\text{FA})_2)^{3-}$	4,37	[36]
$\text{MgFK}^0/\text{MgFA}^0$	7,60	[36]
$\text{MgFK}^0/\text{MgFA}^0$	3,77	[36]
$\text{MgFK}^0/\text{MgFA}^0$	3,81	[36]
$(\text{Mg}(\text{FK})_2)^{2-}/(\text{Mg}(\text{FA})_2)^{2-}$	6,69	[36]
$\text{KFK}^-/\text{KFA}^-$	4,09	[36]
$(\text{Fe}(\text{FK})_2)^{2-}/(\text{Fe}(\text{FA})_2)^{2-}$	21,27	[36]
$\text{FeFK}^0/\text{FeFA}^0$	17,71	[36]
$\text{FeFK}^0/\text{FeFA}^0$	4,67	[38]
$\text{LiFK}^-/\text{LiFA}^-$	4,95	[36]
$(\text{Li}(\text{FK})_2)^{3-}/(\text{Li}(\text{FA})_2)^{3-}$	8,69	[36]
$\text{BaFK}^0/\text{BaFA}^0$	3,64	[36]
Соединения с гуминовыми кислотами Compounds with humic acids		
$\text{MgFK}^0/\text{MgHA}^0$	3,22	[36]
$\text{MgFK}^0/\text{MgHA}^0$	3,26	[37]
$\text{MgFK}^0/\text{MgHA}^0$	3,67	[39]
$\text{CaFK}^0/\text{CaHA}^0$	3,56	[36]
$\text{CaFK}^0/\text{CaHA}^0$	3,83	[39]

# Объект исследования

Основным объектом наших исследований являются подземные воды пермских терригенно-угленосных отложений (кольчугинская свита) Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кузнецкого бассейна. Однако традиционно [40–42] мы рассматриваем их в целом с другими водами террито-

рии как для сравнения, так и с целью проследить общую эволюцию вод. Геологические и гидрогеологические условия территории, химический (включая микрокомпоненты и гуминовые вещества) и изотопный состав вод уже неоднократно приводились [40–43]. Кратко опишем их с учетом вновь отобранных в 2020 г. проб воды.

**Таблица 2.** Химический состав природных вод Нарыкско-Осташкинской площади, мг/л /\*мкг/л (пределы содержания и среднее значение)

**Table 2.** Chemical composition of the natural waters of the Naryksko-Ostashkinskaya area, mg/L/\*µg/L (concentration limits and average value)

Элемент Element	Поверхностные воды Surface water		Подземные воды/Ground water		
	Озера Lakes (4)**	Реки Rivers (15)	активного в/о*** top (29)	верхняя часть замедленного в/о middle (20)	нижняя часть замедленного в/о (угольные) bottom (coal) (27)
TDS, г/л/g/L	0,1–0,8 0,5	0,3–0,7 0,4	0,4–0,8 0,5	0,8–4,0 2,1	4,9–25,1 13,6
pH	6,7–9,4 8,0	7,6–8,9 8,2	7,0–8,9 8,0	7,1–9,9 8,3	7,2–9,0 8,1
Eh, мВ/mV	100–196 141	59–202 171	–176–211 –99	–125–(–56) –100	–200–(–20) –103
Состав вод Chemical type	HCO <sub>3</sub> –Ca		HCO <sub>3</sub> –Na		
HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	100–512 287	230–532 303	250–580 381	570–2160 1278	2873–15494 8555
CO <sub>3</sub> <sup>2–</sup>	≤3,0	3,6–24,0 8,3	≤3,0–18,0 2,8	≤3,0–980,9 156,2	≤3,0–1285,7 198,3
SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup>	2,0–145 64,1	3,9–51,5 14,0	0,2–16,9 6,7	2,1–69,5 22,0	0,2–48,2 5,3
Cl <sup>–</sup>	2,0–10,9 5,2	1,0–3,4 1,8	0,7–5,7 4,5	2,0–124,0 35,6	30–5494 961
PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup>	0,07–0,07 0,07	0,014–0,126 0,073	0,07–0,70 0,03	0,009–0,196 0,079	0,009–1,260 0,282
Ca <sup>2+</sup>	20–102 56	50–78 65	16–120 67	0,2–63,0 24,2	4,0–61,0 20,0
Mg <sup>2+</sup>	8,5–64,1 28,9	7,9–22,0 12,6	1,2–30,5 13,5	0,8–20,7 9,4	2,4–79,3 21,8
Na <sup>+</sup>	1,9–48,1 20,1	3–152 274	9–111 54	125–1357 562	1260–7230 3843
K <sup>+</sup>	0,9–5,4 2,7	0,4–2,4 1,3	0,3–2,9 1,1	0,6–10 3,6	6,0–224 37
Fe	0,05–5,29 1,81	0,09–1,7 0,7	0,05–24,5 4,69	0,29–23,2 8,3	0,1–122,1 12,8
Si	0,29–3,01 1,75	1,53–9,19 4,16	0,86–10,77 6,82	3,30–47,6 11,24	2,76–20,83 11,23
C <sub>орг</sub> /DOC	4,1–15,3 8,3	2,4–36,6 9,6	1,3–7,9 3,6	3,6–7,3 5,5	12,8–52,8 26,3
ГК/HA	0,61–1,51 1,11	0,34–1,54 0,86	0,1–2,01 0,56	0,16–8,16 2,79	0,17–1,14 0,69
ФК/FA	7,9–31,8 16,9	4,8–78,8 18,9	2,16–16,6 6,6	1,99–38,7 16,4	20,1–115,0 51,8
Al*	4,5–150,0 70,8	0,1–3,0 1,3	4,6–2400,0 410,9	20,0–3900,0 260,0	0,2–1000,0 84,3
Br	0,005–0,058 0,028	0,007–0,067 0,019	0,005–0,140 0,050	0,16–0,32 0,24	0,42–8,70 2,04
Li*	0,3–38,0 18,9	2,0–120,0 20,0	0,4–76,0 22,9	60,0–150,0 110,0	702,3–7000,0 2549,7
I*	9,0–36,0 24,0	1,4–230 5,9	0,3–53,0 19,3	56,0–69,0 63,0	35,0–460,0 172,0
Ba*	1,5–100,0 41,4	3,8–120,0 54,3	1,4–700,0 135,1	0,26–0,41 0,34	4671,1–19652,8 11446,4
Zr*	≤0,10–0,13 0,10	0,01–6,71 1,57	0,08–39,00 9,49	1,4–1,4 1,4	22,67–880,00 293,10
Ga*	0,4–4,9 2,6	0,2–8,6 2,4	0,02–46,0 7,84	15,0–22,0 19,0	0,05–1000 407,95

Примечание. \*\*(4) – количество проб, \*\*\*в/о – водообмен.

Note. \*\*(4) – number of samples, \*\*\*в/о – water exchange.

*Озерные воды и воды прудов-отстойников (4 пробы).* Это пресные (соленость или TDS 0,1–0,8 г/л), в основном щелочные (рН от 8,0 до 9,4), исключение составляет заболоченное озеро (рН 6,7), гидрокарбонатные кальциевые, в одном пруду – гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые воды (название дается от большего к меньшему). Концентрации  $C_{орг}$  варьируются от 4,1 до 15,3 мг/л. Гумусовые вещества представлены в основном ФК от 83,6 до 95,7 % (от 7,9 до 31,8 мг/л), ГК имеют подчиненное значение от 4,2 до 16,3 % (0,6–1,5 мг/л). Для озерных вод характерны достаточно низкие содержания микрокомпонентов.

