

На правах рукописи



ИВАНОВА Ирина Сергеевна

**ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ
ЧАСТИ СРЕДНЕОБСКОГО БАССЕЙНА**

25.00.07 – Гидрогеология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор **Шварцев Степан Львович**

Научный консультант: кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы Национального центра научных исследований Франции **Покровский Олег Сергеевич**

Официальные оппоненты: **Земцов Валерий Алексеевич**
доктор географических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой гидрологии

Быкова Валентина Васильевна

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», доцент

Ведущая организация: ОАО «Томскгеомониторинг», г. Томск

Защита состоится «25» марта 2013 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 при ФГБОУ ВПО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

Автореферат разослан «23» января 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.г.-м.н.



Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Подземные воды играют важную роль в жизни человека, так как являются основным источником для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Разнообразие химического состава подземных вод часто предопределяет несоответствие качества вод санитарно-гигиеническим требованиям и к необходимости водоподготовки. Среди химических элементов, осложняющих использование подземных вод для водоснабжения населения, является железо, которое широко распространено на территории Среднеобского бассейна.

Железосодержащими С.Р. Крайнов с соавторами (2004) называют воды с повышенным содержанием железа, в отличие от железистых минеральных, к которым относятся воды, оказывающие физиологическое воздействие на организм человека (Овчинников, 1963). Железосодержащие воды обычно содержат от 1 до 20 мг/л, иногда до 40 мг/л суммарного железа. В зоне активного водообмена гумидного климата широко развиты железосодержащие пресные и реже солоноватые воды: на Кольском полуострове, Карелии, Архангельской, Вологодской и других областях севера Европейской части России, Урале, Западной и Восточной Сибири, Дальнем Востоке, Забайкальском и Приморском краях, Белоруссии, Литве и т.д. Такие же железосодержащие воды развиты на небольшой глубине и во многих артезианских бассейнах: Московском, Припятском, Чулымском, Амурском, Минусинском и др.

Особенно показательна в этом плане Западная Сибирь, в недрах которой железосодержащие воды пользуются наиболее широким распространением, образуя целую провинцию. Начиная с глубин 10–30 м, а на территории болот даже 2–5 м, подземные воды повсеместно обогащены железом, содержания которого нередко достигают 30–40 мг/л. Вместе с тем многие детали механизмов концентрирования Fe в подземных водах до сих пор слабо изучены. Особенно это касается источников Fe, которые и по настоящее время вызывают дискуссии.

ЦЕЛЬЮ данной работы является изучение условий формирования пресных железосодержащих подземных вод и выявление в них источников железа.

ОБЪЕКТАМИ исследований в данной работе являются пресные железосодержащие подземные воды, включая болотные, в пределах юго-восточной части Среднеобского бассейна (Гидрогеология СССР, 1977), которые распространены в породах от четвертичного до палеозойского возраста.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ можно сформулировать следующим образом:

- 1) исследовать химический состав подземных вод основных водоносных комплексов зоны активного водообмена юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна;
- 2) изучить распространенность железосодержащих подземных вод на территории юго-восточной части Среднеобского бассейна;

- 3) выявить основные формы миграции железа и особенности его накопления в подземных водах;
- 4) установить степень равновесия железосодержащих подземных вод с основными минералами водовмещающих горных пород;
- 5) выявить возможные источники железа и механизмы формирования железосодержащих подземных вод.

ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В основу диссертационной работы положены фондовые и личные данные автора по химическому составу железосодержащих подземных вод, в том числе и болотных.

Химический анализ железосодержащих вод проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» ИПР ТПУ, а также в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы Национального центра научных исследований (Франция). Непосредственно в полевых условиях *in situ* проводился анализ для быстроизменяющихся компонентов, таких как T, Eh, pH, удельная электрическая проводимость с использованием портативного мультипараметрового анализатора Water Test. Содержание ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , $\text{CO}_{2\text{св}}$ и растворенный O_2 определялись при помощи колориметрического и титриметрического методов. В стационарных лабораториях для определения макро- и микрокомпонентного состава подземных вод были использованы следующие методы анализов: титриметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, потенциометрия, турбидиметрия, беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, инверсионная вольтамперометрия, жидкостная хроматография, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрический метод с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

При обработке данных химического состава автором использовались следующие программные комплексы: Microsoft Excel, Corel Draw, Surfer. Расчеты термодинамических равновесий в системе вода–порода проводились при помощи физико-химических методов, разработанных в 1960-х годах Р.М. Гаррелсом и Ч.Л. Крайстом. Гидрогеохимические расчеты осуществлялись с помощью программного пакета HydroGeo (Букаты, 2002).

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. Результаты исследований получены на современном сертифицируемом аналитическом оборудовании с использованием современных методик исследования химического состава вод. Теория построена на новых фактах и данных полученных автором, а также на обобщении данных по теме диссертации, опубликованных в ведущих российских и зарубежных изданиях. Используются современные методы компьютерной обработки аналитических данных, а также физико-химические методы для изучения форм миграции железа и марганца в подземных водах.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Детально изучена геохимия подземных вод юго-восточной части Среднеобского бассейна. Приведены новые данные по

химическому составу подземных вод верхней гидродинамической зоны. Впервые определен микрокомпонентный состав железосодержащих подземных вод масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP–MS). Выявлена вертикальная геохимическая зональность распределения железа в подземных водах. При помощи программного пакета HydroGeo рассчитаны основные формы миграции железа в подземных водах и степень равновесия подземных вод с ведущими минералами водовмещающих пород при пластовых условиях. На базе идей С.Л. Шварцева о геологической эволюции системы вода-порода обоснована новая точка зрения об источниках железа в подземных водах, а также выявлены новые механизмы формирования железосодержащих пресных подземных вод.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА заключался в сборе и обработке фактического материала. Начиная с 2009 г. автор принимал непосредственное участие в экспедиционных работах в составе лаборатории гидрогеохимии и геоэкологии Томского филиала Института геологии нефти и газа СО РАН (ТФ ИНГГ СО РАН), в результате которых им лично было отобрано 125 проб железосодержащих подземных вод. В процессе работы были изучены фондовые и опубликованные материалы предыдущих лет большого коллектива исследователей, полученные в ходе тематических работ при участии П.А. Удодова, Н.М. Рассказова, Н.А. Ермашовой, Ю.К. Смоленцева, Ю.Г. Копыловой, И.М. Земсковой, В.К. Попова, Л.И. Инишевой, С.Л. Шварцева, Д.С. Покровского, О.Г. Савичева, М.А. Здвижкова, Н.В. Видяйкиной и многих других, в результате которых обобщены геохимические данные по 240 точкам опробования подземных вод, 47 из которых являются болотными.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. В крупных населенных пунктах центральное водоснабжение поставляет воду надлежащего качества, достигаемого при помощи станций обезжелезивания. Однако в сельской местности, где более 30 % жителей пользуются водой без предварительной ее подготовки, проблема высокого содержания Fe в подземных водах стоит все еще остро. Результаты работы могут быть использованы при обосновании выбора источников водоснабжения, а также при обосновании выбора и оценке эффективности методов и технологий водоподготовки.

СВЯЗЬ РАБОТЫ С НАУЧНЫМИ ПРОГРАММАМИ И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМИ ТЕМАМИ. Результаты исследований уже использованы при выполнении региональных грантов РФФИ: № 09-05-00647, № 09-05-99034, № 11-05-98016; а также международных грантов РФФИ: № 08-05-92500, № 11-05-93112. Полученные результаты также использованы при выполнении государственного контракта № 11.519.11.6044.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ И ПУБЛИКАЦИИ. Отдельные разделы работы были представлены на 7 международных российских конференциях, в том числе и зарубежных: на Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы

геологии и освоения недр» (Томск, 2010), на V Международном научно-практическом Российско-германском семинаре КарлсТом 2010 (Томск, 2010), на Международной конференции, посвященной 80-летию кафедры ГИГЭ Томского политехнического университета (Томск, 2011), на VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «География, геоэкология, геология: опыт научных исследований» (Украина, Днепрпетровск, 2011), на Международной научно-практической конференции «Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии» (Москва, 2011), на XX Всероссийском совещании по подземным водам Востока России «Подземная гидросфера» (Иркутск, 2012), на Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Томск, 2012).

