УДК 556.314 DOI: 10.18799/24131830/2025/5/4938 Шифр специальности ВАК: 1.6.6 Обзорная статья

Формы миграции химических элементов в термальных водах Байкальской рифтовой зоны

Е.В. Домрочева[⊠], Е.В. Зиппа

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, г. Томск

[⊠]DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Актуальность. Рассматриваются азотные термальные воды Байкальской рифтовой зоны, обогащенные различными элементами, включая Na⁺, SO₄²⁻ и ряд микроэлементов (Sr²⁺, Br, Li, Al, F⁻ и др.). Факторы, такие как высокая температура, щелочные условия и окислительно-восстановительные процессы, влияют на растворимость и стабильность соединений, определяя их формы миграции. Понимание процессов миграции химических элементов помогает раскрыть механизмы геохимических процессов в целом. *Цель*. Определение форм миграций основных ионов и некоторых микрокомпонентов в термальных водах. *Объекты*. Термальные источники центральной части Байкальской рифтовой зоны. *Методы*. Анализ химического состава терм и С_{орг}. осуществлялся классическими химическими и инструментальными методами в аккредитованных лабораториях Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита) и кафедры радиохимии МГУ. Расчёт форм миграции химических элементов осуществлялся с использованием программного комплекса HydroGeo. *Результаты и выводы*. Установлено, что основные катионы мигрируют в простой ионной форме. Основные катионы Na⁺ и K⁺ мигрируют преимущественно в простой ионной форме (более 90 % для Na⁺ и более 80 % для K⁺), тогда как Ca²⁺ и Mg²⁺ имеют значительно меньшие доли (30–50 и 20–25 % соответственно). Комплексообразование в основном связано с сульфатами, особенно для Ca, Mg, Li, Na и K. Карбонатные комплексы образуются с Fe, Mn и Li. Карбонатные формы в щелочных термальных водах практически отсутствуют ввиду низкой растворимости карбонатов при повышенной температуре.

Ключевые слова: формы миграций, основные ионы, термодинамическое моделирование, гидрогеохимия, термальные воды, Байкальская рифтовая зона

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-77-10035, https://rscf.ru/project/24-77-10035/.

Для цитирования: Домрочева Е.В., Зиппа Е.В. Формы миграции химических элементов в термальных водах Байкальской рифтовой зоны // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 5. – С. 85–99. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/4938

UDC 556.314 DOI: 10.18799/24131830/2025/5/4938 Review article

Forms of migration of chemical elements in thermal waters of the Baikal rift zone

E.V. Domrocheva[⊠], E.V. Zippa

Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, Tomsk, Russian Federation

[™]DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Abstract. This paper discusses N₂-thermal waters of the Baikal Rift Zone, enriched in various elements, including Na, SO₄, F and a number of trace elements (Sr, Br, Li, Al etc.). Temperature, alkaline conditions and oxidation-reduction processes affect the solubility and stability of compounds, determining their migration forms. Understanding migration chemical elements helps to reveal the mechanisms of geochemical processes in general. This is extremely important for understanding the formation of natural waters composition as well as for assessing the climate change impact on the regional ecosystems. Aim. To calculate the migration forms for main ions and some trace elements in thermal waters of the Baikal Rift Zone. Objects. Thermal springs of the central part of the Baikal Rift Zone. *Methods.* Chemical composition of therm and Corg was analyzed in the certified laboratory of Geoecology and Hydrogeochemistry of the Institute of Natural Resources and Ecology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Chita, Russia). Trace elements analysis and determination of total organic carbon were carried out at the Department of Radiochemistry of Moscow State University. Migration forms of chemical elements were calculated using the HydroGeo software package. Results and conclusions. It was obtained that cations migrate in simple ionic species. The main cations Na^+ and K^+ migrate predominantly in simple ionic species (more than 90% for Na⁺ and more than 80% for K⁺), while Ca²⁺ and Mg²⁺ have significantly lower (30–50 and 20–25%, respectively). Complexation is mainly associated with sulfates, especially for Ca, Mg, Li, Na and K. Carbonate complexes are formed with Fe, Mn and Li. Carbonate species are practically absent in alkaline thermal waters due to the low solubility of carbonates at elevated temperatures.

Keywords: migration forms, main ions, thermodynamic modeling, hydrogeochemistry, thermal waters, Baikal rift zone

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation [grant no. 24-77-10035, https://rscf.ru/en/project/24-77-10035/]. The authors thank Olesya E. Lepokurova, Dr Sc., Director of the Institute of Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Domrocheva E.V., Zippa E.V. Forms of migration of chemical elements in thermal waters of the Baikal rift zone. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 5, pp. 85–99. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/4938

Введение

Изучение форм миграции химических элементов в термальных водах представляет собой важную и актуальную проблему, имеющую большое значение как для научного понимания геохимических процессов, так и для практических приложений в области экологии, геологии и ресурсного менеджмента. Гидротермальные системы гранитных массивов, обладая уникальными физикохимическими и термодинамическими свойствами и формируя термальные растворы, создают особые условия для миграции различных элементов, что может значительно отличаться от поведения тех же элементов в обычных пресных или морских водах и оказывать влияние на формирование состава терм в целом.

Одним из ключевых аспектов при рассмотрении процессов и механизмов формирования геохимического облика термальных вод является определение форм миграции химических элементов. В настоящей работе рассматриваются азотные и азотнометановые щелочные термальные воды Байкальской рифтовой зоны, которые содержат органическое вещество, обогащены Na⁺, SO₄²⁻, F⁻, Si, и др. элементами и характеризуются различным окислительно-восстановительным потенциалом [1]. Высокая температура, щелочные условия среды, разная окислительно-восстановительная обстановка, а также насыщение газами влияют на растворимость и стабильность различных соединений, что, в свою очередь, определяет их миграцию и перераспределение. Например, высокие температуры могут способствовать увеличению растворимости некоторых металлов, что приводит к их более активной миграции. Также важным аспектом является взаимодействие термальных вод с вмещающими горными породами. Процессы окисления и восстановления, а также взаимодействия с минералами могут приводить к изменению форм химических элементов и образованию новых соединений.

Кроме того, изучение миграции химических элементов в термальных водах имеет практическое значение для разработки методов очистки и управления ресурсами. Понимание механизмов миграции может помочь в оценке риска загрязнения подземных вод и в разработке эффективных стратегий по охране окружающей среды.

Научные исследования в этой области проводятся как отечественными, так и зарубежными учеными, которые используют современные методы анализа и моделирования для изучения поведения химических элементов [2–22].

Изучению азотных термальных вод посвящено много работ [1, 23–41], но детальному рассмотрению форм миграции химических элементов в термах уделялось недостаточно внимания. Выявление форм миграции элементов является важнейшим звеном в понимании механизмов формирования терм и эволюции состава подземной гидросферы в целом [42].

Как известно, химические элементы могут находиться в растворе в форме собственных ионов и в виде сложных комплексных соединений. При этом основные формы миграции определяются содержанием рассматриваемого иона и геохимическими условиями среды (величинами pH, Eh, температура), а также активными концентрациями ионов-комплексообразователей. При этом достаточно качественных и доступных методов анализа, позволяющих исследовать в чистом виде формы миграции химических элементов, в настоящее время не существует, и единственным доступным средством их изучения является термодинамическое моделирование с помощью различных программ [6].

В этой связи целью настоящего исследования является определение основных форм миграции химических элементов в термальных водах центральной части Байкальской рифтовой зоны.