*Речные воды (15 проб).* В пределах исследуемой площади отобраны пробы вод из рек Черновой Нарык (основная водная артерия), Казанчушка, Дарьина Речка, Березовая, Большая и Малая речка, Осиновка, Кедровка, Бугровка, Кыргай, Талда и безымянный ручей (рис. 1). Воды пресные (соленость 0,3–0,7 г/л) слабощелочные и щелочные (рН от 7,6 до 8,9) гидрокарбонатные кальциевые. Достаточно высокие содержания  $C_{орг}$  – от 2,4 до 36,6 мг/л. Отношение фульвокислот к гуминовым кислотам такое же, как и для озерных вод. При этом содержание ФК меняется в широком интервале от 4,8 до 78,8 мг/л, а ГК в узком – от 0,3 до 1,5 мг/л. Микрокомпонентный состав самый бедный из представленных природных вод на площади.

*Подземные воды зоны активного водообмена* распространены в верхней части разреза, сложенной рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями. Это пресные (соленость от 0,4 до 0,8 г/л) воды, которые распространены до глубины ориентировочно 150–200 м. По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциевые, в основном нейтральные, реже слабощелочные и щелочные (рН от 7,0 до 8,9). Показатели РОВ занижены по сравнению с поверхностными водами:  $C_{орг}$  от 1,3 до 7,9 мг/л. Несмотря на то, что концентрации ФК варьируют в узком диапазоне от 2,2 до 16,6 мг/л, в процентном соотношении от общего содержания гумусовых веществ разброс достаточно широкий – от 68,8 до 100 %. Поэтому превалирование ФК над ГК не всегда подавляющее, хотя в целом, конечно, значимое. Содержания ГК максимально достигают значений до 2,0 мг/л. Повсеместно содержания микрокомпонентов больше, чем для поверхностных вод территории и для подземных вод палеозойских отложений верхней динамической зоны региона [41].

*Подземные воды зоны замедленного водообмена* распространены на данной площади в песчаных средне-верхнепермских отложениях, частично в эффузивно-осадочных отложениях триаса. Верхняя граница их распространения находится на глубине 100–200 м.

*В верхней части зоны (с интенсивно трещиноватыми породами)* распространены воды уже с более высокой минерализацией (от 0,8 до 4,0 г/л) и высоким показателем рН (от 7,1 до 9,9), меняется и их состав: воды становятся гидрокарбонатными натриевыми. Залегают они на глубинах 150–400 м. Концентрации большинства микроэлементов и показателя  $C_{орг}$  немного больше, чем в вышележающих водах, но особых аномалий не отмечается. Однако содержание

ГФК в 2,5–5 раз превышено (от 2,1 до 41,3 мг/л). При этом отношение ФК/ГК более однородное – от 0,7 до 0,95.

*В нижней части зоны замедленного водообмена (зона затухающей трещиноватости),* на глубинах начиная с 400–500 и до 1200 м, а возможно, и ниже, развиты солоноватые и даже соленые (до 25 г/л и выше) содовые воды. Эти воды приурочены уже непосредственно к интервалу распространения угольных отложений. Столь высокая минерализация для содовых вод формируется за счет продолжающегося увеличения содержания  $\text{HCO}_3^-$  и Na. В составе водорастворенного газа превалирует метан (70–99 %). По сравнению с вышележающими данными воды обогащены органическими веществами:  $C_{орг}$  изменяется от 12,8 до 52,8 мг/л. Отношение ФК к ГК стабильное, доля ФК составляет от 96,9 до 99,5 % (от 20,1 до 115,0 мг/л). Концентрации гуминовых кислот значительно меньше, от 0,2 до 1,1 мг/л. Для данных вод выявлен широкий спектр микрокомпонентов в достаточно высоких концентрациях.

Более детальное изучение РОВ в водах угленосных отложений показано в работе [41], какие-либо закономерности изменения их содержания от солёности вод, химического состава, рН и глубины не были четко выявлены, что связано со сложными процессами преобразования органического вещества. При этом влияние угля в зоне замедленного водообмена сказывается не только на концентрации в водах РОВ, но и на увеличении общей минерализации вод по схеме  $\text{C}_{\text{уголь}} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{TDS}$  (минерализация). Это является интересным парадоксом, когда содовые воды достигают минерализации 25 г/л и выше, что не характерно для них [44]. Далее закономерно встал вопрос, как РОВ влияет на формы миграций основных ионов и в целом насколько значимо это влияние. Ниже попытаемся это разобрать.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В начале были проведены расчеты всех возможных форм нахождения основных катионов и части микрокомпонентов, чтобы оценить влияние каждого лиганда на миграцию в водах, а следовательно, и на формирование химического состава вод, в том числе чтобы посмотреть какую долю занимают при этом ГФК. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 3. В ней показаны только соединения в количествах более 1 % от валового содержания каждого компонента.

Согласно расчетам, основные катионы, такие как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , мигрируют в простой ионной форме. Меньше всех образуют соединения натрия и калия, больше всех – железо.

Наибольший вклад в комплексообразование с кальцием и магнием вносят карбонатные и гидрокарбонатные комплексы ( $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $(\text{MgHCO}_3)^+$ ,  $(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^0$ ). При этом в направлении поверхностные воды – подземные воды активного водообмена – подземные воды замедленного водообмена они увеличиваются в количестве форм и их со-

держаниях. Больше всего их в водах угольных отложений (в сумме в среднем до 50 %). Это связано с высокими концентрациями в водах гидрокарбонат-иона (до 15,5 г/л). В поверхностных водах имеются также

сульфатные формы ( $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ). Но большая часть  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , как уже было сказано выше, находится в виде незакомплексованных ионов (от 26,9 до 96,4 %).

**Таблица 3.** Результаты расчетов форм миграций основных катионов и некоторых микроэлементов природных вод Нарыкско-Осташкинской площади (пределы содержания и среднее значение), % от валовых растворенных форм элемента

**Table 3.** Results of calculations of migration forms of basic cations and some trace elements of natural waters of the Naryksko-Ostashkinskaya area (limits of contents and average value), % of the gross dissolved forms of the element

Элемент Elements	Формы миграций Migration forms (>1 %)	Поверхностные воды/Surface water		Подземные воды/Ground water		
		Озера Lakes (4)	Реки Rivers (15)	активного в/о top (29)	верхняя часть замедленного в/о middle (20)	нижняя часть замедленного в/о (угольные) bottom (coal) (27)
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	76,7–87,6 82,2	74,1–95,7 91,3	78,8–95,2 90,3	26,9–92,6 68,5	28,2–96,4 51,6
	$\text{CaCO}_3^0$	2,9–20,8 11,9	0,85–19,7 4,4	0,3–17,0 4,9	0,6–37,3 13,2	0,5–27,0 10,7
	$\text{CaSO}_4^0$	0,4–4,5 2,5	0,2–1,9 0,6	–	–	–
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$	1,1–4,2 2,7	2,7–5,3 3,2	2,5–5,6 4,0	0,6–14,1 8,2	0,6–20,6 15,1
	$\text{CaOH}^+$	–	–	<0,1–2,00 0,12	–	–
	$\text{Ca}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	–	–	–	<0,1–38,8 7,4	0,1–43,3 7,4
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$	–	–	–	<0,1–6,2 2,3	<0,1–26,9 15,0
$\text{Na}^+$	$\text{Na}^+$	98,6–99,1 98,9	97,9–99,2 98,9	98,7–99,2 99,0	94,8–98,8 96,5	83,0–95,0 89,2
	$\text{NaHCO}_3^0$	–	–	–	0,6–4,7 2,5	1,1–15,9 9,3
	$\text{Na}(\text{CO}_3)^-$	–	–	–	–	0,1–3,9 1,0
	$\text{NaCl}^0$	–	–	–	–	<0,1–5,8 0,3
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	86,7–88,0 87,3	83,3–96,2 93,5	87,1–95,4 92,4	47,2–93,3 76,5	46,9–77,4 60,0
	$\text{MgCO}_3^0$	1,4–10,8 6,1	0,4–10,2 2,1	0,1–8,7 2,4	0,3–28,9 8,7	0,7–21,7 6,5
	$\text{MgSO}_4^0$	0,6–6,0 3,3	0,3–2,6 0,9	–	–	–
	$(\text{MgHCO}_3)^+$	1,2–4,2 2,7	2,7–5,3 3,2	2,6–5,5 4,0	11,0–14,6 8,6	2,1–26,7 18,2
	$(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$	–	–	–	0–23,9 4,4	0,1–26,5 3,7
	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^0$	–	–	–	–	0,1–21,9 10,5
$\text{K}^+$	$\text{K}^+$	98,3–99,3 98,9	98,5–99,3 99,0	98,7–99,3 99,1	94,9–98,7 96,8	85,1–97,8 89,9
	$\text{KHCO}_3^0$	–	–	–	0,7–4,9 2,5	1,0–14,5 9,4
$\text{Fe}^{2+,3+}$	$(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$	35,9–93,1 64,5	0,1–81,7 36,2	<0,1–77,7 14,9	<0,1–98,4 26,1	<0,1–96,0 26,8
	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	6,9–62,3 34,6	<0,1–77,9 43,3	<0,1–80,2 36,5	<0,1–79,1 8,9	<0,1–71,2 22,5
	$\text{Fe}^{2+}$	–	<0,1–72,2 12,9	<0,1–77,8 20,5	<0,1–87,1 32,7	<0,1–98,3 26,8
	$\text{FeCO}_3^0$	–	<0,1–41,0 5,1	<0,1–61,9 15,5	<0,1–57,9 25,5	<0,1–74,9 15,1
	$(\text{FeHCO}_3)^+$	–	<0,1–3,1 0,5	<0,1–4,3 0,9	<0,1–10,9 4,4	<0,1–12,4 3,8
	$\text{FeFK}^0$	–	–	<0,1–67,9 2,3	–	–
	$\text{Fe}(\text{FK}_2)^{2-}$	–	–	–	–	<0,1–45,2 2,8
	$(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$	–	–	<0,1–20,1 3,4	–	<0,1–3,9 0,7
	$\text{FeOH}^+$	–	–	1,1–7,4 1,6	–	–
	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2^0$	–	–	–	<0,1–13,2 4,2	<0,1–30,4 11,2