По теме диссертации опубликовано 10 работ, 3 из которых напечатаны в журналах, рекомендованных ВАК: «Разведка и охрана недр», 2010 г.; «Известия Томского политехнического университета», 2011 г.; «Вестник Томского государственного университета», 2011 г.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Кандидатская диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературных источников, состоящего из 169 наименований отечественных и зарубежных изданий. Работа изложена на 187 страницах, включая 42 рисунка, 17 таблиц.

БЛАГОДАРНОСТИ. За постоянную поддержку автор глубоко благодарен своему научному руководителю д.г.-м.н., профессору Степану Львовичу Шварцеву. Искреннюю признательность автор также выражает Олеся Евгеньевне Лепокуровой. Автор благодарен М.А. Здвижкову, Е.В. Домрочевой, а также коллективу ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» ТПУ, благодаря которым удалось собрать личную базу данных по химическому составу железосодержащих подземных вод для исследуемой территории. Отдельно автор выражает благодарность научному консультанту Олегу Сергеевичу Покровскому, старшему научному сотруднику лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы, Национального центра научных исследований Франции за научные консультации и предоставленную возможность проведения анализов.

Также автор выражает благодарность своей семье за поддержку, понимание и терпение.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. В верхней гидродинамической зоне изучаемого бассейна широко развиты пресные околонейтральные (рН от 6,8 до 7,5) железосодержащие ($Fe_{общ}$ до 30 мг/л) воды с высоким содержанием растворенных органических веществ ($C_{орг}$ от 10 до 160 мг/л), которые приурочены к небольшим глубинам (преимущественно до 200 м) и развиты в условиях глеевой (Eh от -100 до $+50$ мВ) геохимической среды.

Район исследований представляет равнинную заболоченную территорию, сложенную сверху неоген-четвертичными отложениями

мощностью до 350 м. Самый верх разреза этих отложений на большей части территории представлен слоями торфа мощностью до 6–8 м. Ниже неоген-четвертичных отложений залегают песчано-глинистые осадки палеогена мощностью 200–400 м, подстилаемые, в свою очередь, отложениями верхнего мела мощностью до 600 м (рис. 1).

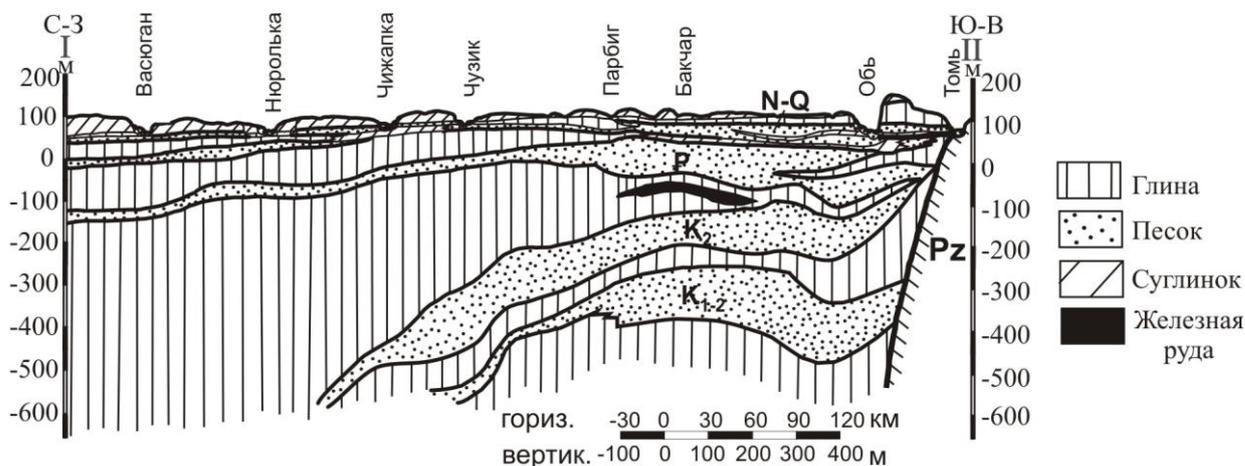


Рис. 1. Схематический геологический разрез. Составлен по данным И.М. Земсковой (1984). Линию геологического разреза см. на рис. 2.

В пределах исследуемой территории развиты два водоносных комплекса: эоцен-четвертичный и эоцен-верхнемеловой, разделенные на большей части территории мощным водоупором, представленным эоценовыми глинами. Каждый водоносный комплекс делится на несколько горизонтов, важнейшими среди которых являются неоген-четвертичный, палеогеновый и верхнемеловой.

Схема расположения пунктов отбора проб природных вод представлена на рис. 2.

Исследование химического состава *болотных вод*, показало, что все они являются кислыми и слабокислыми (особенно верховые и переходные болота) или околонеитральными (низинные болота), ультрапресными и пресными (общая минерализация колеблется от 12 до 385 мг/л) (табл. 1). Увеличение минерализации болотных вод от верховых к низинным обусловлено долей питания подземными водами.

По химическому составу воды, как правило, изменяются от гидрокарбонатных магниево-натриево-кальциевых до гидрокарбонатных кальциевых. Содержания хлор- и сульфат-ионов низкие и изменяются от 0,6 до 30 мг/л и от 0,3 до 31 мг/л, соответственно. Концентрации NO_3^- , PO_4 , NH_4^+ наоборот повышены относительно обычных пресных вод.

Замеры Eh в отдельных точках показали, что его значения составляют от -0,4 до +0,1 мВ, т.е. преобладает восстановительная среда. По данным Л.И. Инишевой и др. (2003), в торфяных залежах выделяются две этажно расположенные зоны. Верхняя зона небольшой мощности (до 50 см), характеризуется окислительной и переходной геохимическими средами. Нижняя более мощная зона (инертный слой) характеризуется отсутствием кислорода.