Методы исследования

В основу работы положены результаты гидрогеохимического опробования термальных вод, проведенного сотрудниками Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики (ТФ ИНГГ) СО РАН в 2024 г. Всего опробовано 15 термальных источников для определения химического, газового и изотопного состава. В полевых условиях измерялись температура, pH и Eh. Отбор проб для анализа химического состава вод производился в пластиковые бутылки объёмом 1 л, трижды промытые исследуемой водой. Анализ химического состава терм осуществлялся общепринятыми классическими химическими и инструментальными методами в аттестованной лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН (г. Чита). Концентрации Ca²⁺ и Mg²⁺ были получены методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламенах «закись азота-ацетилен» и «воздух-ацетилен»); Na⁺ и K⁺ – методом пламенноэмиссионной спектрометрии. Титриметрическими методами определялись концентраций CO₃²⁻, HCO₃[−], Cl[−], а также растворенного CO₂. Содержания SO4²⁻ измерялись турбидиметрическим методом. С применением потенциометрического метода определялись концентрации F⁻. Определение массовых концентраций кремния, общего фосфора, PO4³⁻, NO2⁻, NH4⁺ осуществлялось фотометрическими методами. Изучение химического состава терм осуществлялось с применением атомноабсорбционного спектрофотометра SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США), однолучевого спектрофотометра SPEKOL 1300 (Analytik Jena, Германия), анализатора жидкости PhotoLab Spektral (WTW, Германия) и анализатора жидкости Эксперт 001-3-0.1 (Эконикс-Эксперт, Россия). Содержания микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific). Органический углерод Сорг определялся методом высокотемпературного каталитического серии окисления на анализаторе TOC-L SHIMADZU. Соотношение фульво- и гуминовых кислот (fulvic acids (FA), humic acids (HA)) определяли с преконцентрированием на смоле XAD-8, с дальнейшим подкислением элюата до pH=2, центрифугированием и последующим анализом Сорг. Микроэлементный анализ и определение общего органического углерода осуществлялись на кафедре радиохимии МГУ.

Формы миграции основных макрокомпонентов и значимых микрокомпонентов рассчитывались с использованием методов равновесной термодинамики в программном комплексе HydroGeo, разработанном М.Б. Букаты [3]. Для каждой пробы воды вводились данные по температуре, pH, Eh и количественному содержанию основных ионов (HCO₃⁻, CO₃²⁻(CO₂), SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺), а также NO₃⁻, PO₄³⁻, Si и некоторых микроэлементов, концентрация которых в водах очень высокое (Sr, Al, Br, Li, Zn, Mn). 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 комплексообразований изложена в [2, 4]. Комплексные соединения образуются при взаимодействии иона-комплексообразователя (Ме) и лигандов (А) по формуле:

$$MeA_m^{mk+n} = Me^{n+} + mA^{k-}$$
.

Характеристикой комплексного соединения служит константа устойчивости *K*_v:

$$K_{y} = \frac{[MeA_{m}^{mk+n}]}{[Me^{n+}][A^{k-}]^{m}},$$

где $[Me^{n^+}]$ – молярная концентрация элемента с зарядом n^+ в незакомплексованной форме; $[A^{k^-}]$ – молярная концентрация адденда A с зарядом k^- ; $[MeA_m^{mk+n}]$ – молярная концентрация комплексного соединения, имеющего суммарный заряд mk+n; m – координационное число.

Объект исследования

Район исследований приурочен к центральной части Байкальской рифтовой зоны (БРЗ), которая относится к одному их крупнейших элементов земной коры – Центрально-Азиатскому подвижному поясу (рис. 1).



Рис. 1. Геологическая карта района работ с нанесением точек опробования из термальных источников на территории БРЗ (Составлена на базе [44])

Fig. 1. Geological map of the work area with sampling points from thermal springs on the territory of the Baikal Rift Zone (Compiled on the basis of [44])

На представленной геологической карте показаны породы, развитые на изучаемой территории, а также точки отбора термальных вод: 1 – Четвертичный период. Отложения ледниковых комплексов, аллювиальные, озерные, озерноаллювиальные, палюстринные, пролювиальные, делювиальные, солифлюкционные, элювиальные, коллювиальные, эоловые, оползневые, селевые и техногенные. Галечники, пески с прослоями глин, суглинков, алевриты, алевропески; 2 – Плиоценчетвертичный период. Базальты оливиновые, щелочно-оливиновые, трахибазальты, вулканогенноосадочные образования; 3 – Плиоцен-четвертичный период. Озерно-аллювиальные пески, галечники, аллювий, гравийники; 4 – Миоцен–плиоцен. Пески, глины, угли; 5 – Олигоцен–миоцен. Песчаники, пески с галькой, алевролиты и аргиллиты с прослоями бурых углей; 6 – Верхний меловой. Конгломераты, гравелиты, алевролиты, аргиллиты, хлидолиты, прослои бурых углей, песчаники, мергели, бурые угли, конглобрекчии, валунники, галечники; 7 – Нижний меловой. Конглобрекчии, конгломераты, хлидолиты, песчаники, гравелиты, алевролиты, аргиллиты, сланцы, мергели, известняки, туфы, туффиты трахириолитов, трахидацитов; 8 - Средний-верхний юрский. Трахиандезибазальты, трахибазальты, трахиты, трахидациты, перлиты, туффиты, конгломератобрекчии, конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты, туфотерригенные породы. Андезиты, андезибазальты, трахиты, сиенит-порфиры, риолиты, долериты; 9 -Нижний триасовый. Трахириолиты, трахириодациты, трахиандезибазальты, риолиты, перлиты, туфы, кластолавы, дайки риолитов, риодацитов, гранитпорфиров, сиенит-порфиры, базальты, трахибазальты; 10 - Средний каменноугольный. Гаргинский комплекс метаморфический – гнейсо-граниты, горизонты доломитов и известняков, теневые и послойные мигматиты, кристаллические сланцы; 11 – Девонский период. Полимиктовые и карбонатные конгломераты, конглобрекчии, песчаники, алевролиты, риолиты, дациты; 12 – Верхний кембрийский - нижний ордовикский. Пестроцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, прослои известняков, лавобрекчии дацитов и андезитов; 13 - Нижний-средний кембрий. Сланцы серицит-хлорит-кварцевые, серицит-кварцевые, известняки, доломиты, метапесчаники, гравелиты, марганценосные кремнисто-карбонатные сланцы, песчаники, прослои алевролитов, конгломератов, известняков, гравелиты, филлитовидные сланцы, доломиты; 14 – Нижний кембрий. Доломиты, известняки, карбонатные конгломераты, конгломераты, прослои сланцев, песчаников, гравелитов и алевролитов; 15 – Верхнепротерозойский эон. Средние и кислые эффузивы, песчаники, алевролиты, туфы, туфоконгломераты; кварц-серицитовые сланцы, черные глинистые сланцы, известняки, прослои мраморов, гравелитов, конгломератобрекчий, яшмовидные породы; 16 – Нижнепротерозойский эон. Переслаивание битуминозных известняков, графитизированных мраморов и сланцев слюдистых, кварц-карбонатных, биотитхлоритовых, амфибол-биотитовых; гнейсы и сланцы; 17 – Верхнеархейский-нижнепротерозойский. Гнейсы амфиболовые. биотитовые пироксенамфиболовые, гранат-амфиболовые, гранатбиотитовые плагиогнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты, пироксеновые кристаллические сланцы с горизонтами графитизированных мраморов и линзами амфиболитов, мраморы с графитом, кальцифиры, линзы кварцитов и амфиболитов; 18-29 – Интрузивные породы; 30 – номер пробы и название термального источника.

Формирование Байкальской рифтовой зоны началось в период верхнего мела и продолжается по настоящее время. Развитие происходило в две стадии, по двум режимам растяжения литосферы, разделённым фазой сжатия и изменения поля тектонических напряжений. В настоящее время для территории характерно проявление неогенчетвертичного вулканизма [43].