Li <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	<u>87,1–87,9</u> 87,5	<u>37,4–97,4</u> 72,4	<u>20,0–93,6</u> 72,7	<u>85,9–94,6</u> 90,2	<u>97,9–99,6</u> 99,2
	Li <sup>+</sup>	<u>11,5–12,7</u> 12,1	<u>2,5–59,8</u> 26,5	<u>6,2–76,8</u> 26,2	<u>5,0–13,3</u> 9,1	–
Br <sup>5+,7+</sup>	(BrO <sub>4</sub> ) <sup>–</sup>	<u>88,9–100,0</u> 97,2	<u>&lt;0,1–100,0</u> 57,1	<u>&lt;0,1–100,0</u> 37,2	100,0	100,0
	(BrO <sub>3</sub> ) <sup>–</sup>	<u>&lt;0,1–11,1</u> 2,8	<u>&lt;0,1–100,0</u> 42,9	<u>&lt;0,1–100,0</u> 61,2	–	–
Ba <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	<u>81,1–89,9</u> 85,5	<u>79,4–90,4</u> 87,5	<u>82,0–87,9</u> 85,4	<u>74,7–78,9</u> 76,8	<u>26,1–50,8</u> 32,8
	(BaHCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	<u>4,2–12,7</u> 8,5	<u>8,3–15,8</u> 10,1	<u>9,7–16,1</u> 12,5	<u>18,5–21,2</u> 19,8	<u>32,7–35,7</u> 34,4
	BaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	<u>0,6–5,1</u> 2,8	<u>0,2–4,4</u> 1,0	–	–	–
	BaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	<u>0,5–4,3</u> 2,4	–	–	–	–
	(Ba(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sup>2–</sup>	–	–	–	<u>2,1–3,0</u> 2,5	<u>14,1–38,0</u> 29,4
	(Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	–	–	<u>&lt;0,1–4,9</u> 1,2
Al <sup>3+</sup>	(AlO(OH)) <sub>2</sub> <sup>–</sup>	<u>49,4–50,0</u> 49,7	<u>48,5–49,9</u> 49,5	<u>4,4–49,9</u> 43,7	<u>1,4–50,0</u> 41,2	<u>1,1–50,0</u> 37,4
	(AlO <sub>2</sub> ) <sup>–</sup>	<u>45,9–46,4</u> 46,1	<u>45,0–46,3</u> 45,9	<u>4,1–46,3</u> 40,5	<u>1,3–46,4</u> 38,3	<u>1,1–47,3</u> 34,9
	(Al(OH)) <sub>4</sub> <sup>–</sup>	<u>3,6–3,7</u> 3,6	<u>3,5–3,6</u> 3,6	<u>3,1–40,5</u> 43,7	<u>0,1–3,6</u> 3,0	<u>0,1–3,6</u> 2,7
	Al(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	–	–	<u>&lt;0,1–90,1</u> 16,0	<u>&lt;0,1–96,9</u> 22,0	<u>&lt;0,1–97,6</u> 27,7
	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	–	–	<u>0,1–3,9</u> 1,6	<u>&lt;0,1–4,5</u> 1,0	–
Si <sup>4+</sup>	(HSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>3–</sup>	100,0				
Ga <sup>3+</sup>	(GaO <sub>2</sub> ) <sup>–</sup>	100,0				
I <sup>7+</sup>	(IO <sub>4</sub> ) <sup>–</sup>	100,0				
Zr <sup>2+,4+</sup>	(HZrO <sub>3</sub> ) <sup>–</sup>	Низкие концентрации Low concentrations Zr	<u>50,7–51,1</u> 50,9	<u>45,7–51,1</u> 48,8	Низкие концентрации Low concentrations Zr	<u>50,0–51,6</u> 51,1
	(Zr(OH <sub>5</sub> ) <sup>–</sup>		<u>47,7–48,1</u> 47,8	<u>0,4–5,9</u> 2,7		<u>46,9–48,0</u> 47,6
	ZrO <sub>2</sub> <sup>0</sup>		–	<u>0,4–5,4</u> 2,5		–
	Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>		–	<u>0,4–5,4</u> 2,5		–

Натрий и калий практически не образуют комплексных соединений, лишь в подземных водах замедленного водообмена появляются их карбонатные формы (NaHCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, (NaCO<sub>3</sub>)<sup>–</sup>, KHCO<sub>3</sub><sup>0</sup>) в среднем в значениях до 10 %. Из-за высоких концентраций хлора в водах угольных отложений иногда может образовываться NaCl<sup>0</sup>.