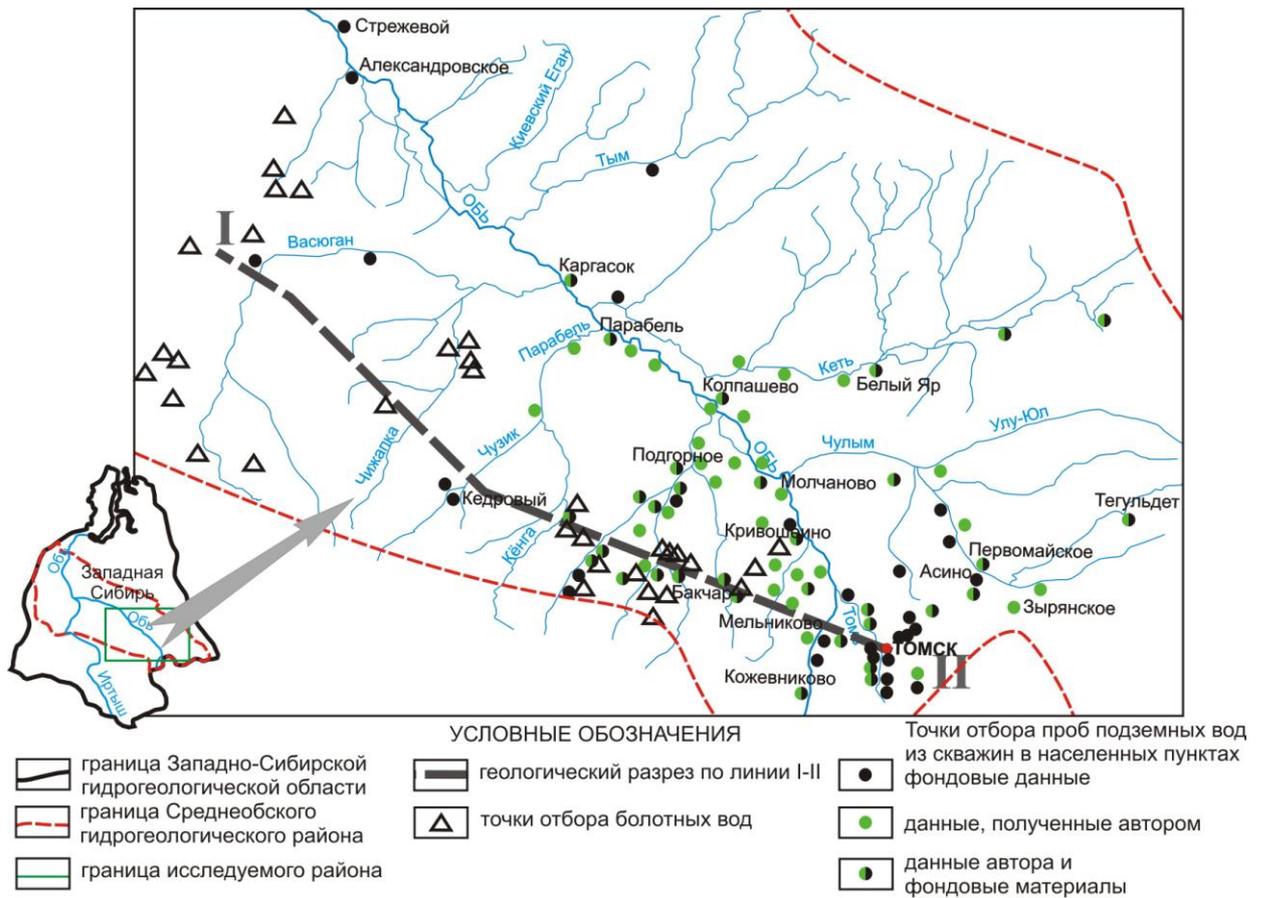


Рис. 2. Схема расположения пунктов отбора проб природных вод

Рассматриваемые воды исключительно богаты растворенным органическим веществом, суммарное содержание которого иногда значительно превышает сумму минеральных солей, особенно это характерно для верховых болот. В пересчете на $C_{орг}$ его количество колеблется от 10 до 160 мг/л или составляет до 78 % от суммы минеральных веществ. При этом с увеличением минерализации и рН вод величина $C_{орг}$ уменьшается (рис. 3). Среди органических соединений резко доминируют фульвовые кислоты, доля которых по $C_{орг}$ составляет 25–95 %. На втором месте гуминовые кислоты, доля которых составляет 5–20 %.

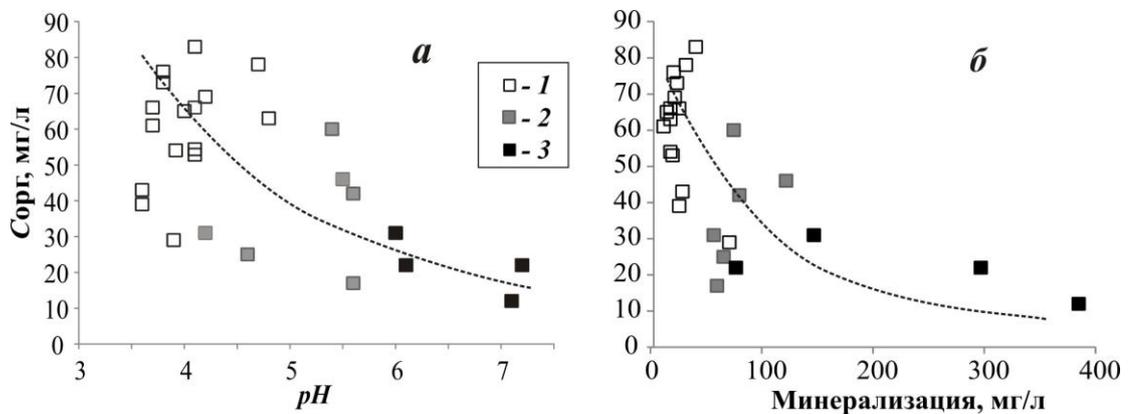


Рис. 3. Зависимости $C_{орг}$ от рН (а) и суммы солей (б) в болотных водах: 1 – верховые болота; 2 – переходные; 3 – низинные

Таблица 1. Пределы содержаний химических элементов и средний химический состав болотных вод, мг/л

Компонент	Верховые болота			Переходные болота			Низинные болота		
	мин	макс	сред	мин	макс	сред	мин	макс	сред
pH	3,6	4,8	4,0	4,2	5,6	5,2	6,0	7,2	6,6
Σ	12	71	26	57,0	122,0	79,7	77,0	385,0	226,5
HCO_3^-	0,5	11,8	4,6	5,0	30,5	13,8	37,0	220,0	128,3
SO_4^{2-}	0,3	11,0	5,0	0,5	9,2	3,0	2,0	31,0	10,9
Cl ⁻	0,6	29,9	4,8	3,5	28,4	12,3	1,2	21,3	9,2
Ca ²⁺	0,5	6,2	2,6	2,0	20,0	11,8	14,0	156,8	60,8
Mg ²⁺	0,1	4,0	1,1	0,3	48,8	12,3	1,2	12,0	7,7
Na ⁺	0,1	11,0	2,2	0,1	8,6	2,4	1,0	6,1	3,4
K ⁺	0,1	2,3	0,8	0,1	1,0	0,5	0,2	2,0	0,1
NH ₄ ⁺	0,5	15,6	2,5	1,6	7,8	4,8	1,2	3,7	2,1
NO ₃ ⁻	0,2	5,2	0,8	0,1	3,1	0,8	0,3	6,9	2,3
NO ₂ ⁻	0,01	0,1	0,04	0,01	0,11	0,06	0,01	0,1	0,1
Fe_{общ}	0,2	4,8	2,2	0,4	17,5	4,5	0,4	2,3	1,4
Fe ²⁺	0,1	2,9	1,2	0,1	8,7	2,0	0,1	0,2	0,2
C _{орг}	39,0	165,0	73,3	17,0	120,0	59,4	12,0	31,0	21,8
ФК	10,1	95,1	46,1	13,6	61,2	39,0	6,0	25,8	12,7
ГК	1,7	21,7	10,6	3,0	17,3	6,2	1,3	11,6	7,1
Число проб	23			13			11		

Примечания: Σ – общая минерализация; ФК – фульвовые кислоты; ГК – гуминовые кислоты

Болотные воды характеризуются высоким содержанием железа, концентрации которого по некоторым данным достигают 85 мг/л (Ермашова, 1971). По данным автора суммарное содержание Fe в болотных водах колеблется от 0,2 до 17,5 мг/л и в среднем составляет 3 мг/л. Наблюдается тенденция нарастания величины его концентрации от верховых болот к низинным, как и для всех элементов макросостава, кроме органических веществ, для которых выявлена обратная закономерность. В подавляющем большинстве случаев Fe²⁺ преобладает над Fe³⁺, хотя и незначительно. При этом в верховых болотах Fe³⁺ и Fe²⁺ присутствуют в водах в сопоставимых количествах.

Химический состав пресных подземных вод представлен в табл. 2. Глубина отбора составляет от 10 до 590 м.

По основным физико-химическим свойствам *подземные воды неоген-четвертичных отложений* являются пресными (минерализация от 130 до 420 мг/л), гидрокарбонатными, преимущественно кальциевыми или кальциево-магниевыми, слабокислыми и околонеутральными (6,2–7,2). Содержание HCO₃⁻ изменяется в широких пределах от 98 до 313 мг/л. Ионы SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺ и K⁺ имеют сугубо подчиненное значение в составе солей.

Воды характеризуются высоким содержанием органических веществ, которые представлены в основном соединениями гумусового ряда – фульвовыми и гуминовыми кислотами. Содержание $C_{орг}$ в исследуемых водах изменяется в диапазоне от 1,5 до 55,2 мг/л и в среднем составляет 12,3 мг/л.