В настоящей работе объектом исследования являются термальные источники центральной части БРЗ, большинство из которых приурочены в основном к Баргузинской впадине. Разгрузка термальных вод происходит в протерозойских и палеозойских интрузивных породах, которые представлены крупно- и среднезернистыми порфировидными, нередко гнейсовидными, биотитовыми, биотитроговообманковыми, роговообманковыми гранитами, граносиенитами, гранодиоритами, сиенитами и диоритами. Также встречаются гранитоидные разности архейского, протерозойского, палеозойского и мезокайнозойского этапов развития, которые представлены гнейсогранитами, гранитами, сиенитами, диоритами. Разности основного состава представлены габбровыми массивами, чаще всего выходящими на дневную поверхность в виде небольших штокообразных тел [1, 43].

Результаты анализа химического состава воды представлены в табл. 1, из которой видно, что исследуемые термы в основном являются ультрапресными, щелочными, с переменчивой окислительно-восстановительной обстановкой. Величина общей минерализации вод не превышает 1 г/л и варьирует от 273 до 941 мг/л. При этом величина рН составляет 8,14-9,43, за исключением одного родника (№ 7), где среда является близкой к нейтральной, pH составляет 7,4. По величине Eh термы характеризуются как восстановительной (Eh от -438 до -60 мВ), так и переменной окислительно-восстановительной обстановкой (Eh 57-113 мВ). Измеренная на поверхности температура терм составляет 19,8-75,6 °С. По химическому составу термы преимущественно относятся к SO₄-Na типу, в меньшей степени к HCO₃-SO₄-Na, и лишь в единичном случае к SO₄-Ca-Na типам.

Концентрации доминирующих анионов SO4²⁻ и HCO₃⁻⁺CO₃²⁻ составляют соответственно 70-489 и 98-586 мг/л. Хлор-иона содержится несколько меньше - от 9,04 до 48,83 мг/л. Среди катионов преобладает Na⁺, концентрации которого изменяются от 77 до 263 мг/л. Содержания Ca²⁺ (4,7-44,9 мг/л), Mg²⁺ (0,01–0,93 мг/л) и К⁺ (0,87–8,35 мг/л) достаточно низкие. Кроме этого, для исследуемых вод характерны повышенные концентрации фтора и кремния. Концентрации F составляют 3,4–19,9 мг/л, содержание SiO₂ находится в диапазоне 54-118 мг/л. Фосфатов содержится в небольших количествах, концентрации PO_4^{3-} варьируют от 0,01 до 0,07 мг/л. Содержание органического вещества не превышает 4 мг/л (С_{орг} 0,05–3,94 мг/л), а соотношение ФК/ГК изменяется от 1,93 до 4,55. Что касается микроэлементов, то концентрации Li, Al, Zn, Br, Mn и Sr изменяются в пределах 1-2 порядков.

Элемент/Element	3	10	11	12	1	2	4	5	6	7	8	9	13	14	15	
TDS	404	350	309	278	547	374	433	683	338	614	345	275	334	322	942	
рН	9,7	9,7	9,6	9,7	9,3	8,7	9,4	8,2	9,4	7,4	9,1	8,9	9,3	9,3	8,1	
Eh, мB/mV	-438	-392	-390	-334	-60	78	-438	96	57	135	80	86	-386	-386	113	
T, °C	41,8	43,8	47,3	54,1	56,0	41,0	45,8	71,8	28,0	19,8	70,6	29,1	53,0	75,6	74,0	
Химический тип Chomical type	HCO3-SO4-Na				SO4-Na											
HCO ₃ -	45.1	22.0	24.4	27.8	7.3	38.1	76.1	90.5	47.8	51.2	49.5	53.9	58.8	67.7	97.1	
CO ₃ ²⁻	52,1	49,2	38,6	39,1	14,4	3,1	42,7	-	24,2	-	48,5	10,8	28,3	29,5	-	
SO4 ²⁻	126	131	116	69,7	332	195	143	343	135	364	150	106	110	83,4	489	
Cl-	25,3	16,2	11,4	14,9	9,0	16,3	22,6	30,8	15,1	15,8	14,0	10,6	16,3	22,6	48,8	
PO43-	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,06	0,07	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	
Ca ²⁺	4,9	5,0	5,2	4,7	22,6	12,7	4,7	15,6	5,8	44,9	6,6	6,5	5,7	11,9	24,1	
Mg ²⁺	0,01	0,07	0,03	0,01	0,03	0,47	0,04	0,12	0,03	0,93	0,01	0,43	0,05	0,02	0,04	
Na+	126	108	96,2	96,2	155	97,5	122	184	97,9	128	95,8	7,5	98,2	82,9	263	
K+	1,39	1,44	1,11	0,87	2,98	2,76	1,29	7,83	1,79	4,49	2,85	2,46	2,59	2,43	8,35	
Fe	8,0	44,7	1,7	8,4	29,4	179,4	16,6	74,3	4,8	57,9	2,4	13,4	10,8	10,2	18,1	
SiO ₂	112	97,3	91,1	87,1	79,0	80,9	111	103	69,6	53,7	118	96,2	116	98,2	91,1	
Copr/DOC	3,94	0,39	0,88	0,09	0,05	1,41	2,19	0,17	0,14	0,12	0,07	0,19	0,84	0,09	0,15	
ФК/ГК/FA/HA	2,91	3,54	1,93	-	-	4,55	3,74	2,12	-	-	-	3,81	-	-	-	
F-	16,4	13,1	15,1	19,9	3,4	6,4	10,6	10,8	9,3	3,4	7,5	5,9	11,5	10,1	11,5	
Li*	52,1	66,9	99,4	97,9	39,4	130	19,1	179	67,6	115	122	95,8	76,1	73,9	1279	
Al*	30,5	60,5	24,1	25,8	5,6	26,7	33,1	15,4	3,8	2,4	3,5	11,9	20,1	51,9	12,6	
Zn*	0,50	3,91	3,33	1,37	1,13	0,44	6,18	2,14	0,93	3,17	1,73	3,29	6,53	5,34	2,86	
Br*	82,8	38,8	27,2	8,2	39,2	29,5	57,5	77,6	35,2	19,9	46,6	41,5	33,9	38,5	85,5	
Mn*	1,54	1,11	1,72	0,36	0,70	22,0	1,93	2,24	1,54	1,42	0,04	0,27	2,41	0,43	18,1	
Sr*	113	244	116	171	542	297	26,7	1285	107	1567	171	196	327	294	2742	

Таблица 1. Химический состав термальных вод БРЗ, мг/л/*мкг/л **Table 1.** Chemical composition of the thermal waters of the BRZ area. ma/L/*ua/L

На фоне рассматриваемых микроэлементов в значительных концентрациях содержатся Li (19,06–1279,07 мкг/л) и Sr (26,7–2741,81 мкг/л). Меньше накапливается Al, Zn, Br и Mn, содержание которых составляет 2,41–60,45; 0,44–6,53; 8,24–85,45 и 0,04–22 мкг/л, соответственно.

Результаты исследования и их обсуждение

В рамках настоящего исследования проведены расчеты форм миграции основных катионов и части микрокомпонентов для оценки влияния каждого лиганда на миграцию в воде, а следовательно, и на формирование химического состава вод. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 2, в которой показаны соединения в количествах более 0,01 % от валового содержания каждого компонента.

Согласно расчётам, основные катионы мигрируют в простой ионной форме. В большинстве проб доля Na⁺ составляет более 90 % от валовых содержаний растворенных форм натрия (за исключением проб 5 и 15 (88 и 79 % соответственно)), доля K⁺ – более 80 % от валовых содержаний растворенных форм для калия (исключение проба 15 – 79 %). Содержание ионной формы Ca²⁺ значительно меньше – в среднем 30–50 %, а Mg²⁺ в большинстве проб около 20–25 % за исключением проб 3 и 4. Меньше всех образуют соединения натрий, калий, алюминий, марганец, бром, кремний, стронций, больше всех – кальций, магний, литий, фтор, железо (рис. 2).