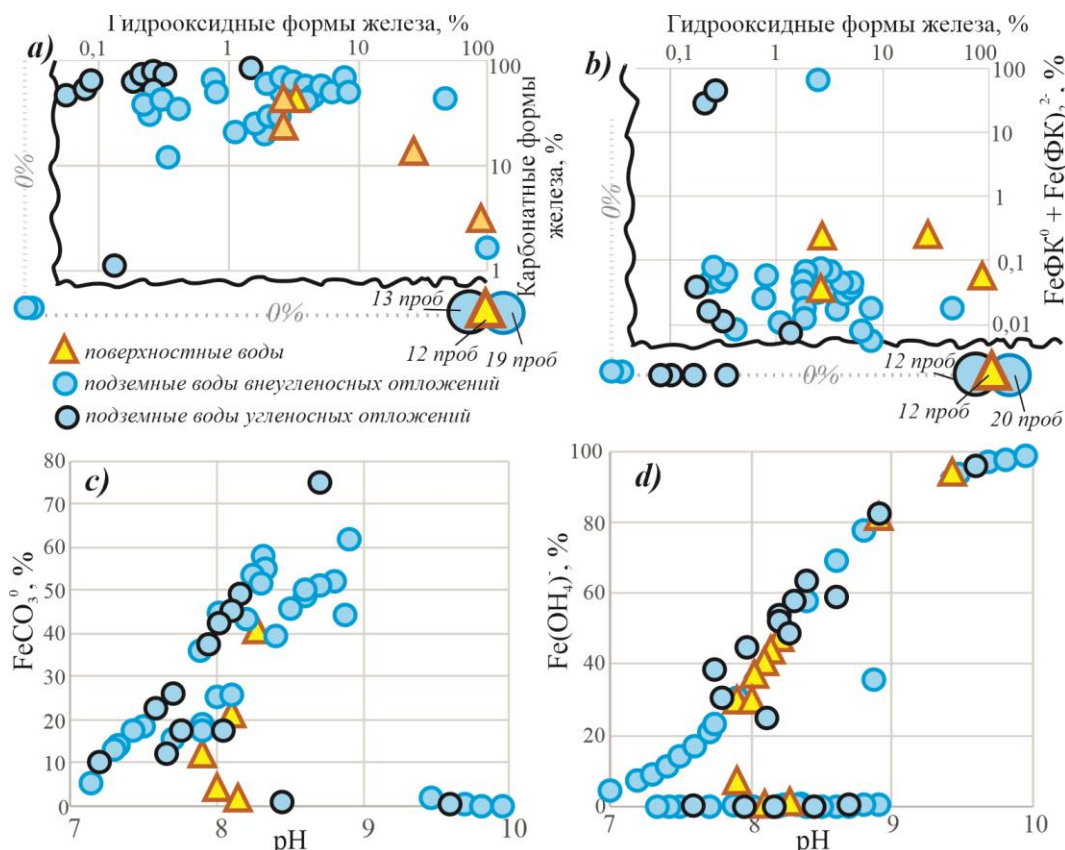
Самая интересная ситуация с ионом железа. Оно (двух- и трехвалентное) образует широкий спектр различных форм: гидроксидные соединения ((Fe(OH))<sub>4</sub><sup>–</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>, (Fe(OH))<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeOH<sup>+</sup>), карбонатные и гидрокарбонатные формы (FeCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, (FeHCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>0</sup>), органоминеральные с фульвокислотами (FeФК<sup>0</sup>, Fe(ФК)<sub>2</sub><sup>2–</sup>). Эти формы нестабильны и постоянно меняются.

В целом можно отметить большую предрасположенность поверхностных вод образовывать гидроксидные формы железа (в основном трехвалентного), а подземных – карбонатные (двухвалентного) (рис. 1, а). Однако в подземных водах, особенно угленосных отложений, ситуация очень противоречивая: резко меняются гидрооксиды (от 0 до 100 %) и карбонаты (от 0 до 83 %).

Как видно из табл. 3, железо – единственный компонент (из изученных нами), который образует с фульвокислотами соединения в значимых количествах (более 1 %), правда только в подземных водах активного водообмена (FeФК<sup>0</sup> до 67,9 %, в среднем

2,3 %, при встречаемости менее 50 %) и нижней части замедленного водообмена, т. е. в интервале распространения угленосных отложений (Fe(ФК)<sub>2</sub><sup>2–</sup> до 45,2 %, в среднем 2,8 %, при встречаемости менее 8 %). Более детальное изучение вод, для которых характерна большая связываемость с ФК (28–68 %), показало, что pH таких вод в пределах 7,7–8,1 и Eh – 153–(–100) мВ, концентрации железа составляют от 0,5 до 11,0 мг/л, а ФК – от 8 до 52 мг/л. Таким образом, необходимо сочетание сразу нескольких параметров: слабощелочная и глеевая среда с относительно высокими содержаниями железа и фульвокислот одновременно.

Считается, что комплексные соединения с органическими веществами способны противостоять гидролизу железа [45]. Однако при высоких значениях pH (в данном случае >8) концентрация иона OH<sup>–</sup> высокая и вытесняет анионы фульвокислот из координационной сферы комплексных соединений [7]. Таким образом, связь должна быть обратно пропорциональная, однако, судя по рисунку 1, b, это не так очевидно. Уверенно можно сказать, что в водах с высоким содержанием фульвосоединений железа практически отсутствуют его гидроксиды и наоборот: или все эти комплексы присутствуют в минимальных концентрациях, или отсутствуют вовсе (рис. 1, b).



**Рис. 1.** Некоторые зависимости форм миграции железа: гидроксидные формы от карбонатных (а) и фульвосоединений (б);  $\text{FeCO}_3^0$  (с) и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (д) от показателя pH

**Fig. 1.** Some dependences of the form of iron migration: hydroxide forms on carbonate (a) and fulvic compounds (b);  $\text{FeCO}_3^0$  (c) and  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (d) on pH

При отдельном рассмотрении влияния pH, Eh и концентраций железа на формы миграции трудно что-то сказать. Видимо, все факторы действуют комплексно. Концентрация формы  $\text{FeCO}_3^0$  четко возрастает с увеличением pH до 8,5–8,7, а затем резко падает до нуля (рис. 1, с), с pH более 9 превалирует  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (от 93 до 98 %) (рис. 1, д).

Анализ миграции микрокомпонентов также позволяет выделить некоторые их особенности. Литий мигрирует в основном в карбонатной форме во всех типах вод, барий – в незакомплексанном виде, а бром, алюминий, кремний, галлий, йод, цирконий – в оксидных и гидроксидных формах (табл. 3). Эти элементы в высоких концентрациях присутствуют в водах угленосных отложений (табл. 2). Но каких-либо закономерностей их миграции, в отличие от других природных вод, не отмечается. Как и то, что комплексные соединения с ГФК в значимых концентрациях для них не характерны.

Таким образом, кроме железа, остальные катионы и микроэлементы активно не образуют органоминеральные соединения. Основная причина этого кроется (кроме возможных особенностей геохимической среды) в том, что, несмотря на достаточно высокие концентрации в водах ГФК, этого недостаточно для связывания макрокомпонентов, содержания которых на 1–2, а в случае минерализованных содовых вод угленосных отложений и на 3, порядка выше.

Чтобы более детально рассмотреть миграцию ГФК, отдельно приведем формы только с ними и относительно уже концентраций самих ГФК (табл. 4), т. е. разберем сколько в % расходуется имеющихся в водах ГФК и на какие соединения.

Фульвокислоты, как уже говорилось, имеют большую способность к комплексообразованию по сравнению с гуминовыми кислотами. Как показали расчеты, они образуют 10 соединений: 7 из них представлены в табл. 4, а 3 (это  $(\text{Na}(\text{ФК})_2)^{3-}$ ,  $(\text{Mg}(\text{ФК})_2)^{2-}$ ,  $(\text{Fe}(\text{ФК})_2)^{2-}$ ) появляются в значениях  $<0,1$  % и поэтому здесь не приведены.

В виде собственно  $(\text{ФК})^{2-}$  фульвокислоты мигрируют незначительно, самые максимальные значения, которые характерны для поверхностных вод, – до 18,6 %, в среднем 8,7 % (рис. 2, а). В подземных водах доля свободных ФК уменьшается, и в водах угленосных отложений они практически полностью расходуются на комплексообразование.

