РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ЗОНЫ СРЕДНЕОБСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА (ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Иванова И.С.¹, Шварцев С.Л.^{1,2}, Покровский О.С.³

¹Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики, Томск, Россия, E-mail: IvanovaIS_1986@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

³Лаборатория георесурсов и окружающей среды г. Тулузы, Франция, E-mail: oleg.pokrovsky@get.omp.eu

АННОТАЦИЯ: Приведены результаты исследований распределения стронция в подземных водах зоны активного водообмена на территории юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна, содержания которого отличаются повышенным значением относительно вод зоны гипергенеза. Для Sr характерна линейная зависимость от минерализации, содержания кальция и гидрокарбонат-иона. Описаны основные расчетные формы миграции стронция в подземных водах, полученные с использованием программного комплекса HydroGeo. Установлено, что в пресных и слабоминерализованных подземных водах основной миграционной формой стронция является простая ионная форма, а также гидрокарбонатные и карбонатные формы, высаживающие данный элемент из раствора. Содержание стронция в водах, главным образом, зависит от времени взаимодействия воды с горными породами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в настоящее время основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения являются подземные воды. Однако в районах с интенсивной хозяйственной деятельностью происходит загрязнение подземных вод, ухудшающих их качество. Кроме техногенеза на качество влияют и природные факторы. Территория Томской области входит в состав юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна, характеризующегося огромными ресурсами подземных вод, использование которых затруднено из-за высоких концентраций железа [7], достигающих нескольких десятков мг/л. Кроме того, данные воды характеризуются высоким содержанием Sr, который условно токсичным элементом и обладает хорошей миграционной способностью. В связи с этим является актуальным изучение распространенности и условий накопления стронция в подземных водах зоны активного водообмена, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Томской области.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований являются подземные воды зоны активного водообмена юго-восточной части Среднеобского артезианского бассейна. Административно территория исследований располагается в пределах Томской области и представляет равнинную сильно заболоченную территорию, сложенную сверху неоген-четвертичными отложениями мощностью до 100 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. В пределах этой толщи развиты два водоносных комплекса: эоцен-четвертичный и эоцен-верхнемеловой, разделенные на большей части территории мощным водопором, представленным эоценовыми глинами. Каждый водоносный комплекс делится на несколько горизонтов, основные из них – неогенчетвертичный, палеогенный и верхнемеловой. Все горизонты, кроме первого, содержат напорные воды. Максимальная мощность верхней гидродинамической зоны достигает 800 м, ниже нее минерализация подземных вод резко возрастает. [2].

В статье использованы личные материалы авторов, полученные в результате ежегодных полевых исследований, проводимых с 2009 года. Всего было изучено 58 проб подземных вод из различных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения (рис. 1).

В каждой точке гидрогеохимического опробования *in situ* определились параметры среды Eh, pH, T. Макрокомпонентный состав вод исследовался в Проблемной гидрогеохимической лаборатории (ТПУ), зарегистрированной в Системе аналитических лабораторий Госстандарта России. Микрокомпонентный состав подземных вод определялся масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Elan 6000 (Perkin Elmer) в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы (Франция).

Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб подземных вод: 1 – граница Западно-Сибирского артезианского бассейна; 2 – граница Томской области; точки отбора проб подземных вод (3) – неоген-четвертичных, (4) – палеогеновых, (5) – верхнемеловых отложений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав подземных вод детально описан в предыдущих работах авторов [3, 7], поэтому в данной статье приведены осредненные данные по химическому составу (табл. 1). Глубина отбора проб составляет от 4 до 740 м.

Изменение химического состава подземных вод артезианского бассейна подчинено общим гидрогеохимическим закономерностям и вертикальной зональности. Подземные воды неоген-четвертичных отложений являются пресными, гидрокарбонатными кальциевыми или кальциево-магниевыми, слабокислыми и нейтральными ($\text{pH} = 6,3\text{--}7,3$). Воды палеогеновых отложений наиболее широко используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Томской области и являются пресными (минерализация до 0,8 г/л), гидрокарбонатными кальциевыми, иногда магниевокальциевыми, характеризуются более высокими значениями pH (6,8–8,1). Более глубокие воды верхнемеловых отложений изучены недостаточно, по имеющимся данным они относятся к пресным или солоноватым (с минерализацией от 0,8 до 2,4 г/л), с повышенной щелочностью (pH до 8,3).

Наблюдается смена состава вод от гидрокарбонатных кальциевых до гидрокарбонатных натриевых (содовых) и хлоридных натриевых.