Наибольший вклад в комплексообразование, помимо большой доли ионной формы для кальция, магния, лития и особенно натрия, калия и стронция (до порядка 90 %), вносят сульфатные комплексы $CaSO_4^0$, $(CaSO_4)_2^{2-}$, $MgSO_4^0$, $(MgSO_4)_2^{2-}$, $(NaSO_4)^-$, $(KSO_4)^-$, $(LiSO_4)^-$, $SrSO_4^0$. Это связано с высокими концентрациями в водах сульфат-иона (от 83,4 до 488,6 мг/л).

Некоторые элементы, такие как железо, марганец и литий, образуют значимое количество карбонатных комплексов (FeCO₃⁰, (FeHCO₃)⁻, MnCO₃, Li₂CO₃⁰). Концентрации карбонатных комплексов основных катионов (Ca, Mg, Na, K) и ряда других микрокомпонентов в основном менее 1 % (в единичных случаях 2-3 %) или отсутствуют (табл. 2). Согласно [32], в холодных природных водах макрокомпоненты не образуют карбонатные соединения ввиду околонейтральной среды (рН 7,5, для MgCO₃ >8,0), т. к. в этих условиях количество HCO₃⁻ недостаточное для формирования комплексов [32]. Для исследуемых вод характерна щелочная среда, однако гидрокарбонатных форм практически нет. Это объясняется тем, что растворимость карбонатов с повышением температуры уменьшается [4, 32]. Именно поэтому в изученных термальных водах валовые содержания гидрокарбонатных форм практически отсутствуют или низкие.

Таблица 2. Формы миграций химических элементов термальных вод Байкальской рифтовой зоны, % от валовых содержаний растворенных форм элемента

Table 2.Forms of migration of chemical elements of thermal waters of the Baikal Rift Zone, % of the gross dissolved forms of
the element.

Элемент Elements	Формы															
	миграций Forms of	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	migration															
Ca ²⁺	Ca ²⁺	49,1	39,6	98,0	79,7	41,7	48,9	30,7	45,5	42,9	45,1	45,8	45,9	46,1	47,2	28,9
	CaHCO ₃ 0	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CaCO3	-	-	-	18,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Ca(CO ₃) ₂) ²⁻	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$Ca(SO_4)_{2^{2^-}}$	8,8	21,9	0,0	0.1	19,4	11,8	41,1	8,6	17,2	14,5	11,5	10,6	11,0	7,6	46,4
		41,9	38,5	1,4	0,1	38,8	39,2	28,2	45,5	39,9	40,1	42,4	42,9	42,7	44,3	24,7
	CaE+	0.03	0.04	0.32	0.19	0.01	0,01	0.01	0.08	0.04	0,01	0.13	0.18	0,01	0,02	0.02
	CaOH+	0.18	0.01	0.26	0,19	0.02	0.02	0,01	0.34	0.01	0.14	0.18	0.34	0.13	0.75	0.01
	Mg ²⁺	27,2	20,1	92,7	84,6	15,5	31,4	18,5	22,7	25,8	24,5	25,2	24,3	24,7	23,4	6,3
	MgCO ₃ ⁰	-	-	-	10,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Mg(CO ₃) ₂) ²⁻	-	-	-	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mg ²⁺	MgSO ₄ ⁰	44,4	37,7	2,57	0,26	27,0	48,3	32,3	42,6	46,2	42,0	44,9	43,5	43,9	41,0	10,0
0	(Mg(SO ₄) ₂) ²⁻	27,3	42,1	0.06	0.05	57,3	19,7	49,2	33,2	27,8	32,2	28,4	29,8	30,4	32,5	83,7
	MgCl ^o	0,01	0.1	0,06	0,05	0,01	0,01	0.04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0.02
	MgOH+	1.01	0.05	3.11	2.4	0.07	0.23	0,04	1.38	0.06	0.94	1.16	1.85	0.73	2.84	0.02
	Na ⁺	93,5	91,3	99,9	99,4	87,7	95,4	91,5	91,9	94,1	92,9	93,3	92,8	92,9	92,0	79,0
	Na(CO ₃)-	-	-	-	0,29	-	-	-	_	-	-	-	-	_	-	_
Na⁺	(NaSO4)-	6,52	8,64	0,1	0,01	12,2	4,56	8,46	8,04	5,93	7,06	6,68	7,12	7,1	7,91	21
	NaCl ^o	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	NaF ⁰	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-
	NaOH-	0,01	-	0,01	0,01	- 01.4	- 01.2	-	0,02	-	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	-
K+	(K201)- V+	89,5	85,4	99,8	99,9	81,4	91,3	83,4	87,5	89,0	88,1 11.0	88,9	88,5	88,5	87,7	30.3
	FeCO ₂ ⁰	- 10,5	-	- 0,2	37.7	- 10,0	- 0,7	- 10,0	12,0	-	-	-	-	- 11,5	12,3	- 50,5
	FeSO ₄ ⁰	-	0,02	0,16	0,01	-	-	96,9	-	0,01	5,46	4,61	0,21	10,8	0,32	-
	FeF+	-	-	0,3	0,17	-	-	0,34	-	-	0,11	0,11	0,01	0,19	-	-
	(Fe(OH)₄)-	98,4	89,6	3,7	1,3	89,3	96,2	0,3	98,5	89,7	35,8	42,1	95,7	18,7	93,4	91,0
Fe ^{2+,3+}	(Fe(OH) ₂)+	-	0,02	-	-	-	-	0,17	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02
	Fe(OH) ₃ 0	1,58	10,4	0,05	0,02	10,7	3,79	1,46	1,46	10,3	0,34	0,42	0,7	0,34	0,78	9,03
	FeOH+	-	0,01	95,0	60,4	-	-	0,88	-	0,01	5/,/	52,2	3,36	69,4	5,33	-
		_	_	0,00	0,35	_	-	_	_	_	0,51	0,54	0,00	0,49	0,19	_
	Al(OH) ₃ 0	0.04	0.3	0.03	0.02	0.29	0.09	9.72	0.04	0.27	0.03	0.03	0.02	0.05	0.02	0.24
Al ³⁺	(AlO ₂) ⁻	99,9	99,7	99,9	99,9	99,9	99,9	90,1	99,9	99,7	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8
Mn ³⁺	(MnHCO ₃)+	0,12	1,1	0,10	0,14	0,98	0,33	37,0	0,09	1,00	0,08	0,08	0,06	0,14	0,05	1,12
	MnCO ₃	99,88	98,9	99,9	99,9	99,0	99,6	63,0	99,9	99,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	98,9
Li+	Li+	53,0	69,6	20,4	0,20	53,3	34,7	47,9	52,4	44,8	34,3	48,5	46,4	33,4	29,4	68,8
	$Li_2CO_3^0$	39,7	11,5	79,5	99,8	36,2	58,5	28,7	40,9	43,9	58,7	43,0	46,2	61,1	67,3	6,6
	$(LiPO_4)^2$	0,01	-	0,01		10.5	6.83	23.4	0,01	11.2	6.95	0,01	0,01	5.43	2 20	- 24.6
	LiOH	0.05	0.01	0,00		0.01	0,03	23,4	0,01	11,5	0,93	0,47	0.09	0.03	0.07	0.01
	Sr ²⁺	84.3	84.0	99.6	93.4	80.5	86.7	84.8	79.4	84.9	84.9	84.1	83.2	83.6	79.0	81.2
Sr ²⁺	(SrHCO ₃)+	-	-	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SrCO ₃ 0	-	-	-	5,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SrSO ₄ ⁰	15,6	16,0	0,28	0,03	19,5	13,3	15,3	20,4	15,1	14,9	15,7	16,5	16,3	20,5	18,8
	SrF+	0,01	0,02	0,07	0,05	0,02	0,04	0,01	0,03	0,02	0,04	0,06	0,07	0,04	0,04	0,01
	SrOH+	0,11	0,01	0,08	0,07	0,02	0,01	-	0,21	-	0,09	0,11	0,21	0,08	0,46	0,01
F-	F- CwE+	97,5	99,0	99,1	99,3	96,6	99,4	83,4	99,1	99,1	98,4	99,3	99,2	98,3	98,5	96,5
	51'F* FoF+	2,19	0,87	0,51	0,13	3,10	0,44	2,89	0,/3	0,72	0,84	0,46	0,68	1,28	1,24	3,32
	CaF+	0.35	0.95	0,19	0,41	0.52	0.09	0.25	0.11	0.08	0.06	0.08	0.07	0,20	0.01	0.1
	NaF ⁺	0.01	-	0.1	0.1	0.12	0,07	-	0.08	0.05	0.07	0.05	0.07	0.07	0.07	0.11
Br ^{5+,7+}	BrO-	-,	1	~,*	~,-	-,	-,0,	1	100	2,00	-,0,	,00	-,0,	2,07	,0,	,
Si ⁴⁺	(HSi ₂ O ₆) ³⁻								100							