Комплексное соединение в виде  $\text{NaФК}^-$  превалирует среди других соединений ФК во всех природных водах территории, даже в поверхностных (28,1–81,4 %), где натрий не является основным катионом (рис. 2, а). Чем более содовый состав вод, тем интенсивнее ФК соединяется с Na, достигая в минерализованных содовых водах почти 100 % (в среднем составляя 99,4 %). Однако в пересчете на валовое содержание натрия с фульвокислотами максимально



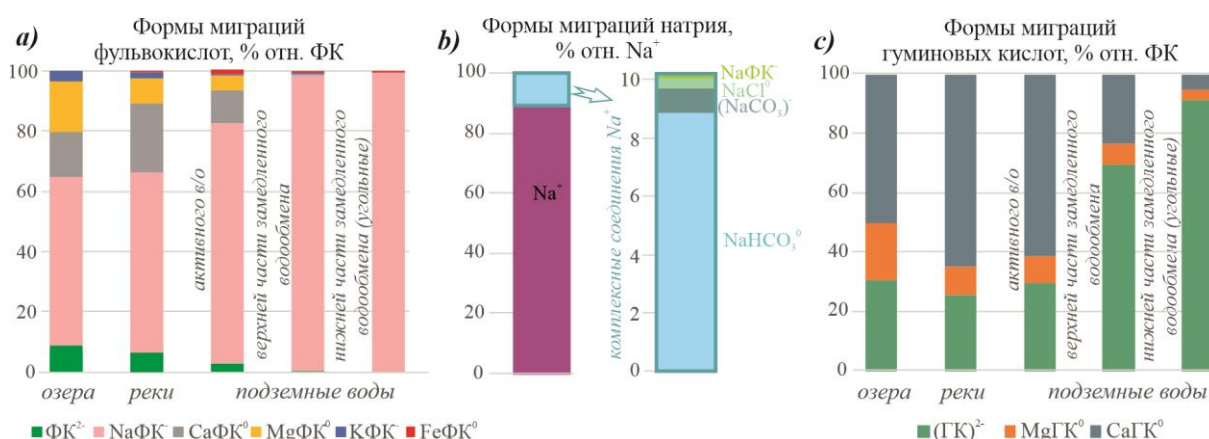
связывается: в поверхностных водах до 1,4 % Na, в пресных подземных водах до 0,4 % Na, в содовых подземных водах и того меньше – до 0,2 % Na (рис. 2, b). Таким образом, несмотря на то, что фульвокислоты

практически полностью тратятся на комплексообразование (в водах угленосных отложений только с  $\text{NaFК}^-$ ), на концентрацию самого натрия в водах это практически не влияет.

**Таблица 4.** Результаты расчетов форм миграций гумусовых кислот в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (пределы содержаний и среднее значение)

**Table 4.** Results of calculations of the forms of migration of humic acids in the natural waters of the Naryksko-Ostashkinskaya area (limits of contents and average value)

Формы миграций Migration forms	Поверхностные воды/Surface water		Подземные воды/Ground water		
	Озера Lakes (4)	Реки Rivers (15)	активного в/о top (29)	верхняя часть замедленного в/о middle (20)	нижняя часть замедленного в/о (угольные) bottom (coal) (15)
Соединения с фульвокислотами, % от ФК Migration forms with fulvic acids, % of FA					
$\text{NaFК}^-/\text{NaFA}^-$	28,1–81,4 55,9	26,4–94,9 59,7	47,3–96,8 79,5	93,3–99,7 98,3	97,4–99,8 99,4
$\text{MgFК}^0/\text{MgFA}^0$	6,5–23,7 16,9	1,3–15,1 8,8	0,2–13,8 5,0	<0,1–1,3 0,3	<0,1
$\text{CaFК}^0/\text{CaFA}^0$	7,7–25,2 14,9	2,1–42,5 22,7	0,8–33,8 10,9	<0,1–3,0 0,4	<0,1
$(\text{FК})^{2-}/(\text{FA})^{2-}$	2,6–18,6 8,7	1,0–12,9 6,8	1,2–8,1 3,2	0,2–1,2 0,5	0,1–0,2 0,1
$\text{KFК}^-/\text{KFA}^-$	1,6–4,2 3,4	0,4–2,9 1,7	0,1–1,9 0,7	<0,1–0,7 0,2	<0,1–2,2 0,4
$\text{FeFК}^0/\text{FeFA}^0$	–	<0,1–2,5 0,7	0,1–4,9 1,3	<0,1–3,0 0,5	<0,1
$\text{LiFК}^-/\text{LiFA}^-$	0,05–0,14 0,09	0,02–0,17 0,10	0,01–0,55 0,14	0,02–0,05 0,04	<0,01–0,01 <0,01
$\text{BaFК}^0/\text{BaFA}^0$	0,001–0,002 0,002	0,001–0,009 0,005	<0,001–0,024 0,006	0,001–0,003 0,002	<0,001–0,006 0,001
Соединения с гуминовыми кислотами, % от ГК Migration forms with humic acids, % of HA					
$(\text{ГК})^{2-}/(\text{HA})^{2-}$	19,8–40,4 30,7	22,5–35,6 25,5	18,2–62,2 29,8	29,3–97,9 69,8	72,5–97,8 91,3
$\text{MgГК}^0/\text{MgHA}^0$	14,4–25,8 19,2	6,5–15,6 9,6	1,8–17,7 9,0	0,9–16,0 6,9	0,5–9,6 3,4
$\text{CaГК}^0/\text{CaHA}^0$	41,5–59,0 50,0	49,6–70,8 64,9	35,5–72,5 61,2	0,3–62,0 23,3	1,2–18,9 5,2



**Рис. 2.** Особенности миграции гумусовых кислот в различных объектах природных вод территории. Основные формы миграций: а) фульвокислот; б)  $\text{Na}^+$  и доля  $\text{NaFК}^0$  относительно концентраций натрия; в) гуминовых кислот

**Fig. 2.** Features of migration of humic acids in various objects of natural waters of the territory. The main forms of migration of: а) fulvic acids; б)  $\text{Na}^+$  and the proportion of  $\text{NaFA}^0$  relative to sodium concentrations; в) humic acids

В поверхностных и пресных подземных водах активного водообмена среди основных форм миграции ФК можно выделить также  $\text{MgFК}^0$  и  $\text{CaFК}^0$  примерно в равных долях. Также на одном уровне с ними мигрируют  $\text{KFК}^-$  и  $\text{FeFК}^0$ , но не превышают 5 % от

ФК. Интересно обстоит дело с железом, которое, как было сказано выше, достаточно хорошо связывается с фульвокислотами, однако доля связывания ФК с Fe меньше. Ситуация как с  $\text{NaFК}^-$ , только наоборот, концентрации ФК в 2–10 раз выше, чем железа.



Из введенных нами в программный комплекс микрокомпонентов соединения с фульвокислотами образуют лишь Li и Ba, в значениях невысоких – <0,1 %. Однако в пересчете на концентрацию лития и только для речных вод получается, что LiФК<sup>-</sup> захватывает до 1,3 % Li (правда в среднем всего 0,5 %). В остальных водах намного меньше. Стоит оговориться, что в работе рассмотрен не весь спектр микрокомпонентов, поэтому все возможные результаты неизвестны.

Гуминовые кислоты образуют только два значимых соединения (CaГК<sup>0</sup> и MgГК<sup>0</sup>) и охотно мигрируют в свободной форме (рис. 2, с). В поверхностных и пресных подземных водах активного водообмена преимущество остается за CaГК<sup>0</sup>. По литературным источникам считается, что Ca имеет особое родство с ГК по сравнению с Mg [6, 46, 47]. Однако здесь это не очевидно, просто содержание кальция в водах выше, чем магния. В любом случае в среднем только 0,01 % Mg и 0,03 % Ca связывается с ГК. В содовых водах замедленного водообмена доли CaГК<sup>0</sup> и MgГК<sup>0</sup> резко падают, а с Na гуминовые кислоты комплексные соединения не образуют, предпочитая мигрировать в водах угленосных отложений практически в чистом виде (72,5–97,8 %). Таким образом, на формирование вод ГК оказывают малое влияние, незначительно связывая лишь магний и кальций.

#### Заключение

Расчеты форм миграций основных ионов, части микрокомпонентов и гумусовых кислот в природных водах (речных, озерных, подземных активного и замедленного водообмена) одной из угленосных площадей Кузнецкого бассейна (Нарыкско-Осташкинской) показали следующие результаты.