Таблица 2. Пределы содержаний химических элементов и средний химический состав подземных вод, мг/л

Компонент	Подземные воды отложений								
	Неоген-четвертичных			Палеогеновых			Верхнемеловых		
	мин	макс	сред	мин	макс	сред	мин	макс	сред
Eh, мВ	-135	14	-45	-203	193	-39	-167	-14	-71
pH	6,2	7,2	6,8	6,4	8,1	7,1	6,8	8,6	7,4
Σ	130	417	291	286	740	555	630	2702	1048
HCO_3^-	98	313	211	146	553	406	349	817	552
SO_4^{2-}	0,5	7,8	3,1	0,1	10,8	2,9	0,1	6	1,9
Cl ⁻	0,8	19,3	5,7	0,5	78,0	8,7	1,7	138	47
Ca ²⁺	20	82	48	34	142	97	2	147	84
Mg ²⁺	3,7	13,4	8,2	6,1	34,2	18,8	1,0	40,3	22,6
Na ⁺	4,0	22,0	8,7	6,0	47,5	14,6	43,0	900	216
K ⁺	0,6	1,2	0,9	0,4	1,8	1,15	0,6	7,75	2,56
Fe_{общ}	0,3	25,5	7,4	0,1	22,4	4,6	0,2	10,3	2,4
Fe ²⁺	0,3	23,1	6,9	0,1	13,2	4,3	0,1	5,6	1,5
Mn ²⁺	0,05	0,8	0,3	0,0	2,5	0,3	0,0	0,8	0,2
$C_{орг}$	1,5	55,2	12,3	2,7	12,2	5,8	0,5	4,3	1,7
Si ⁴⁺	2,4	15,6	10,7	2,3	19,2	11,0	4,0	18,2	11,2
Число проб	37			241			40		

Примечание: Σ – общая минерализация

Практически все воды неоген-четвертичных отложений обогащены Fe, содержания которого в некоторых точках достигают 25,5 мг/л, при средних концентрациях 7,4 мг/л, что превышает предельно допустимые концентрации для питьевых вод в 30, а иногда в 100 раз. Как показали исследования, с юго-запада на северо-восток территории содержание железа увеличивается в среднем в 3-4 раза. Это объясняется тем, что на севере повсеместно развиты болота, воды которых содержат большое количество органических веществ гумусового ряда. Фульво- и гуминовые кислоты, образуя с железом органоминеральные комплексы, способствуют его накоплению в водах.

Подземные воды палеогеновых отложений являются пресными, но отличаются повышенной минерализацией (от 300 до 740 мг/л). Они характеризуются более высокими значениями pH (6,4–8,1) и являются околонеутральными и слабощелочными. По химическому составу это гидрокарбонатные кальциевые воды, в северных районах встречаются

гидрокарбонатные магниевые-кальциевые. Содержание $C_{\text{орг}}$ в исследуемых водах снижается и изменяется в пределах от 2,7 до 12,2 мг/л и в среднем составляет 5,8 мг/л.

По сравнению с вышележащим горизонтом воды палеогеновых отложений содержат более низкие концентрации Fe общего достигающие 22,4 мг/л, при среднем значении 4,6 мг/л. Тем не менее, содержание этого элемента остается высоким практически повсеместно. С юга на северо-запад содержания Fe общего также увеличиваются, в среднем в 2-3 раза.

Подземные воды меловых отложений изучены недостаточно, но по имеющимся данным они относятся к пресным или солоноватым (минерализация изменяется от 0,6 до 2,7 г/л), отличаются повышенной щелочностью (рН 6,8–8,6). Наблюдается смена состава вод от гидрокарбонатных кальциевых до гидрокарбонатных натриевых (содовых) и даже хлоридных натриевых. В повышенных содержаниях присутствует практически во всех пробах Cl^- . Его содержание колеблется от 1,7 до 138 мг/л, в среднем составляет 47 мг/л. Иногда в незначительных концентрациях встречается SO_4^{2-} (до 6 мг/л). Содержание Fe общего в водах уменьшается и достигает 10,3 мг/л, при среднем значении 2,4 мг/л, но в целом, относительно ПДК, его концентрация остается высокой.

Таким образом, в четвертичных, неогеновых и палеогеновых отложениях развиты пресные, а в меловых – пресные и солоноватые воды. Все природные воды региона содержат повышенные и высокие концентрации ионов Fe до 25,5 мг/л, по некоторым данным до 40 мг/л (Шварцев, 2007).

Железосодержащие воды занимают верхнюю часть геологического разреза, которая характеризуется максимальным содержанием железа. Несмотря на рост с глубиной минерализации подземных вод и изменения их состава с гидрокарбонатного кальциевого на магниевый-натриевый, с глубиной содержание железа уменьшается (рис. 4а). Такая картина обусловлена тем, что с глубиной уменьшается содержание органических веществ в водах, которое образует с Fe комплексные соединения и способствует удержанию его в растворе (рис. 4б).

На рис. 4в видно, что наибольшее содержание железа в подземных водах приурочено к глеевой среде. В окислительной среде вода насыщается Fe^{3+} , которое, практически сразу, осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вследствие исключительно низкой растворимости этого соединения. Примерно в интервале $-150 - (+50)$ мВ формируются наибольшие концентрации железа. В более восстановительной сероводородной среде (<-200 мВ) концентрации уменьшаются, здесь железо выпадает из раствора в виде труднорастворимых сульфидов. Таким образом, переходная глеевая среда оказывается наиболее благоприятной для накопления Fe^{2+} в воде, в нашем случае она формируется в верхней части геологического разреза. При этом в щелочных растворах содержание железа ниже, чем в нейтральных и слабокислых (рис. 4г).