Рис. 2. Формы нахождения некоторых химических элементов

Fig. 2. Forms of occurrence of studied chemical elements

Как показано ранее, доминирующую роль играют сульфатные формы.

Натрий и калий практически не образуют комплексных соединений, однако в незначительных количествах присутствуют их сульфатные формы – $(NaSO_4)^-$ и KSO_4 – в среднем в значениях до 8–12 % для натрия и до 11–18 % для калия (исключение проба 15 – 30 %). В некоторых случаях, где повышенные концентрации Cl, образуется форма NaCl⁰, составляющая менее 1 %. Содержание гидрокарбонатной формы натрия незначительно, а гидрокарбонатная форма калия не фиксируется в 14 пробах из 15 (рис. 3).



Рис. 3. Формы нахождения Na и K (средние значения, %) **Fig. 3.** Forms of occurrence of Na и K (average values, %)

При детальном рассмотрении миграции железа установлено наибольшее количество образованных форм. Содержания в термальных водах достаточно высоки и фиксируются от 2 до 20 мг/л, реже 60 мг/л. Единично отмечена максимальная концентрация Fe в пробе № 2 (179,4 мг/л) (табл. 1).

Насыщение воды кислородом приводит к быстрому окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} , поэтому в водных растворах чаще всего встречаются соединения железа (III) как термодинамически более устойчивые [4]. Fe³⁺ характеризуется способностью к образованию устойчивых комплексных соединений не только с органическими веществами гумусового ряда (фульфо- и гуминовыми кислотами), но и с некоторыми неорганическими анионами, особенно с ОН-. Как видно из табл. 1, установленные концентрации фульво-гуминовых кислот (ФК и ГК) незначительны. При изучении основных форм миграции Fe³⁺ было выявлено, что в большинстве опробованных источников от 35-42 до 90 % от валового содержания комплексов железо присутствует в следующих гидроокисных формах: (Fe(OH)₄)⁻, $FeOH^+$, $Fe(OH)_3$ (табл. 2, рис. 2). Соотношение между этими формами зависит от pH и Eh воды, а также от общей концентрации железа. При значениях рН, характерных для исследуемых вод, доминирует форма (Fe(OH)₄)⁻ (до 90 %) и FeOH⁺ (50–69 %). Их валовые содержания растут с увеличением рН вод, а вот содержания остальных форм снижаются

(рис. 2). При переходе из окислительной среды в восстановительную происходит увеличение содержаний всех выявленных форм железа, но в разной степени.

В [9] авторы отмечают, что в водах с высоким содержанием фульвосоединений железа практически отсутствуют его гидрооксиды, и наоборот либо все эти комплексы присутствуют в минимальных концентрациях или отсутствуют вовсе. Именно эту картину при низких концентрациях ФК и ГК (табл. 1) мы и наблюдаем в термальных водах БРЗ. Кроме этого, при высоких значениях рН (в данном случае >8) концентрация иона ОН⁻ высокая и она вытесняет анионы фульвокислот из координационной сферы комплексных соединений [42].

Анализ миграции микрокомпонентов также позволяет выделить некоторые их особенности. Литий мигрирует в основном в ионной и карбонатной форме, а алюминий, марганец, бром, кремний – в оксидных и гидрооксидных формах (табл. 2).

Отдельно выделяется Sr, концентрации которого достигают 300–542 мгк/л, а в трех пробах – № 8, 10 и 15, соответственно, 1285, 1567 и 2742 мкг/л. Установлено, что последние характеризуются нейтральной и слабощелочной средой (рН 7,4-8,2), в то время как во всех остальных источниках щелочные условия рН 8,7-9,7. Действительно, стронций в термальных водах может присутствовать в различных формах и концентрациях, в зависимости от разных условий - вмещающих пород, температуры и, конечно же, рН. Если в районе распространения терм присутствуют Sr-содержащие минералы (стронциевые карбонаты или сульфаты), его концентрация может быть выше. Изучение минералогического состава водовмещающих пород не входит в задачи данной работы, поэтому в этой статье не рассматривается и является следующим этапом. Другим фактором, от которого зависит концентрация и формы миграции стронция в водах, является рН. В кислой среде стронций чаще находится в ионной форме Sr^{2+} , которая более растворима. Валовые содержания ионной формы стронция в термах БРЗ составляют от 79,0 до 99,5 % (табл. 2). Кроме этого, в зависимости от рН и температуры Sr может образовывать комплексы с различными анионами, что также влияет на его растворимость и миграцию в воде. В условиях высоких температур терм растворимость некоторых минералов может увеличиваться, что приводит к большей концентрации стронция [4]. Вторая по значимости в процентном соотношении форма стронция в термах БРЗ является SrSO₄, составляющая от 13 до 20 %. Как упомянуто выше, сульфатная форма доминирует среди остальных форм. Содержание Sr также может зависеть от наличия других элементов и соединений в воде, таких как кальций, магний и карбонаты. Например, конкуренция за растворимость между Sr и Ca может влиять на концентрацию первого в термальных водах. Стоит также не забывать, что в некоторых термальных источниках могут присутствовать микроорганизмы, которые способны влиять на химический состав воды, кислотно-щелочной баланс и в конечном итоге содержание стронция [45, 46].

Содержание и формы миграции алюминия в термальных водах также зависят от рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh). Так, до 99 % валовых концентраций алюминия содержится в виде алюмината ((AlO₂)⁻), которые могут участвовать в различных реакциях, включая реакции с кислотами и основаниями. В кислых условиях алюминий может существовать в растворимой форме, как Al³⁺. Опробованные нами воды имеют в основном щелочной состав, реже слабощелочной (табл. 1). По результатам проведенных термодинамических расчетов алюминий в ионной форме нами не установлен. Щелочная среда, напротив, является благоприятной для образования алюминат-иона, когда алюминий находится в более высоком окислительном состоянии. Как правило, (AlO₂)⁻ является продуктом растворения гидроксид алюминия $(Al(OH)_3)$ [33]

$Al(OH)_3+OH^-\rightarrow AlO_2^-+3H_2O.$

Согласно литературным данным в нейтральных и щелочных условиях (рН выше 6-7) алюминий начинает формировать нерастворимые гидроксиды, такие как Al(OH)₃, что приводит к снижению его растворимости и концентрации в воде [33]. Расчетные содержания (Al(OH)₃) в водах составляют десятые и сотые проценты от валовых концентраций форм Al, что является весьма характерным для слабощелочных и щелочных терм. В окислительных условиях Al может быть более устойчивым в водорастворимой форме. Однако окислительные условия могут способствовать образованию различных оксидов и гидроксидов алюминия, что также может снижать его концентрацию в растворе. В восстановительных условиях возможно образование нерастворимых форм алюминия, что может приводить к его осаждению. Это может уменьшить содержание Al в термальных водах.