1. Главные катионы Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> в основном мигрируют в простой ионной форме. Однако высокие концентрации гидрокарбонат-иона в подземных водах замедленного водообмена обеспечили значительную долю формирования карбонатных и гидрокарбонатных форм Ca<sup>2+</sup> (в среднем до 50 % от валового содержания), Mg<sup>2+</sup> (до 40 %), Fe<sup>2+</sup> (до 30 %), а также Li<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, и даже K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> (до 10 %), для которых крайне нехарактерно образование соединений. Гидрооксидные и оксидные формы встречаются во всех типах вод для Fe, Br, Al, Si, Ga, I, Zr.
2. Несмотря на высокие концентрации в водах гумусовых кислот, только железо образует органические комплексы с фульвокислотами в значимых количествах (более 1 %), и только в подземных водах, в том числе в интервале распространения угленосных отложений. Для наибольшей связываемости необходимы, по всей видимости: слабощелочная глеевая среда с высокими со-

держаниями железа и фульвокислот одновременно. В более щелочной (pH>8) и окислительной среде ион OH<sup>-</sup> вытесняет анионы фульвокислот из комплексных соединений.

3. Основная причина, почему главные ионы не образуют в больших количествах органоминеральные соединения, – недостаточное количество ГФК для их связывания. Их концентрации на порядок, а то и на несколько порядков, меньше, чем содержание катионов.
4. Тем не менее сами гумусовые кислоты относительно своего содержания в водах хорошо связываются в комплексные соединения, прежде всего это характерно для фульвокислот. В свободной ионной форме они могут незначительно мигрировать только в поверхностных водах. В подземных водах они полностью расходуются на комплексные соединения, отдавая предпочтение натрию, даже в кальциевых водах. Гуминовые кислоты, наоборот, лучше образуют комплексы в поверхностных и пресных подземных водах, а в содовых подземных водах предпочитают оставаться в свободной форме. Причина этого в отсутствии Mg и Ca, только с ними они связываются в соединения.
5. Таким образом, непосредственно в водах угленосных отложений, несмотря на самые высокие концентрации РОВ, на первое место выходят карбонатные и гидрокарбонатные формы миграции. Основная роль органики в формировании состава изученных вод заключается в образовании высоких концентраций того же гидрокарбонат-иона и небольшом подкислении среды. Распространение комплексных соединений основных ионов с ГФК в значимых концентрациях не характерно, в том числе и для микрокомпонентов. Последние в высоких концентрациях присутствуют в водах угленосных отложений, но каких-либо особенностей их миграции, в отличие от других природных вод, для них не отмечено. Фульвокислоты почти полностью тратятся на соединения с Na, но на концентрации самого натрия это мало отражается.
6. В конце можно отметить, что это только расчетные исследования, которые необходимо подтверждать натурными наблюдениями, что мы и планируем сделать далее.

*Проведение термодинамического моделирования численных форм миграции элементов в водах выполнено при финансовой поддержке проекта фундаментальных научных исследований РАН № 0266-2022-0016, полевые и аналитические работы по химическому составу вод – при поддержке РФФИ проекта № 20-05-00127, аналитические работы по исследованию гумусовых кислот – при поддержке РНФ проекта № 20-77-10084.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A physicochemical model of metal-humate interactions / N.D. Bryan, D.M. Jones, M. Appleton, F.R. Livens, M.N. Jones, P. Warwick, S. King, A. Hall // The Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 2. – P. 1291–1300.
2. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кошечева, И.В. Кубракова, Н.Н. Баранова // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988. – С. 112–146.
3. Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to Ceriodaphnia Dubia / H. Ma, S.D. Kim, D.K. Cha,

- H.E. Allen // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1999. – V. 18. – № 5. – P. 828–837.
4. H Xue., Sigg L. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters // *Aquatic Geochemistry*. – 1999. – V. 5. – P. 313–335.
5. Lu X.Q., Hanna J.V., Johnson W.D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study // *Apply Geochemistry*. – 2000. – 15:1019–1033. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00103-1.
6. Гаськова О.Л., Склярова О.А. Влияние природных органических кислот на отношение Mg/Ca в донных осадках высокоминерализованных озер // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 829–840.
7. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Изд-во «ЦентрЛитНефтеГаз», 2012. – 672 с.
8. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. – М.: Изд-во «Наука», 1996. – 256 с.
9. Mantoura R.F., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. – 1978. – V. 6. – P. 387–408.
10. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах / Г.М. Варшал, И.С. Инцирвели, И.С. Сироткина, И.В. Колосов, И.Я. Кошечева // *Геохимия*. – 1975. – № 10. – С. 1581–1585.
11. The promoted dissolution of copper oxide nanoparticles by dissolved humic acid: copper complexation over particle dispersion / S. Liu, Y. Liu, B. Pan, Y. He, B. Li, D. Zhou, Y. Xiao, H. Qiu, M. Vijver, W. Peijnenburg // *Chemosphere*. – 2020. – V. 245. – Article number 125612.
12. Махарадзе Г.А. Формы миграции меди и гумусовых кислот в поверхностных водах: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1984. – 161 с.
13. Лапин И.А., Красюков В.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // *Водные ресурсы*. – 1986. – № 1. – С. 134–145.
14. Insight into efficient complexation mechanism of Cd (II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by two dimensional correlation analyses / P. Wen, J. Tang, X. Cai, X. Liu, Z. Yu, J. Lu, S. Zhou // *Spectroscopy and spectral analysis*. – 2020. – V. 40 (5). – P. 1534–1540.
15. Thermodynamic study of the complexation of humic acid by calorimetry / S. Kimuro, A. Kirishima, Y. Kitatsuji, K. Miyakawa, D. Akiyama, N. Sato // *Journal of chemical thermodynamics*. – 2019. – V. 132. – P. 352–362.
16. Lenhart J.J., S Cabaniss E., MacCarthy P. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids // *Radiochimica Acta*. – 2000. – V. 88. – P. 345–353.
17. Steinberg S., Hodge V. Lead complexation by humic acids and their analogs: a voltammetric study // *Environments*. – 2020. – V. 7 (11). – Article number 94.
18. Elkins K.M., Nelson D.J. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2001. – V. 87. – P. 81–96.
19. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters and implications for trace metal speciation / E. Tipping, C. Rey-Castro, S.E. Bryan, J. Hamilton-Taylor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66. – № 18. – P. 3211–3224.
20. Humic acids as barriers in actinide migration in the environment / S.N. Kalmykov, A.P. Novikov, A.B. Khasanova, N.S. Scherbina, Yu.A. Sapozhnikov // *Proceedings of the NATO advanced research workshop use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*. – Zvenigorod: Springer, Dordrecht, 2002. – P. 175–184. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8\_8.
21. Linnik P.N., Vasilchuk T.A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // *Proceedings of the NATO advanced research workshop use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice*. – Zvenigorod: Springer, Dordrecht, 2002. – P. 135–154. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8\_6.
22. Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д., Левинский В.В. О взаимодействии хрома(III) с гумусовыми веществами почв, вод, донных осадков // *Геохимия*. – 2007. – № 2. – С. 208–215.
23. Thermodynamic study of the complexation of humic acid by calorimetry / S. Kimuro, A. Kirishima, Y. Kitatsuji, K. Miyakawa, D. Akiyama, N. Sato // *Journal of chemical thermodynamics*. – 2019. – V. 132. – P. 352–362.
24. Дину М.И., Шкинев В.М. Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам // *Геохимия*. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 165–177.
25. Mechanism and multi-step kinetic modelling of Cr(VI) adsorption, reduction and complexation by humic acid, humin and kerogen from different sources / S. Barnie, J. Zhang, P. Obeng, A. Duncan, C. Adenutsi, L. Xu, H. Chen // *Environmental science and pollution research*. – 2021. – № 28 (29). – P. 38985–39000. DOI: 10.1007/s11356-021-13519-z.
26. Abualhaja M.M., Whitby H., Van Den Berg C.M.G. Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters // *Marine Chemistry*. – 2015. – V. 172. – P. 46–56.
27. Левшина С.И., Матюшкина Л.А. Особенности распределения растворенных форм металлов и металло-гумусовых комплексов в водах Зейского водохранилища // *Водные ресурсы*. – 2021. – Т. 48. – № 6. – С. 685–695.
28. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions / Y. Yamamoto, F. Kita, N. Isono, S. Imai // *The Japan Society for Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 66. – № 12. – P. 875–883.
29. Insight into complexation of Cu(II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two dimensional correlation analyses / J. Tang, L. Zhuang, Z. Yu, X. Liu, Y. Wang, P. Wen, S. Zhou // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 656. – P. 29–38.
30. Deng Y., Zhang Q. Arsenate removal from underground water by polystyrene-confined hydrated ferric oxide (HFO) nanoparticles effect of humic acid // *Environmental science and pollution research*. – 2020. – Т. 2. – V. 7. – P. 6861–6871.
31. Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific / Y. Yamashita, J. Nishioka, H. Obata, H. Ogawa // *Scientific Reports* 10:4505. – 2020. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61375-7> (дата обращения 15.11.2021).
32. Cherkasova E., Konyshev A., Soldatova E. Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances // *Aquatic Geochemistry*. – 2021. – V. 27. – № 2. – P. 141–158.
33. Влияние Горловского угольного месторождения (Новосибирская область) на состояние приземного слоя атмосферы / А.Ю. Девятова, С.Б. Бортникова, Д.А. Соколов, И.Н. Госсен, Н.А. Соколова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27. – № 5. – С. 460–470.
34. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. – М.: ВНИИЦ, 2005. – 7 с.
35. Гаррельс Р.М. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Изд-во «Мир», 1968. – 368 с.
36. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Изд-во «Гидрометеиздат», 1986. – 268 с.
37. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. – 1978. – V. 6. – P. 387–408.
38. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, И.С. Сироткина, Т.К. Велюханова, Л.Н. Инцирвели, Н.С. Замокина // *Геохимия*. – 1979. – № 4. – С. 598–607.
39. Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища // *Вестник Московского Университета Сер. 4. Геология*. – 2011. – № 2. – С. 5–59.
40. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыско-Осташкинской площади (Кузбасс) // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 325. – № 1. – С. 194–101.

41. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Гуминовые вещества в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 197–206.
42. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Элементный состав природных вод и вмещающих отложений Кузбасса с оценкой водной миграции (на примере Нарыкско-Осташкинской площади) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 200–213.
43. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова, Е.В. Домрочева, В.А. Пономарчук, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
44. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // Геохимия. – 2018. – № 9. – С. 904–919.
45. Малова А.И., Сидкина Е.С., Рыженко Б.Н. Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы «вода-порода»: формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1128–1140.
46. Иванова М.Е., Морковкин Г.Г., Тайлашев Д.А. Исследование процессов выноса  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из верхних почвенных горизонтов черноземов выщелоченных луговой степи Алтайского края под влиянием длительного использования в составе пахотных угодий // Агроэкология. – 2007. – № 1 (27). – С. 13–15.
47. Wall N.A., Choppin G.R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations // Applied Geochemistry. – 2003. – V. 18. – P. 1573–1582.

Поступила 02.03.2022 г.

#### Информация об авторах

**Лепокурова О.Е.**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Трифонов Н.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

**Домрочева Е.В.**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

## MIGRATION FORMS OF BASIC IONS IN GROUNDWATER OF COAL-BEARING SEDIMENTS OF KUZBASS WITH A FOCUS ON COMPOUNDS WITH HUMIC ACIDS (BY SIMULATION RESULTS)

**Olesya E. Lepokurova**<sup>1,2</sup>,  
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

**Nikolay S. Trifonov**<sup>1</sup>,  
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

**Evgeniya V. Domrocheva**<sup>1</sup>,  
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

<sup>1</sup> Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics  
of Siberian Branch Russian Academy of Sciences,  
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance.** When studying the formation of the composition of organic-rich waters, it is necessary to take into account organomineral compounds that shift the equilibria in geochemical processes (dissolution, leaching, precipitation and co-deposition, sorption, ion exchange, oxidation-reduction) towards the aqueous phase, thereby directly affecting the composition of waters.

**The main aim** of the research is to calculate the forms of migration of basic ions and some micro-components, with an emphasis on organomineral complexes, based on available data on the composition of waters, including concentrations of fulvic and humic acids.

**Objects:** groundwater of Permian terrigenous-coal-bearing deposits (Kolchuginskaya formation) Naryksko-Ostashkinskaya areas located at depths of 0.4–1.2 km in the zone of delayed water exchange, as well as overlying fresh underground zones of active water exchange, river and lake waters.

**Methods.** The chemical and organic composition of water was determined by standard methods in the Problem Research Laboratory of Hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University, the determination of fulvic acids (FA) and humic acids (GA) was carried out by titration based on bichromate consumed for carbon oxidation of fulvohumic acids. The forms of humic acid migration were calculated using the HydroGeo software package.

**Results.** The migration forms of the main ions and, for the first time, humic acids contained in high concentrations in the natural waters of the Naryk-Ostashkin territory (Kuzbass) were determined by thermodynamic calculations. It was established that cations migrate in a simple ionic form, but in the zone of delayed water exchange at high concentrations of bicarbonate ion (soda water), a significant part (up to 50 %) begins to take their carbonate forms. Only iron forms compounds with fulvic acids in significant amounts (more than 1 %), but under specific geochemical conditions. Humic acids themselves, relative to their content in waters in % proportion, bind well into complex compounds. Fulvic acids are almost completely consumed, giving preference to Na, even in calcium waters. However, this has little effect on the general substance of Na itself. Humic acids mainly migrate with Mg and Ca, but the more soda composition of the waters, the more their amount remains in free form.

### Key words:

Forms of migration, computational research methods, basic ions, organomineral complexes, fulvic and humic acids, groundwater, coal-bearing deposits, Kuznetsk basin.

The research was financially supported by the RFBR project no. 20-35-90040, RSF project no. 20-77-10084 and the project of fundamental scientific research of the Russian Academy of Science no. 0266-2022-0016.

### REFERENCES

1. Bryan N.D., Jones D.M., Appleton M., Livens F.R., Jones M.N., Warwick P., King S., Hall A. A physicochemical model of metal-humate interactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 2000, vol. 2, pp. 1291–1300.
2. Varshal G.M., Velyuhanova T.K., Koshcheeva I.Ya. Kubrakova I.V., Baranova N.N. Kompleksoobrazovanie blagorodnykh metallov s fulvokislottami prirodnykh vod i geokhimicheskaya rol etikh protsessov [Complexation of noble metals with fulvic acids of natural waters and the geochemical role of these processes]. *Analiticheskaya khimiya redkikh elementov* [Analytical chemistry of rare elements]. Moscow, Nauka Publ., 1988. pp. 112–146.
3. Ma H., Kim S.D., Cha D.K., Allen H.E. Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia Dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, vol. 18, no. 5, pp. 828–837.
4. Xue H., Sigg L. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters. *Aquatic Geochemistry*, 1999, vol. 5, pp. 313–335.
5. Lu X.Q., Hanna J.V., Johnson W.D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study. *Apply Geochemistry*, 2000, 15:1019–1033. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00103-1.
6. Gaskova O.L., Cklarova O.A. The effect of natural organic acids on the Mg ratio/Ca in bottom sediments of highly mineralized lakes. *Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 829–840. In Rus.
7. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod* [Geochemistry of groundwater]. Moscow, CentrLiftoNefteGaz Publ., 2012. 672 p.
8. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organicheskoe veshchestvo pochv Rossiyskoy Federatsii* [Organic matter of soils of the Russian Federation]. Moscow, Nauka Publ., 1996. 256 p.