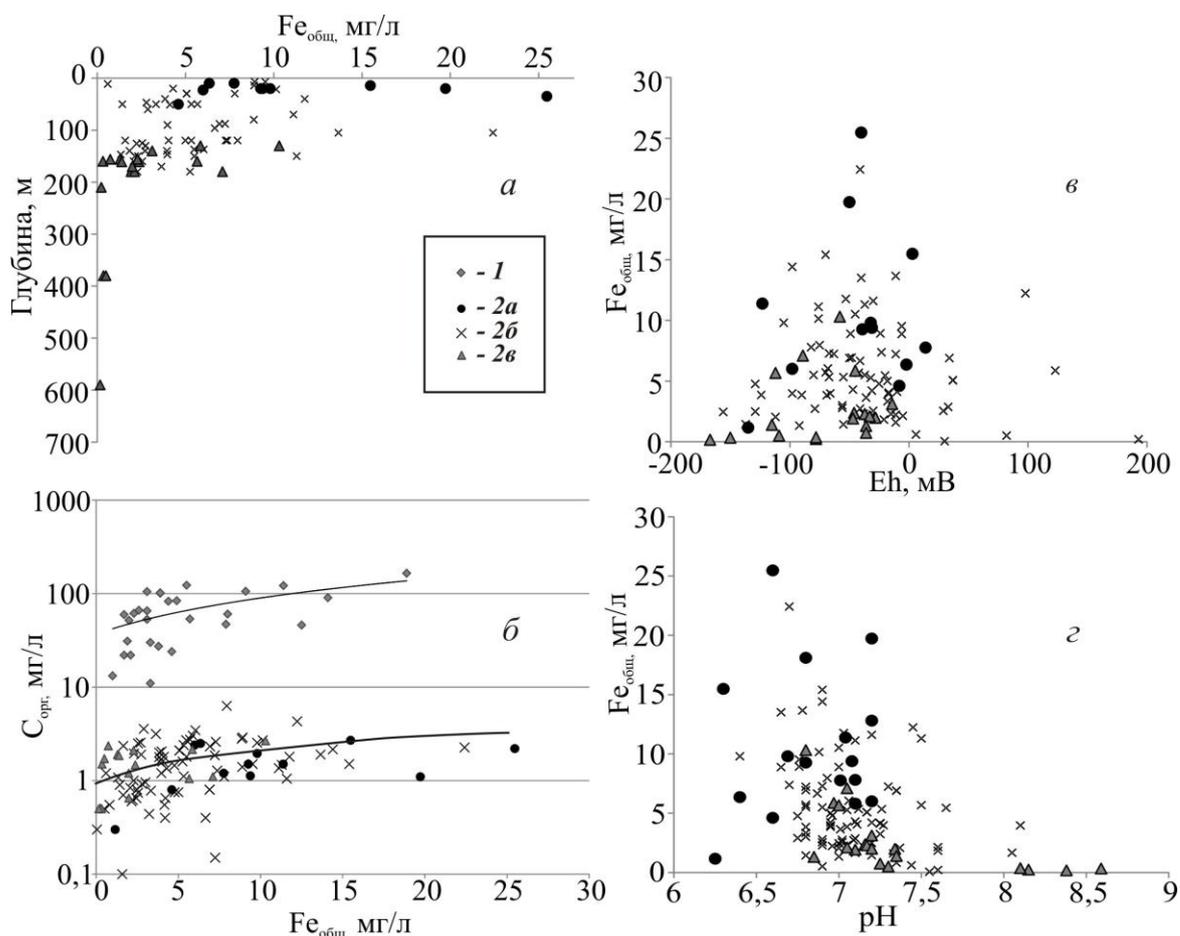


Рис. 4. Зависимости содержания железа в подземных водах от глубины (а), $C_{орг}$ (б), Eh (в) и pH (г): 1 – болотные воды; 2 – подземные воды: а – воды неоген-четвертичных отложений; б – палеогеновых отложений; в – меловых отложений

2. По экспериментальным и расчетным данным в подземных водах Fe^{2+} мигрирует в основном в простой ионной форме (до 99 %), при повышенных содержаниях органических веществ возрастает доля комплексных соединений с фульвокислотами (до 30 %), а с ростом pH увеличиваются содержания гидрокарбонатных и карбонатных комплексов, доля последних растет с глубиной, достигая в водах верхнемеловых отложений максимальных значений (до 22 %). Fe^{3+} мигрирует в основном в виде различных гидроксокомплексов, однако, в водах богатых органическим веществом возрастает доля органических комплексов с фульво- и гуминовыми кислотами (до 40 %).

Изучением форм миграции химических элементов в природных водах занимались в разные годы следующие исследователи: Соломин Г.А., Линник П.Н., Набиванец Б.И., Голева Г.А., Крайнов С.Р., Швец В.М., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л., Покровский Д.С., Дутова Е.М. и многие другие.

Химические элементы в природных водных растворах могут мигрировать в коллоидной, взвешенной и ионной формах. Некоторые элементы склонны образовывать только сравнительно простые соединения

(ионы) и мигрируют в растворенном состоянии, другие образуют сложные ассоциаты (комплексы), в том числе с органическими лигандами, и мигрируют в коллоидной форме.

Общая закономерность в распределении активности ионов металлов к связыванию с органическими лигандами гумусовых веществ в природных водах для зоны тайги и смешенных лесов следующая:

Fe>Cu>Al>Zn>Cd>Pb>Ni>Co>Mg>Ca>Cr>Mn>Sr, (Моисеенко и др., 2012).

Железо выступает главным элементом в конкуренции за связывание в органические комплексы, что способствует его удержанию и накоплению в воде.

Методика физико-химических исследований комплексообразования достаточно подробно изложена в работах С.Р. Крайнова (2004), Р.М. Гаррельса и Ч.Л. Крайста (1968).

Расчет растворенных форм миграции железа в подземных водах юго-восточной части Среднеобского бассейна проводился с помощью программного комплекса HydroGeo (Букаты, 2002), результаты которого представлены в табл. 3.

Как показали расчеты, при наличии в болотных водах Fe^{2+} преобладает соединение $FeФК$ (2–47 %); с ростом рН содержания $Fe(НCO_3)_2^0$ и $FeHCO_3^+$ увеличиваются от сотых долей до 16,6 % и 9,5 % соответственно; сумма $FeCO_3^0$, $FeSO_4^0$, $FeHSO_4^+$, $Fe(ФК)_2^{2-}$, $FeCl^+$, $FeOH^+$ при наибольшей величине рН не превышает 2 %. Среди форм Fe^{3+} преобладает $Fe(OH)_2^+$ (39–96 %); комплексы $FeФК^+$ и $FeГК^+$ в сумме составляют 30–40 %; вклад $FeOH^{2+}$ достигает 23 % и снижается до сотых долей % при рН более 7; доля $Fe(OH)_3$ увеличивается с ростом рН и в слабощелочных водах составляет более 50 %.

В подземных водах, в отличие от болотных вод, Fe^{3+} мигрирует в основном в виде различных гидроксокомплексов $Fe(OH)_3^0$, $Fe(OH)_2^+$, $(Fe(OH)_4)^-$. Fe^{2+} мигрирует в основном (75–99 %) в простой ионной форме. Второстепенными его соединениями являются $FeHCO_3^+$, $Fe(НCO_3)_2^0$ и $FeCO_3^0$. Доля $FeCO_3^0$ растет с глубиной, достигая в водах верхнемеловых отложений 21,5 %. Здесь воды, согласно результатам расчета, пересыщены относительно сидерита и, соответственно, активно его высаживают. Также в водах третьего водоносного горизонта появляется $FeCl^+$, связано это, как говорилось выше, с повышенным содержанием Cl^- . Сумма $FeSO_4^0$, $FeФК$, $FeOH^+$ и $FeCl^+$ не превышает и 1 %.

Последние годы активно изучаются коллоидные формы железа. В работе Васюковой Е.В. (Vasyukova et al., 2010) при помощи фильтрации и ультрафильтрации установлено, что железо с органическим веществом образует достаточно крупные коллоиды, которые очень часто имеют размеры от 0,22 мкм до 5 мкм.

Автором также была проведена фильтрация проб подземных вод. Для того чтобы отделить крупные коллоиды при фильтрации использовались мембранные фильтры Millipore Millex-HP с размером пор 0,45 мкм. По результатам химического анализа проб подземных вод до и после

фильтрации установлено, что миграция железа в виде коллоидных частиц для неоген-четвертичных осадков составляет от 0,9 до 7 %, а для подземных вод палеогеновых отложений – от 2,6 до 18,3 %, при среднем значении 9,9 %.

Таблица 3. Преобладающие формы миграции Fe в болотных и подземных водах юго-восточной части Среднеобского бассейна по результатам физико-химических расчетов, % от первоначальной концентрации иона

Основной ион	Формы миграции	Болотные воды (11 проб)	Воды неоген-четвертичного водоносного горизонта (15 проб)	Воды палеогенового водоносного горизонта (48 проб)	Воды верхне-мелового водоносного горизонта (18 проб)
Fe ²⁺	Fe ²⁺	<u>50,1–97,1</u> 76,7	<u>91,1–97,1</u> 94,5	<u>77,9–99,2</u> 89,7	<u>75,5–98,9</u> 81,5
	Fe(HCO ₃) ₂ ⁰	<u>0,1–16,6</u> 2,2	<u>0,3–1,9</u> 1,0	<u>0–3,9</u> 2,6	<u>0–7,5</u> 3,3
	FeHCO ₃ ⁺	<u>0,1–9,5</u> 2,2	<u>1,6–4,0</u> 2,8	<u>0,3–5,6</u> 4,5	<u>0–7,3</u> 4,5
	FeCO ₃ ⁰	<u>0,1–0,9</u> 0,1	<u>0,1–1,9</u> 0,8	<u>0,2–3,5</u> 1,4	<u>0–21,5</u> 5,3
	FeSO ₄ ⁰	<u>0,1–0,8</u> 0,4	<u>0–0,4</u> 0,1	<u>0,1–2,6</u> 0,2	
	FeФК	<u>2,0–47,4</u> 17,5	<u>0,1–0,3</u> 0,15	<u>0–0,6</u> 0,2	<u>0,1–0,7</u> 0,3
Fe ³⁺	Fe ³⁺	<u>0,1–0,8</u> 0,15			
	FeГК ⁺	<u>0,1–15,8</u> 2,7			
	FeФК ⁺	<u>0,1–26,4</u> 4,0			
	FeOH ²⁺	<u>0,1–23,0</u> 6,2	<u>0,4–8,0</u> 1,9	<u>0,1–5,8</u> 1,1	<u>0–2,1</u> 0,6
	Fe(OH) ₂ ⁺	<u>39,4–95,9</u> 79,5	<u>24,9–72,4</u> 44,2	<u>11,2–59,7</u> 38,1	<u>1,0–51,8</u> 27,7
	Fe(OH) ₃ ⁰	<u>0,1–52,7</u> 7,5	<u>18,5–65,9</u> 45,3	<u>19,0–73,0</u> 47,6	<u>39,9–73,2</u> 57,4
	(Fe(OH) ₄) ⁻		<u>0,1–2,4</u> 1,1	<u>0,1–4,3</u> 1,3	<u>0,6–46,9</u> 9,0

Результаты термодинамических расчетов состояния равновесия с карбонатными минералами представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5а, болотные воды являются ненасыщенными к кальциту. Близки к равновесию с кальцитом воды тех болот, которые отличаются высокой минерализацией (низинные) и повышенными значениями рН вследствие низкого содержания в них органических веществ. Подземные воды характеризуются частичным насыщением относительно кальцита. С увеличением минерализации и значений рН степень их насыщения карбонатами возрастает.