Марганец в термальных водах может играть важную роль в различных геохимических и биогеохимических процессах. В исследуемых водах от 63 до 99 % валового содержания марганца присутствует в форме MnCO₃ (табл. 2). На растворимость марганца в термальных водах часто влияют высокие температуры и изменяющиеся значения pH. При высоких температурах и низких значениях pH Mn может существовать в растворенной форме, что увеличивает его доступность для биологических процессов. В термальных источниках происходят окислительно-восстановительные реакции, в которых марганец может выступать как окислитель или восстановитель. В зависимости от условий Мп переходит между различными валентными состояниями (например, Mn^{2+} в составе подземных вод БРЗ и Mn^{4+}). Кроме этого, Мп является важным микроэлементом для многих организмов, включая бактерии и водоросли. В термальных водах Мп способствует росту определенных микробных сообществ, которые используют Мп в своих метаболических процессах, что приводит к снижению концентрации Mn в воде [47].

Что касается фтора, то по результатам термодинамических расчетов ионная форма F составляет 83–99 % валовых содержаний. Фторид-ион растворяется в воде и может быть результатом диссоциации фторсодержащих минералов. В зависимости от условий (например, pH и концентрации других ионов) фтор может образовывать комплексы с металлами, такими как алюминий, железо и другие. Эти комплексы могут влиять на мобильность и биодоступность фтора. Однако валовое содержание этих форм на столько незначительно (десятые доли процентов), что их влиянием можно пренебречь.

Бром в термальных водах может присутствовать в различных формах, аналогично фтору. Чаще всего это ионная форма, однако по результатам наших термодинамических расчетов установлено, что Br в исследованных термах встречается в виде BrO-(100 % валового содержания), который образуется в результате окислительных процессов, когда бромидные ионы взаимодействуют с кислородом или другими окислителями в воде. Гипобромит (BrO⁻) и другие оксиды брома могут образовываться в присутствии окислителей. Это может происходить, например, в результате взаимодействия термальных вод с атмосферным кислородом или другими химическими веществами. В связи с тем, что все опробованные нами термальные источники являются естественными выходами из горных пород, естественное взаимодействие подземных вод с атмосферным воздухом неизбежно. Кроме этого, оксиды брома, как правило, менее стабильны, чем бромиды, и могут быстро реагировать с другими веществами в воде, что затрудняет их обнаружение и изучение [4].

Содержание кремния в изученных водах доминирует (100 %) в виде ионного соединения (HSi_2O_6)³⁻, известного как гидросиликат. Содержание кремния в других формах присутствует в незначительных количествах и не играет весомой роли при расчете их валовых концентраций. В термальных водах (HSi_2O_6)³⁻ может варьироваться в зависимости от геологических условий, температуры и химического состава воды. Гидросиликаты являются важными компонентами в термальных источниках, так как они могут влиять на минерализацию воды и образовывать различные осадки. Кроме этого, высокое содержание кремния часто связано с процессами выветривания силикатных минералов, а также с взаимодействием горячей воды с горными породами. Высокие температуры способствуют растворению кремния, что может приводить к образованию различных силикатных и гидросиликатных форм. Более подробно разобраться в этом вопросе мы планируем на следующем этапе наших работ.

Заключение

В центральной части Байкальской рифтовой зоны сформировались благоприятные геологические условия для разгрузки термальных вод на поверхность. Это связано в основном с широким распространением разрывных нарушений сбросового типа. В пределах рифтовой зоны формируются термальные воды в основном сульфатного натриевого и сульфатно-гидрокарбонатного натриевого типа.

Расчеты форм миграций основных ионов и части микрокомпонентов в термальных водах Байкальской рифтовой зоны показали следующие результаты:

 Среди основных катионов натрий (Na⁺) и калий (K⁺) в основном мигрируют в простой ионной форме, составляя более 90 % от валового содержания. Для Ca^{2+} и Mg^{2+} содержание ионной формы значительно ниже (30–50 и 20–25 % соответственно).

- 2. В результате проведенных исследований установлено, что в термальных водах доминируют сульфатные формы. Наибольшее количество сульфатных комплексов образуют кальций, магний, литий, натрий и калий, что связано с высокой концентрацией сульфат-иона в водах. Некоторые элементы (железо, марганец, литий) образуют карбонатные комплексы, однако для основных катионов и многих микрокомпонентов концентрации карбонатных форм очень низкие или отсутствуют ввиду особенностей среды.
- Несмотря на щелочную среду термальных вод, карбонатные формы в воде практически отсутствуют вследствие уменьшения растворимости карбонатов при повышении температуры.

Проведенные исследования подчеркивают комплексность распределения химических элементов в термальных водах, а также важность учета различных факторов при изучении их состава. Это открывает возможности для дальнейших исследований, включая оценку степени равновесия терм с минералами вмещающих пород, изучение процессов перераспределения химических элементов в системе вода-порода и выявление процессов и механизмов формирования состава терм в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюснин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 5. С. 647–664.
- 2. Гаррельс Р.М. Растворы, минералы, равновесия. М.: Изд-во «Мир», 1968. 368 с.
- 3. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. М.: ВНТИЦ, 2005. 7 с.
- 4. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Изд-во ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
- 5. Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Иваньковского водохранилища // Вестник Московского Университета Сер. 4. Геология. 2011. № 2. С. 5–59.
- 6. Никитенков А.Н., Новиков Д.А., Коренева Т.В. Формы миграции химических элементов в радоновых водах юга Сибири // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2023. № 2 (54). С. 81–90.
- 7. Сидкина Е.С., Торопов А.С., Конышев А.А. Геохимические особенности природных вод карьеров строительного камня Питкярантского района (Карелия) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 4. С. 7–21. DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3954.
- 8. Колубаева Ю.В. Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской складчатой зоны // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2013. Т. 322. № 1. С. 136–141.
- Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов в подземных водах угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 76–89. DOI: 10.18799/24131830/2022/3/3464.
- 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. – Vol. 2. – P. 1291–1300.
- 11. 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. Vol. 18. № 5. P. 828–837.
- 12. 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. P. 313–335.
- 13. 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. Vol. 132. P. 352–362.

- Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids // Radiochimica Acta. 2000. – Vol. 88. – P. 345–353.
- 15. 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.
- 16. 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.
- 17. Abualhaija M.M., Whitby H., Constant M.G. Competition between copper and iron for humic ligands inestuarine waters // Marine Chemistry. - 2015. - Vol. 172. - P. 46-56. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.03.010.
- 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 Analitical Chemistry. - 2017. - Vol. 66. - № 12. - P. 875–883.
- 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. – Vol. 656. – P. 29–38.
- 20. 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. № 2. P. 141–158.
- 21. 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. DOI: 10.18799/24131830/2021/2/3056.
- 22. Малова А.И., Сидкина Е.С., Рыженко Б.Н. Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы «водапорода»: формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1128–1140.
- 23. Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурят. кн. Изд-во, 1978. 162 с.
- 24. Michard G. Behavior of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot water from granitic areas // Chemical Geology. 1990. Vol. 89. P. 117–134. DOI: 10.1016/0009-2541(90)90062-C.
- Изотопы гелия во флюидах Байкальской рифтовой зоны / Б.Г. Поляк, Э.М. Прасолов, И.Н. Толстихин, С.В. Козловцева, В.И. Кононов, М.Д. Хуторской // Известия академии наук СССР. – 1992. – Т. 10. – С. 18–33.
- 26. Origin and circulation patterns of deep and shallow hydrothermal fluids in the Mt. Amiata geothermal region (central Italy) / A. Minissale, G. Magro, F. Tassi, C. Verrucchi // Proc. 8th International Symposium on Water Rock Interaction / Eds. Y. Kharaka, O.V. Chudaev. Rotterdam: Balkema, 1995. P. 523–528.
- 27. Yum B.W. Movement and hydrogeochemistry of thermal waters in granite at Gosuns, Republic of Korea // Proc. 8th International Symposium on Water-Rock Interaction / Eds. Y. Kharaka, O.V. Chudaev. Rotterdam: Balkema, 1995. P. 401–404.
- 28. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода-порода» // Геохимия. 2013. Т. 12. С. 1090–1104.
- 29. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China / S.L. Shvartsev, Z. Sun, S.V. Borzenko, B. Gao, O.G. Tokarenko, E.V. Zippa // Applied Geochemistry. 2018. Vol. 96. P. 113–130. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.06.010.
- 30. Pasvanoğlu S., Çelik M. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province // Geothermics. – 2018. – Vol. 71. – P. 88–107. DOI: 10.1016/j.geothermics.2017.08.012
- 31. Origin, evolution and geothermometry of the thermal waters in the Gölemezli Geothermal Field, Denizli Basin (SW Anatolia, Turkey) / H. Alçiçek, A. Bülbül, A. Brogi, D. Liotta, G. Ruggieri, E. Capezzuoli, M. Meccheri, İ. Yavuzer, M.C. Alçiçek // Journal of Volcanology and Geothermal Resources. 2018. Vol. 349. P. 1–30. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2017.07.021.
- 32. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. 2020. Vol. 116. 104579. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104579.
- 33. De Broe M.E., Coburn J.W. Aluminum and renal failure // Developments in Nephrology. Dordrecht: Kluwer Acad Publ, 1990. P. 99–378. DOI: 10.1007/978-94-009-1868-9.
- 34. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления // Труды Геологического института. М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
- 35. Шварцев С.Л., Зиппа Е.В., Борзенко С.В. Природа низкой солености и особенности состава термальных вод провинции Цзянси (Китай) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 2. С. 243–262. DOI: 10.15372/GiG2019105.
- 36. Comparison of hydrogeological characteristics and genesis of the Xiaguan Hot Spring and the Butterfly Spring in Yunnan of China / Y.Q. Wu, X. Zhou, M.M. Wang, L.Y. Zhuo, H.F. Xu, Y. Liu // Journal of Hydrology. – 2021. – Vol. 593. – 125922. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125922.
- 37. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk Sea coast, Far East of Asia) / I.V. Bragin, E.V. Zippa, G.A. Chelnokov, N.A. Kharitonova // Water. 2021. Vol. 13 (9). 1140. DOI: 10.3390/w13091140.
- 38. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм в системах «вода–гранит» и «вода–порфирит» // Геохимия. 2023. Т. 68. № 3. С. 285–293. DOI: 10.31857/S0016752523030093.
- 39. Geochemical and isotopic techniques constraints on the origin, evolution, and residence time of low-enthalpy geothermal water in Western Wugongshan, SE China / L. Wang, K. Liu, Y. Ma, Y. Zhang, J. Tong, W. Jia, S. Zhang, J. Sun // Acta Geology Sinica. English Edition. – 2024. – Vol. 98. – P. 801–818. DOI: 10.1111/1755-6724.15161.
- 40. Состав и условия формирования азотно-кремнистых терм Амгинской группы (Северо-Восток Приморского края) / И.В. Брагин, А.А. Павлов, Г.А. Челноков, В.Ю. Лаврушин, Н.А. Харитонова // Тихоокеанская геология. 2024. Т. 43. № 2. С. 90–101. DOI: 10.30911/0207-4028-2024-43-2-90-101.

- 41. Микроэлементы в термальных водах северного Тянь-Шаня: распределение и механизмы накопления / Н.А. Харитонова, М.А. Соколовская, Е.И. Барановская, Г.А. Челноков, А.А. Карабцов, Л.Н. Чернощеков, И.В. Брагин // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2024. Т. 63. № 4. С. 70–86. DOI: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-4-70-86.
- Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В.А. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев, В.П. Зверев, М.Б. Букаты, М.В. Мироненко, М.В. Чарыкова, О.В. Чудаев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – Т. 1. – 244 с.
- 43. Лунина О.В. Разломы плиоцен-четвертичной активизацииюга Восточной Сибири и их роль в развитии сейсмически индуцированных геологических процессов: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Иркутск, 2015. 359 с.
- 44. Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист N-49 – Чита: объяснительная записка / Н.А. Фишев, К.М. Шелгачев, В.И. Игнатович, Ю.П. Гусев и др. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011. 604 с.
- 45. Микробиологический состав термальных вод Приморского края / Е.Г. Калитина, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитонова // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2014. № 1. С. 160–163.
- 46. Микробные сообщества Кульдурских термальных источников и их участие в накоплении микроэлементов и минералообразовании / Е.Г. Лебедева, Н.А. Харитонова, И.В. Брагин, Т.В. Кузьмина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 1. – С. 116–125.
- 47. A rare earth element signature of bacteria in natural waters? / Y. Takahashi, T. Hirata, H. Shimizu, T. Ozaki, D. Fortin // Chemical geology. 2008. Vol. 244. P. 569-583.

Информация об авторах

Евгения Витальевна Домрочева, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0001-9515-4296

Елена Владимировна Зиппа, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; zev-92@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-0954-2116

Поступила в редакцию: 24.12.2024 Поступила после рецензирования: 10.01.2025 Принята к публикации: 02.04.2025

References

- Plyusnin A.M., Chernyavskii M.K., Zamana L.V., Shvartsev S.L., Tokarenko O.G. Hydrogeochemical peculiarities of the composition of nitric thermal waters in the Baikal Rift Zone. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, t. 54, no. 5, pp. 495–508. (In Russ.) DOI: 10.1016/j.rgg.2013.04.002.
- 2. Garrels R.M, Christ C.L. Solutions, Minerals, and Equilibria. New York, Harper and Row, 1965. 368 p.
- 3. Bukaty M.B. Advertising and technical description of the HydroGeo software package. State number registration of algorithms and programs in the All-Russian Scientific and Technical Information Center (RSTIC). Moscow, VNTITs Publ., 2005. 7 p. (In Russ.)
- 4. Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets B.N. *Geochemistry of Groundwaters. Theoretical, applied and ecological aspects.* Moscow, CentrLitNefteGas Publ., 2012. 672 p. (In Russ.)
- 5. Lipatnikova O.A., Grichuk D.V. Thermodynamic modeling of heavy metals forms in bottom sediments of the Ivankovsky Reservoir. *Moscow University Geology Bulletin Ser. 4. Geology*, 2011, no. 2, pp. 5–59. (In Russ.) DOI: 10.3103/s0145875211020062.
- 6. Nikitenkov A.N., Novikov D.A., Korneeva T.V. Forms of migration of chemical elements in radon waters in the South of Siberia. *Geology and mineral resources of Siberia*, 2023, no. 2 (54), pp. 81–90. (In Russ) DOI: 10.20403/2078-0575-2023-2-81-90
- Sidkina E.S., Toropov A.S., Konyshev A.A. Geochemical features of natural water of building stone quarries in Pitkäranta area (Karelia). Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2023, vol. 334, no. 4, pp. 7–21. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3954
- 8. Kolubaeva Y.V. Forms of migration of chemical elements in the waters of the northern part of the Kolyvan-Tomsk folded zone. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2013, vol. 322, no. 1, pp. 136–141. (In Russ.)
- 9. Lepokurova O.E., Trifonov N.S., Domrocheva E.V. Migration forms of the main ions of groundwater in coal-bearing sediments of Kuzbass with an emphasis on compounds with humic acids (based on modeling results). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 76–89. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775
- 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.
- 11. 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.
- 12. 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.
- 13. 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.