Таблица 1. Химический состав подземных вод региона (в числителе – интервалы значений; в знаменателе – среднее)

Показатель	Ед. изм.	Воды неоген-четвертичных отложений	Воды палеогеновых отложений	Воды верхнемеловых отложений
Глубина отбора	м	<u>10-30</u> 21	<u>40-180</u> 93	<u>130-740</u> 307
pH	–	<u>6,3-7,3</u> 6,8	<u>6,8-8,1</u> 6,9	<u>6,5-8,3</u> 7,2
Σ	г/л	<u>0,13-1,0</u> 0,4	<u>0,2-0,8</u> 0,56	<u>0,8-2,4</u> 1,3
HCO_3^-	мг/л	<u>98-430</u> 220	<u>146-554</u> 410	<u>359-817</u> 548
SO_4^{2-}		<u>1,0-2,1</u> 1,7	<u>0,1-14,0</u> 2,7	<u>0,1-11,2</u> 3,3
Cl^-		<u>1,8-11,9</u> 6,5	<u>0,5-94,0</u> 10,8	<u>1,7-514,7</u> 88,2
Ca^{2+}		<u>52,9-82,0</u> 67,9	<u>34,0-168,0</u> 100,6	<u>2,0-147,0</u> 78,9
Mg^{2+}		<u>7,5-10,9</u> 8,9	<u>3,6-31,7</u> 17,4	<u>0,9-40,2</u> 21,3
Na^+		<u>7,5-9,0</u> 8,2	<u>5,0-68,0</u> 15,5	<u>43,0-900,0</u> 254,2
$\text{Fe}_{\text{общ}}$		<u>2,0-24,6</u> 8,5	<u>0,2-25,4</u> 5,7	<u>0,1-9,5</u> 3,1
Sr^{2+}	мкг/л	<u>143-593</u> 305	<u>65-979</u> 581	<u>476-1322</u> 976
Ca/Sr	–	<u>49-280</u> 107	<u>28-300</u> 131	<u>38-233</u> 103
Количество проб		11	42	5

Среди микроэлементов в изучаемых подземных водах повышенным содержанием относительно вод зоны гипергенеза [8] отличается условно токсичный Sr. Среднее содержание стронция в земной коре незначительно и составляет $3,75 \cdot 10^{-2}\%$. Среди осадочных пород данный элемент накапливается в основном в карбонатах ($6,1 \cdot 10^{-2}\%$), несколько ниже его содержание в глинах ($3 \cdot 10^{-2}\%$) и песчаниках – $2 \cdot 10^{-2}\%$. В природе известно более двадцати минералов, содержащих стронций, главными среди которых являются стронцианит (SrCO_3) и целестин (SrSO_4). Однако, в чистом виде стронцийсодержащих минералов на исследуемой территории не отмечается, вероятно, он присутствует в изоморфной смеси в глинах и песчаниках. Стронций обладает хорошей миграционной способностью [4] и легко выщелачивается из горных пород, что также подтверждается одними из максимальных среди микроэлементов концентрациями в изучаемых подземных водах.

Минимальное содержание стронция характерно для вод неоген-четвертичных отложений (до 600 мкг/л), ниже по разрезу в водах палеогеновых отложений концентрации стронция увеличиваются до 980 мкг/л, достигая максимальных значений в водах верхне-меловых отложений (более 1300 мкг/л). Наблюдается линейная зависимость содержаний стронция от минерализации (рис. 2а), содержания кальция (рис. 2б) и гидрокарбонат-иона (рис. 2в). Однако строгой прямой зависимости между этими параметрами по глубине залегания вод четко не наблюдается (рис. 3), так как в более глубокозалегающих меловых водах при $\text{pH} > 8$ наблюдается резкое уменьшение его концентраций.

Изучение механизмов накопления стронция в питьевых подземных водах является, несомненно, важным вопросом, так как стронций является биологически активным элементом. Попадая в организм человека, стронций замещает кальций в костной ткани, что приводит к деформации костной системы. Особенно опасно потребление подземных вод с кальций-стронциевым отношением меньше 100, что является гидрогеохимической предпосылкой Уровской эндемии (болезни Кашина-Бека) [5]. Исходя из полученных данных воды неоген-четвертичных и палеогеновых отложений, отобранных в юго-восточной части Томской области не безопасны для ис-

пользования в качестве источников водоснабжения.

Стронций является слабым комплексообразователем с низкими константами устойчивости для наиболее распространенных анионов подземных вод [4].

Рис. 2. Связь между содержанием стронция и минерализацией (а), содержанием кальция (б) и гидрокарбонат-иона (в) в подземных водах.

Как показали расчеты, проведенные с помощью программного комплекса HydroGeo [1], базирующегося на методе констант равновесий, основной формой миграции стронция в пресных и маломинерализованных водах является простой катион Sr^{2+} (более 90 %), однако, в присутствии аниона CO_3^{2-} увеличивается связывание стронция в ассоциаты (SrHCO_3^+ , SrCO_3^0 , SrSO_4^0). По мнению С.Р. Крайнова [4], последние формы могут иметь значение только в маломинерализованных (при минерализации

более 1 г/л) карбонатных водах при pH более 8,5. Но даже в таких водах значимость этих форм не высока и в условиях исследуемой территории не превышает 10 %.

Рис. 3. Изменение концентраций стронция в подземных водах с глубиной в неоген-четвертичных (N-Q), палеогеновых (P) и верхнемеловых отложениях (K).

На основе проведенных ранее термодинамических расчетов состояния равновесия вод с различными карбонатными и алюмосиликатными минералами установлено, что все подземные воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород: полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, роговыми обманками, эпидотом и многими другими. Вместе с тем исследуемые воды равновесны с различными монтмориллонитами, иллитом, каолинитом и другими глинами, а также кальцитом, сидеритом [6, 7]. Следовательно, по мере насыщения вод относительно глинистых и карбонатных минералов стронций осаждается из раствора в виде изоморфной примеси данных минералов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подземные воды зоны активного водообмена Среднеобского артезианского бассейна отличаются повышенным содержанием стронция относительно вод зоны гипергенеза. В распределении стронция в водах устанавливается четкая связь между минерализацией подземных вод и содержанием стронция. Содержание стронция увеличивается с глубиной, достигая максимальных значений в водах верхнемеловых отложений, где наблюдаются максимальные значения минерализации. На основе термодинамических расчетов состояния равновесия вод с различными карбонатными и алюмосиликатными минералами установлено, что все под-

земные воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород (полевыми шпатами, мусковитом, биотитом, роговыми обманками и т.д.). Вместе с тем воды равновесны с различными глинистыми (монтмориллонитами, иллитом, каолинитом) и карбонатными (кальцитом, сидеритом) минералами, с которыми стронций частично осаждается в виде изоморфной примеси. Следовательно, повышенные содержания стронция в водоносных горизонтах определяется не только химическим составом водовмещающих пород, а в большей мере временем взаимодействия воды с горными породами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-05-00155 «Гидрогеохимия железа в различных геохимических средах: источники, механизмы концентрирования и рассеивания».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. – Т. 305. – 2002. – № 6. – С. 348-365.
2. Гидрогеология СССР. Том XVI. Западно-Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области). – М.: Недра, 1970. – 368 с.
3. Иванова И.С., Лепокурова О.Е. Особенности микроэлементного состава подземных вод территории Бакcharского железорудного узла (Томская область) // Вестник ТГУ. – 2015. – Т. 398. – С. 224-232.
4. Крайнов С.Р., Швеи В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
5. Полякова Е.В., Малов А.И. Формирование стронций-содержащих подземных вод в Беломорье // Вестник Поморского университета. Серия: Естественные и точные науки. – 2005. – № 1. – С. 39-46.
6. Шварцев С.Л. С чего началась глобальная эволюция? // Вестник Российской академии наук. – Т. 80. – 2010. – № 3. – С. 235-244.
7. Ivanova I.S., Lepokurova O.E., Pokrovsky O.S., Shvartsev S.L. Geochemistry of Iron in Fresh Groundwater of the Sredneobskoy Basin, Russia. Procedia Earth and Planetary Science, 2013, no. 7. – P. 385-388.
8. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the earth. Geochemistry International, 2008, vol. 46, no. 13. – P. 1285-1398.

DISTRIBUTION OF STRONTIUM IN GROUNDWATER OF THE UPPER HYDRODYNAMIC ZONE OF THE SREDNEOBSKY ARTESIAN BASIN (TOMSK REGION)

Ivanova I.S.¹, Shvartsev S.L.^{1,2}, Pokrovsky O.S.³

¹*Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics SB RAS, Tomsk, E-mail: IvanovalS_1986@mail.ru*

²*National research Tomsk Polytechnic University*

³*Géosciences Environnement Toulouse (GET–UMR 5563 UR 154 CNRS, University Paul Sabatier, IRD), France, E-mail: oleg.pokrovsky@get.omp.eu*

ABSTRACT: Results of researches of distribution of strontium in underground waters of a zone of active water exchange in the territory of a southeast part of the Sredneobsky artesian basin are given. Underground waters differ of strontium in the increased value concerning hyper genesis zone waters. The linear dependence on a mineralization, content of calcium and a hydrocarbonate ion is characteristic of Sr. The main settlement forms of migration of strontium in underground waters received with use of the program HydroGeo complex are described. It is established that in fresh and low-mineralized underground waters the main migration form of strontium is the simple ionic form and also hydrocarbonate and carbonate forms landing this element from solution. Content of strontium in waters, mainly, depends on time of water rock interaction.