На рис. 5б показано, что болотные воды, также являются ненасыщенными к сидериту. Примерно 80 % проб подземных вод пересыщены относительно сидерита, так как равновесие устанавливается уже при содержании первых мг/л Fe^{2+} в водах.

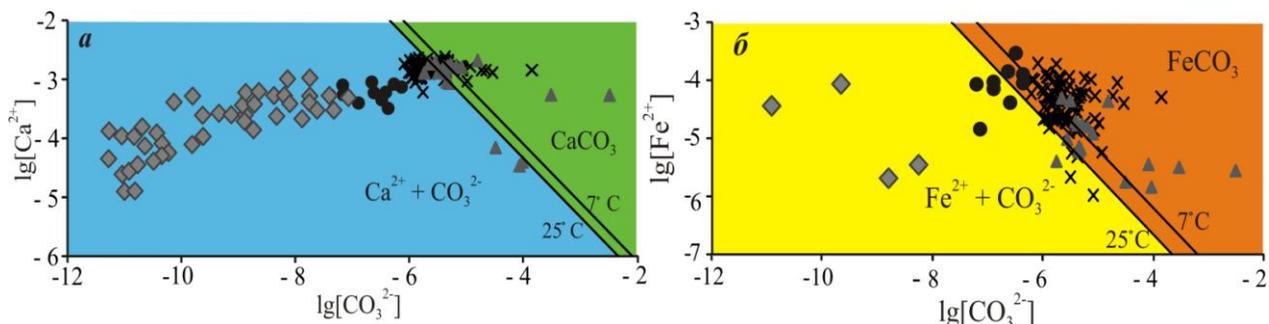


Рис. 5. Равновесие болотных и подземных вод с кальцитом (а), сидеритом (б) при пластовой и стандартной температурах. Условные знаки см. на рис. 4

Также были рассчитаны равновесия подземных вод с кальциевыми (рис. 6а), магниевыми (рис. 6б), натриевыми (рис. 6в), калиевыми (рис. 6г) и кальциево-натриевыми (рис. 6д) алюмосиликатами.

Исходя из полученных результатов установлено, что все точки состава подземных вод располагаются в пределах полей устойчивости глинистых минералов, то есть все воды находятся в равновесии с каолинитами, монтмориллонитами, иллитом. Вместе с тем, исследуемые воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород: полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, пироксенами, роговыми обманками, эпидотом и многими другими. Следовательно, в этих условиях минералы первой группы активно растворяются, особенно полевые шпаты, пироксены, эпидот и роговые обманки, которые неустойчивы в этих условиях и соответственно выступают источником не только железа, но и других элементов: Ca, Mg, Na, Si, Al и др.

На рис. 6е представлена диаграмма полей устойчивости части вторичных железистых алюмосиликатов и сидерита с нанесением данных по составу исследуемых подземных вод. В частности, на диаграмме показаны поля устойчивости Fe-саладонита (гр. глауконита) $\text{KFeAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и дафнита (гр. хлорита) $\text{Fe}_5\text{Al}_2\text{S}_{13}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Нетрудно видеть, что равновесие подземных вод устанавливается и с этими минералами. Следовательно, подземные воды района исследования насыщены не только к различным окислам, гидроокислам, карбонатам Fe, но и его глинистым алюмосиликатам, которые поэтому и формируются в этих условиях.

Также было изучено равновесие болотных вод с вивианитом и апатитом. Установлено, что воды в основном насыщены вивианитом или близки к его насыщению. Анализ этих данных показал, что степень рассматриваемого равновесия определяется, прежде всего, содержанием Fe^{2+} , обычно насыщение наступает уже при $\text{Fe}^{2+} > 1$ мг/л. Все болотные воды пересыщены относительно апатита.

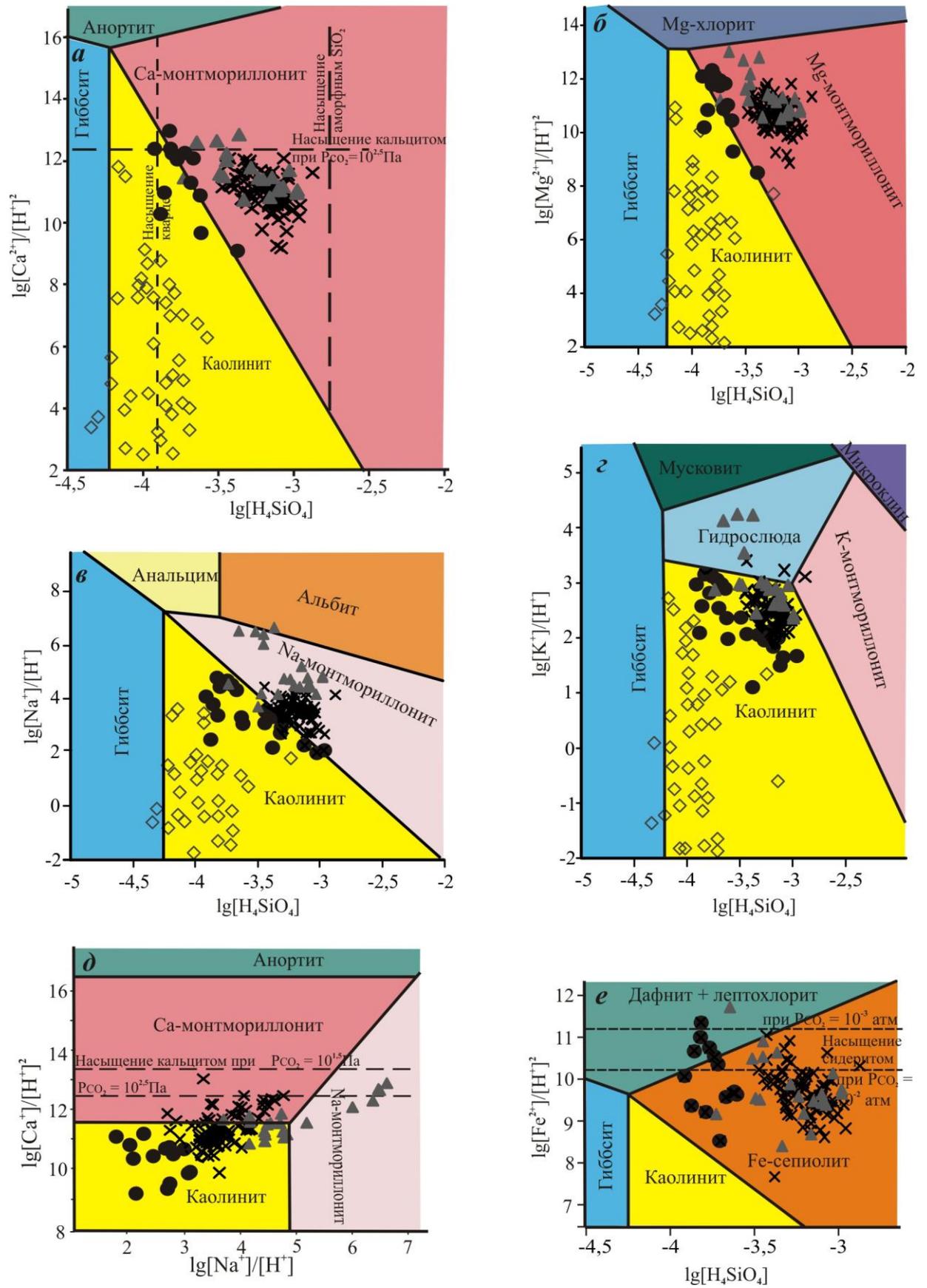


Рис. 6. Диаграмма равновесия кальциевых (а), магниевых (б), натриевых (в), калиевых (г), кальциево-натриевых (д) и железосодержащих (е) минералов с подземными водами региона. Условные знаки см. на рис. 4

3. Подземные воды бассейна неравновесны с первичными алюмосиликатами: полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, пироксенами, роговыми обманками, а также с эпидотом, хлоритом и др., которые они интенсивно растворяют. При этом подземные воды равновесны с гидроокислами, карбонатами и глинистыми алюмосиликатами, включая железистые (Fe-саладонит, дафнит и лептохлорит), которые образуются в этих условиях. Основным источником железа выступают алюмосиликатные минералы неравновесные с водой, которая переводит все химические элементы, включая Fe, в раствор. Накапливаясь в последнем, в благоприятной геохимической среде значительная часть железа после достижения равновесия выпадает в форме вторичных минералов (окислов, гидроокислов, карбонатов и железистых алюмосиликатов и др.), сохраняя при этом его высокие концентрации в растворе. В отличие от подземных в болотных водах основным источником железа выступает органическое вещество, которое заимствует его из пород в процессе своего формирования путем накопления за счет нижележащих подземных вод через корневую систему растений.

Принято считать, что главным источником Fe^{2+} в водах выступают его основные минералы: сульфиды, окислы и карбонаты (Овчинников, 1963; Appelo, Postma, 2005). Разработанные 40–50 лет назад схемы формирования железистых вод в основном сохранились и ныне. По этим представлениям воды получают Fe путем трех основных процессов:

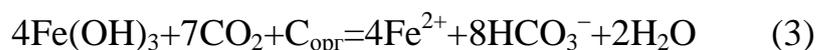
- 1) окисления сульфидов (пирита)



- 2) растворения сидерита



- 3) восстановления гидроокислов Fe^{3+}



Но описанные в данной работе железосодержащие воды не соответствуют ни одному из этих случаев.

Так, окисление пирита может происходить только в окислительной обстановке и приводит к формированию кислых сульфатно-железистых вод. Но это совершенно другой геохимический тип вод, всегда кислый, с высоким содержанием сульфат-иона и многих других металлов, который не имеет никакого отношения к рассматриваемым водам. Кроме того окисление пирита возможно только в окислительной среде, а железосодержащие воды формируются преимущественно в бескислородной среде.

Растворение сидерита также может приводить к некоторому обогащению подземных вод железом, но не в высоких содержаниях, поскольку произведение растворимости $FeCO_3^0$ равно $10^{-10,89}$. Кроме того,

сидерит пользуется ограниченным (локальным) распространением в зоне активного водообмена, где формируются железосодержащие воды.

Что касается восстановления окислов и гидроокислов Fe^{3+} органическим веществом, то оно также имеет большие ограничения. Экспериментально установлено, что в восстановительной обстановке процессы восстановления Fe происходят крайне медленно и не могут привести к высокому содержанию Fe^{2+} в водах. В нашем случае, как показали расчеты (рис. 6), происходит не растворение, а образование гидроокислов и окислов Fe , поэтому этот процесс как источник Fe маловероятен.

Таким образом, все рассмотренные источники Fe в водах и процессы его мобилизации в природе могут иметь место, но локально и в условиях, которые не характерны для рассматриваемого нами типа вод. В то же время имеется более региональный и более естественный механизм мобилизации Fe – это растворение алюмосиликатов водой.

При взаимодействии воды с горными породами, кроме Fe , в раствор переходят Na , Ca , Mg , K и др. Если источниками Ca и Mg кроме алюмосиликатов могут выступать и карбонаты (кальцит и доломит), источники Na – это только алюмосиликаты. Следовательно, они могут обогащать подземные воды и железом, ведь его содержание, например, в песках новомихайловской свиты (P_{3nm}) на исследуемой территории в среднем в 2,2–2,5 раза выше, чем у Na . Максимальное содержание Fe характерно для песчаников. Например, в песчаниках симоновской свиты (K_{1-2smn}) содержание Fe в 80–85 раз выше, чем Na и составляет 15,4 % и 0,18 %, соответственно, а в песчаниках славгородской (K_{2sl}) и ганькинской (K_{2gn}) свит содержание железа максимально и составляет 46,17 % и 30,4 %, соответственно (Ермашова, 1971).

Следовательно, при благоприятной геохимической среде только за счет алюмосиликатов в воде должно быть Fe в ≈ 2 –3 раза больше, чем Na , то есть 30–40 мг/л, но его содержание значительно ниже. Это происходит потому, что Fe в большей степени, чем Na связывается формирующимися в системе разнообразными вторичными минералами, особенно в окислительной обстановке, где оно выпадает в виде различных гидроокислов (см. рис. 5). Поэтому проблема заключается не в самих источниках Fe , т.к. их предостаточно, а в той геохимической среде, которая позволяет концентрироваться Fe в той или иной растворимой форме. Благоприятной для этого является переходная глеевая околонеутральная или слабокислая среда, богатая органическим веществом.

Исходя из развиваемой С.Л. Шварцевым концепции, изученные подземные воды непрерывно инконгруэнтно растворяют минералы вмещающих осадочных пород (песков и песчаников), в первую очередь алюмосиликатов эндогенного генезиса, с которыми вода неравновесна (рис. 7). Поэтому основным источником железа в подземных водах, как и других элементов, выступают алюмосиликатные минералы осадочных пород, среди которых доминируют полевые шпаты, роговые обманки, пироксены,

биотит, эпидот и другие. Переходящие в раствор химические элементы, включая Fe, попадают в глеевую околонеутральную обстановку, формируемую пресными и слабосоленатыми водами, с повышенным содержанием растворенного органического вещества, благоприятную для накопления Fe, которое только в этих условиях хорошо подвижно. И хотя часть Fe и в этих условиях выпадает в виде гидроокислов, сидерита, железистых глин, но значительная его часть остается в растворе в равновесии с перечисленными минералами, что и обеспечивает формирование железистых вод. Следовательно, в данном конкретном случае, не гидроокислы Fe или сидерит выступают источниками Fe, а первичные алюмосиликаты, растворение которых обеспечивает и формирование вторичных его минералов. При этом чем больше Fe будет связано этими минералами, тем меньше его останется в растворе. Это соотношение определяется, как уже говорилось, характером геохимической среды.

Естественно, что детально это соотношение в регионе не изучалось – это задача будущих исследований, но даже по имеющимся отрывочным данным отмеченная зависимость подтверждается. Так, сидерит в исследуемых отложениях развит локально, но с глубиной его количество возрастает, а содержание Fe в водах уменьшается.

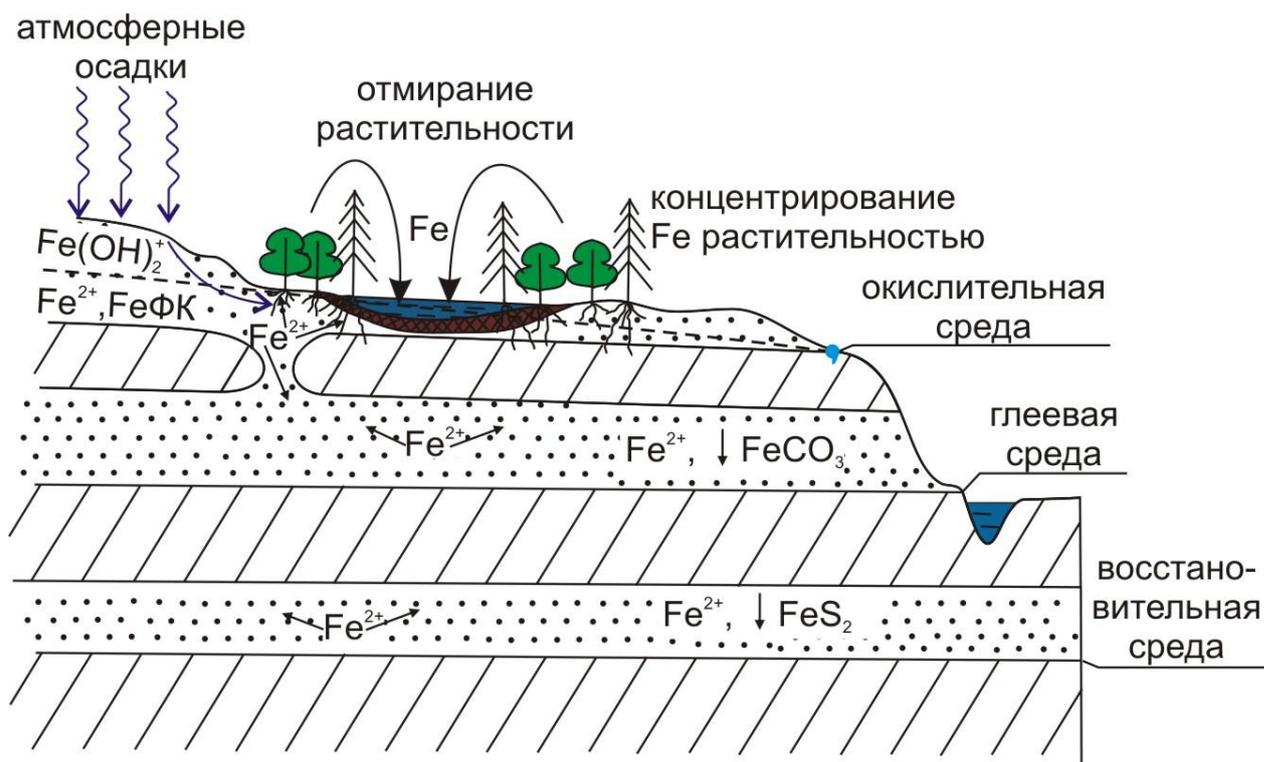


Рис. 7. Схема формирования железосодержащих подземных вод юго-восточной части Среднеобского бассейна

Из сказанного выше, возникает закономерный вопрос и об источниках железа в болотных водах. Основными факторами, определяющими химический состав болотных вод, являются соотношение суммы атмосферных осадков и испарения, разложение растительных остатков, разрушение подстилающих горных пород. Формирование болотных вод

проходит в два этапа: атмосферный и биогенный, т.е. в системе атмосферные осадки–растения–почвы. Алюмосиликатные породы напрямую не могут являться источником Fe в болотных водах, но необходимо иметь в виду, что источником питания растений химическими элементами (кроме, конечно, C) выступают все те же минеральные, а не органические вещества, извлекаемые корнями растений из более глубоких горизонтов подземных вод, которые, в свою очередь, растворяют горные породы на пути своего движения (рис. 7). Как показали исследования группы авторов (Бернатонис и др., 2002), среднее содержание Fe в растениях (древесные растения, кустарники, травянистые растения и мхи) Большого Васюганского болота 1,5–3,0 г/кг сухого вещества. Больше всего из химических элементов в растениях Ca, содержания которого в среднем 4–46 г/кг, затем идет Fe и Na. Следовательно, в этом случае источником Fe выступает органическое вещество, которое заимствует химические элементы из горных пород. Но конкретное содержание Fe в болотных водах определяется, как и в подземных водах, характером геохимической среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В центральной части Западной Сибири в верхней гидродинамической зоне, включая болотные системы, широко развиты пресные железосодержащие воды. Максимальное содержание железа приурочено к околонеутральным (pH от 6,8 до 7,5) водам с высоким содержанием растворенных органических веществ неоген-четвертичных и палеогеновых отложений, где формируется благоприятная для накопления Fe^{2+} глеевая (Eh от –100 до +50 мВ) геохимическая обстановка. Ниже по разрезу, по мере насыщения вод гидроокислами, глинами и карбонатами Fe, доля этого элемента, связываемого вторичными минералами, увеличивается, а содержание в воде соответственно уменьшается. Кроме того, с глубиной уменьшается содержание растворенного органического вещества, что затрудняет накопление Fe^{2+} в растворе.

По экспериментальным и расчетным данным железо в подземных водах мигрирует в основном в простой ионной форме Fe^{2+} , при повышенных содержаниях органических веществ возрастает доля комплексных соединений с фульвокислотами.

Термодинамические расчеты равновесия болотных и подземных вод с водовмещающими породами показали, что основным источником железа в подземных водах выступают алюмосиликатные минералы осадочных пород (полевые шпаты, роговые обманки, пироксены, биотит, эпидот и другие), с которыми воды всегда неравновесны и которые они интенсивно растворяют. Накапливающиеся при этом в растворе элементы обеспечивают его равновесие с гидроокислами, карбонатами Fe, глинами, включая железистые, кальцитом и многими другими, которые часть Fe^{2+} , как и иных элементов, выводят из раствора, но оставшаяся, равновесная с этими минералами, часть Fe в растворе оказывается значительной вследствие благоприятной для этого геохимической среды.

Источником железа в болотных водах региона также являются алюмосиликатные породы, но опосредованно, поскольку железо до этого проходит стадию концентрирования в растениях. Наличие большого количества органики способствует накоплению Fe^{3+} и Fe^{2+} в виде органоминеральных комплексов. Кроме первичных алюмосиликатных пород, болотные воды, вследствие низкой солености и значений рН, а также высоких содержаний органических веществ, остаются неравновесными также к кальциту и сидериту, что обеспечивает их более высокую способность к концентрированию этого элемента по сравнению с нижележащими водами.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, опубликованные в изданиях, входящих в перечень ВАК:

Иванова И.С., Лепокурова О.Е., Шварцев С.Л. Железосодержащие воды Томской области // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 11. – С. 58–62.

Иванова И.С., Лепокурова О.Е. Химический состав питьевых подземных вод юго-западной части Томской области // Известия ТПУ. – Т. 318. – 2011. – № 1. – С. 145–149.

Лепокурова О.Е., **Иванова И.С.** Геохимия подземных вод района Бакчарского железорудного месторождения (Томская область) // Вестник ТГУ. – 2011. – № 353, – С. 212–216.

Работы, опубликованные в других изданиях:

Иванова И.С. Железо в пресных подземных водах Бакчарского района (Томская область) // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIII Междунар. науч. симпозиума им. академика М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – С. 271–273.

Иванова И.С., Лепокурова О.Е. Характеристика железосодержащих подземных вод Томской области // КарлсТом 2010 – Современные проблемы очистки воды. Наночастицы в водных объектах. V Российско-германский семинар: материалы Междунар. научно-практического семинара; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – С. 20–24.

Лепокурова О.Е., **Иванова И.С.** Геохимия питьевых подземных вод Томской области // Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии: Материалы Международной научно-практической конференции – п. Зеленый, Московская обл., 2011. – Часть 2. – С. 161–171.

Лепокурова О.Е. **Иванова И.С.** Питьевые подземные воды Томской области // География, геоэкология, геология: опыт научных исследований: Материалы VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – К.: ГНПП «Картография», 2011. – Вып. 8. – С. 34–36.

Лепокурова О.Е., **Иванова И.С.** Распределение железа в питьевых подземных водах юго-западной части Томской области // Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию кафедры

ГИГЭ Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 357–364.

Лепокурова О.Е., **Иванова И.С.** Формы миграции железа в подземных водах Среднеобского бассейна (Томская область) // Подземная гидросфера: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012, – С. 214–217.

Иванова И.С. Формы миграции железа и марганца в подземных водах Среднеобского бассейна (Западно-Сибирский артезианский бассейн) Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 136–139.