- 14. 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.
- 15. 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 Russ.) DOI: 10.1134/S0016702920020032
- 16. 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.
- 17. Abualhaija M.M., Whitby H., Constant M.G. Competition between copper and iron for humic ligands inestuarine waters. *Marine Chemistry*, 2015, vol. 172, pp. 46–56. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.03.010.
- 18. 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.
- Tang J., Zhuang L., Yu Z., Liu X., Wang Y., Wen P., Zhou S. Insight into complexation of Cu(II) to hyperthermophilic compostderived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two dimensional correlation analyses. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 656, pp. 29–38.
- 20. 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.
- 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). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 200–213. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2024/10/4775
- 22. Malova A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N., Lomonosov M.V. Dia-mond deposit model as a water-rock system: forms of migration, saturation of groundwater relative to rock-forming and ore miner-als, environmental assessment of water quality. *Geochemistry*, 2017, no. 12, pp. 1128–1140. (In Russ.)
- 23. Borisenko I.M., Zamana L.V. Mineral water of Buryat ASSR. Ulan-Ude, Buryatskoe knizhnoe Izdatelstvo, 1978. 162 p. (In Russ.)
- 24. Michard G. Behavior of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot water from granitic areas. *Chemical Geology*, 1990, vol. 89, pp. 117–134. DOI: 10.1016/0009-2541(90)90062-C.
- 25. Polyak B.G., Prasolov E.M., Tolstikhin I.N., Kozlovtseva S.V., Kononov V.I., Khutorskii M.D. Helium isotopes in fluids of the Baikal Rift Zone. *Izvestiya akademii nauk SSSR. Seriya Geology*, 1992, no. 10, pp. 18–33. (In Russ.)
- 26. Minissale A., Magro G., Tassi F., Verrucchi C. Origin and circulation patterns of deep and shallow hydrothermal fluids in the Mt. A`miata geothermal region (central Italy). In Proceedings 8th International Symposium on Water Rock Interaction. Rotterdam, Balkema Publ., 1995. pp. 523–528.
- 27. Yum B.W. Movement and hydrogeochemistry of thermal waters in granite at Gosuns, Republic of Korea. *In Proceedings* δth *International Symposium on Water-Rock Interaction.* Rotterdam, Balkema Publ., 1995. pp. 401–404.
- 28. Pavlov S.K., Chudnenko K.V. Formation of nitrogen-rich hot springs: modeling physicochemical interactions in a water-granite system. *Geochemistry International*, 2013, vol. 51 (12), pp. 981–993.
- 29. Shvartsev S.L., Sun Z., Borzenko S.V., Gao B., Tokarenko O.G., Zippa E.V. Geochemistry of the thermal waters in Jiangxi Province, China. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 96, pp. 113–130. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.06.010.
- 30. Pasvanoğlu S., Çelik M. A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province. *Geothermics*, 2018, vol. 71, pp. 88–107. DOI: 10.1016/j.geothermics.2017.08.012
- Alçiçek H., Bülbül A., Brogi A., Liotta D., Ruggieri G., Capezzuoli E., Meccheri M., Yavuzer İ., Alçiçek M.C. Origin, evolution and geothermometry of the thermal waters in the Gölemezli Geothermal Field, Denizli Basin (SW Anatolia, Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Resources*, 2018, vol. 349, pp. 1–30. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2017.07.021.
- 32. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116, 104579. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104579.
- 33. De M.E., Broe J.W. Coburn Aluminum and Renal Failure. *Developments in Nephrology 26.* Dordrecht, Kluwer Academic Publ., 1990. 378 p. DOI: 10.1007/978-94-009-1868-9.
- 34. Lavrushin V.Yu. Underground fluids of the Greater Caucasus and its surroundings. Moscow, GEOS Publ., 2012. 348 p.
- 35. Shvartsev S.L., Zippa E.V., Borzenko S.V. The Nature of Low Salinity and Composition Peculiarities of Thermal Waters in Jiangxi Province (China). *Russian Geology and Geophysics*, 2020, vol. 61, no. 2, pp. 196–213. (In Russ.) DOI: 10.15372/GiG2019105.
- 36. Wu Y.Q., Zhou X., Wang M.M., Zhuo L.Y., Xu H.F., Liu Y. Comparison of hydrogeological characteristics and genesis of the Xiaguan Hot Spring and the Butterfly Spring in Yunnan of China. *Journal of Hydrology*, 2021, vol. 593, 125922. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125922.
- 37. Bragin I.V., Zippa E.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk Sea Coast, Far East of Asia). *Water*, 2021, vol. 13 (9), 1140. DOI: 10.3390/w13091140.
- 38. Pavlov S.K., Chudnenko K.F. Formation of nitric thermal waters in systems «water-granite» and «water-porphyri». *Geochemistry*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 285–293. DOI: 10.31857/S0016752523030093. (In Russ.)
- 39. Wang L., Liu K., Ma Y., Zhang Y., Tong J., Jia W., Zhang S., Sun J. Geochemical and isotopic techniques constraints on the origin, evolution, and residence time of low-enthalpy geothermal water in Western Wugongshan, SE China. Acta Geology Sinica. English Edition, 2024, vol. 98, pp. 801–818. DOI: 10.1111/1755-6724.15161.

- Bragin I.V., Pavlov A.A., Chelnokov G.A., Lavrushin V.Yu., Kharitonova N.A. Composition and formation conditions of nitrogen-siliceous thermal waters of the Amga group (northeast of Primorsky krai). *Tikhokeanskaya geologiya*, 2024, vol. 43, no. 2, pp. 90–101. (In Russ.) DOI: 10.30911/0207-4028-2024-43-2-90-101.
- Kharitonova N.A., Sokolovskaya M.A., Baranovskaya E.I., Chelnokov G.A., Karabtsov A.A, Chernoshchekov L.N., Bragin I.V. Trace elements in thermal waters of the northern Tien Shan: distribution and fate. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, 2024, vol. 63, no. 4, pp. 70–86. (In Russ.) DOI: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-4-70-86.
- 42. Alekseev V.A., Ryzhenko B.N., Shvartsev S.L., Zverev V.P., Bukaty M.B., Mironenko M.V., Charykova M.V., Chudaev O.V. Geological evolution and self-organization of the water-rock system. Vol. 1 Water-rock system in the Earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium, and modeling. Novosibirsk, Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk Publ., 2005. 244 p. (In Russ.)
- 43. Lunina O.V. Faults of the Pliocene-Quaternary activation of the south of Eastern Siberia and their role in the development of seismically induced geological processes. Dr. Diss. Irkutsk, 2015. 359 p. (In Russ.)
- 44. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third version). Seriya Aldan-Transbaikal. List N-49-Chita. Eds. N.A. Fishev, K.M. Shelgachev, V.I. Ignatovich, Yu.P. Gusev. Saint Petersburg, VSEGEI Publ., 2011. 604 p. (In Russ.)
- 45. Kalitina E.G., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. Microbiological composition of thermal waters of Primorsky Krai. *Bulletin of the V. G. Shukhov BSTU*, 2014, no. 1, pp. 160–163. (In Russ.)
- 46. Lebedeva E.G., Kharitonova N.A., Bragin I.V., Kuzmina T.V. Microbial communities of the Kuldur thermal springs and their participation in the accumulation of microelements and mineral formation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 1, pp. 116–125. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/1/3796.
- 47. Takahashi Y., Hirata T., Shimizu H., Ozaki T., Fortin D. A rare earth element signature of bacteria in natural waters? *Chemic al geology*, 2008, vol. 244, pp. 569–583.

Information about the authors

Evgeniya V. Domrocheva, Cand. Sc., Senior Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation; DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/0000-0001-9515-4296

Elena V. Zippa, Cand. Sc., Senior Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation; zev-92@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-0954-2116

Received: 24.12.2024 Revised: 10.01.2025 Accepted: 02.04.2025