9. Mantoura R.F., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, pp. 387–408.
10. Varshal G. M., Inskirveli I.S., Sirotkina I.S., Kolosov I.V., Koshcheeva I.Ya. On the association of fulvic acids in aqueous solutions. *Geochemistry*, 1975, no. 10, pp. 1581–1585. In Rus.
11. Liu S., Liu Y., Pan B., He Y., Li B., Zhou D., Xiao Y., Qiu H., Vijver M., Peijnenburg W. The promoted dissolution of copper oxide nanoparticles by dissolved humic acid: Copper complexation over particle dispersion. *Chemosphere*, 2020, vol. 245, Article Number 125612.
12. Maharadze G.A. *Formy migratsii medi i gumusovykh kislot v poverkhnostnykh vodakh*. Kand. Diss. [Forms of migration of copper and humic acids in surface waters. Cand. Diss.]. Moscow, 1984. 161 p.
13. Lapin I.A., Krasnyukov V.N. Rol gumusovykh veshchestv v protsessakh kompleksobrazovaniya i migratsii metallov v prirodnykh vodakh [The role of humic substances in the processes of complex formation and migration of metals in natural waters]. *Water resources*, 1986, no. 1, pp. 134–143.
14. Wen P., Tang J., Cai X., Liu X., Yu Z., Lu J., Zhou S. Insight into efficient complexation mechanism of Cd (II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by two dimensional correlation analyses. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2020, vol. 40 (5), pp. 1534–1540.
15. Kimuro S., Kirishima A., Kitatsuji Y., Miyakawa K., Akiyama D., Sato N. Thermodynamic study of the complexation of humic acid by calorimetry. *Journal of chemical thermodynamics*, 2019, vol. 132, pp. 352–362.
16. Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta*, 2000, vol. 88, pp. 345–353.
17. Steinberg S., Hodge V. Lead complexation by humic acids and their analogs: a voltammetric study. *Environments*, 2020, vol. 7 (11), Article number 94.
18. Elkins K.M., Nelson D.J. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, vol. 87, pp. 81–96.
19. Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E., Hamilton-Taylor J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, no. 18, pp. 3211–3224.
20. Kalmykov S.N., Novikov A.P., Khasanova A.B., Scherbina N.S., Sapozhnikov Yu.A. Humic acids as barriers in actinide migration in the environment. *Proceedings of the NATO advanced research workshop on use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice*. Zvenigorod, Springer, Dordrecht Publ., 2002, pp. 175–184. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8\_8.
21. Linnik P.N., Vasilchuk T.A. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: Case study of the Dnieper reservoirs. *Proceedings of the NATO advanced research workshop on use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice*, Zvenigorod, Springer, Dordrecht Publ., 2002, pp. 135–154. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8\_6.
22. Koshcheeva I.Ya., Khushvakhtova S.D., Levinskiy V.V. O vzaimodeystvii khroma(III) s gumusovymi veshchestvami pochv, vod, donnykh osadkov [On the interaction of chromium(III) with humus substances of soils, waters, bottom sediments]. *Geochimistry*, 2007, no. 2, pp. 208–215.
23. Kimuro S., Kirishima A., Kitatsuji Y., Miyakawa K., Akiyama D., Sato N. Thermodynamic study of the complexation of humic acid by calorimetry. *Journal of chemical thermodynamics*, 2019, vol. 132, pp. 352–362.
24. Dinu M.I., Shkinev V.M. Complexation of metal ions with organic substances of humus nature: research methods and structural features of ligands, distribution of elements by forms. *Geochemistry*, 2020, vol. 65, no. 2, pp. 165–177. In Rus.
25. Barnie S., Zhang J., Obeng P., Duncan A., Adenutsi C., Xu L., Chen H. Mechanism and multi-step kinetic modelling of Cr(VI) adsorption, reduction and complexation by humic acid, humin and kerogen from different sources. *Environmental science and pollution research*, 2021, no. 28 (29), pp. 38985–39000. DOI: 10.1007/s11356-021-13519-z.
26. Abualhaija M.M., Whitby H., Van Den Berg C.M.G. Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry*, 2015, vol. 172, pp. 46–56.
27. Levshina S.I., Matyushkina L.A. Features of distribution of dissolved forms of metals and metal-humus complexes in the waters of the Zeya reservoir. *Water Resources*, 2021, vol. 48, no. 6, pp. 685–695. In Rus.
28. Yamamoto Y., Kita F., Isono N., Imai S. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 2017, vol. 66, no. 12, pp. 875–883.
29. Tang J., Zhuang L., Yu Z., Liu X., Wang Y., Wen P., Zhou S. Insight into complexation of Cu(II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two dimensional correlation analyses. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 656, pp. 29–38.
30. Deng Y., Zhang Q. Arsenate removal from underground water by polystyrene-confined hydrated ferric oxide (HFO) nanoparticles effect of humic acid. *Environmental science and pollution research*, 2020, vol. 7, pp. 6861–6871.
31. Yamashita Y., Nishioka J., Obata H., Ogawa H. *Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific*. *Scientific Reports*, 2020, 10:4505. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61375-7> (accessed 15 November 2021).
32. Cherkasova E., Konyshev A., Soldatova E. Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 2021, vol. 27, no. 2, pp. 141–158.
33. Devyatova A.Yu., Bortnikova S.B., Sokolov D.A., Gossen I.N., Sokolova N.A. Influence of the Gorlovskoe coal deposit (Novosibirsk area) on the state of the surface layer of the atmosphere. *Chemistry for sustainable development*, 2019, vol. 27, no. 5, pp. 460–470. In Rus.
34. Bukaty M.B. *Reklamno-tehnicheskoe opisanie programmnogo kompleksa HydroGeo* [Advertising and technical description of the Hydrogeological software package]. Patent RF, no. 50200500605, 2005.
35. Garrels R.M. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya* [Solutions, minerals, equilibria]. Moscow, Mir Publ., 1968. 368 p.
36. Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Forms of metal migration in fresh surface waters]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 268 p.
37. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, pp. 387–408.
38. Varshal G.M., Koshcheeva I.Ya., Sirotkina I.S., Velyukhanova T.K., Intskirveli L.N., Zamokina N.S. Izuchenie organicheskikh veshchestv poverkhnostnykh vod i ikh vzaimodeystvie s ionami metallov [The study of organic substances of surface waters and their interaction with metal ions]. *Geochemistry*, 1979, no. 4, pp. 598–607.
39. Lipatnikova O.A., Grichuk D.V. Thermodynamic modeling of the forms of finding heavy metals in bottom sediments on the example of the Ivankovo reservoir. *Bulletin of the Moscow University Ser. 4. Geology*, 2011, no. 2, pp. 5–59. In Rus.
40. Domrocheva E.V., Lepokurova O.E., Sizikov D.A. Geochemical characteristics of underground waters of Naryksko-Ostashkinskaya square (Kuzbass). *Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 94–101. In Rus.
41. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Humic substances in natural waters of Naryksko-Ostashkinskaya square (Kuzbass). *Bullet of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 197–206. In Rus.
42. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Elemental composition of natural waters and host deposits of Kuzbass with assessment of water migration (on the example of Naryksko-Ostashkinskaya square). *Bullet of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 197–206. In Rus.
43. Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Ponomarchuk V.A., Domrocheva E.V., Sizikov D.A. Abnormal composition of carbon isotopes in underground alkaline waters of Kuzbass. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, no. 6, pp. 724–728. In Rus.
44. Lepokurova O.E. Soda underground waters of the south of Kuzbass: isotope-chemical features and conditions of formation. *Geochemistry*, 2018, no. 9, pp. 904–919. In Rus.

45. Malova A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. M.V. Lomonosov diamond deposit model as a water-rock system: forms of migration, saturation of groundwater relative to rock-forming and ore minerals, environmental assessment of water quality. *Geochemistry*, 2017, no. 12, pp. 1128–1140. In Rus.
46. Ivanova M.E., Morkovkin G.G., Taylashev D.A. Investigation of the processes of removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from the upper soil horizons of leached chernozems of the meadow steppe of the Altai Territory under the influence of long-term use as part of arable land. *Agroecology*, 2007, no. 1 (27), pp. 13–15. In Rus.
47. Wall N.A., Choppin G.R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations. *Applied Geochemistry*, 2003, vol. 18, pp. 1573–1582.

*Received: 2 March 2022.*

#### Information about the authors

**Olesya E. Lepokurova**, Dr. Sc., leading researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Nikolay S. Trifonov**, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.

**Evgeniya V. Domrocheva**, Cand. Sc., researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS.