Фтор в пресных и слабосоленых водах в области криолитозоны (Центральная Якутия)

Павлова Н.А., Федорова С.В.

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия, E-mail: napavlova@mpi.ysn.ru

АННОТАЦИЯ: На основе обобщения результатов гидрохимических исследований 1964-2018 гг. изучено распределение фтора в пресных природных водах Якутского артезианского бассейна. Установлено, что в поверхностных водах и водах подрусовых таликов отмечается дефицит фтора. В таликах под непроточными термокарстовыми озерами его концентрация в воде достигает 1,7 мг/л. В подмерзлотных водоносных горизонтах среднее содержание фтора 5-10 мг/л. Максимально (15 мг/л) насыщены этим элементом подмерзлотные воды терригенных водоносных комплексов, залегающие на породах кристаллического фундамента. Источником фтора, очевидно, являются различные фторсодержащие минералы алюмосиликатных пород. Накоплению его в подмерзлотных водах способствует гидрохимическая среда, которая сформировалась в процессе криогенного метаморфизма подземных вод и водовмещающих пород.

Fluoride levels in fresh and slightly saline waters of permafrost zone (Central Yakutia)

Pavlova N.A., Fedorova S.V.

Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia, E-mail: napavlova@mpi.ysn.ru

АННОТАЦИЯ: Based on the analysis of hydrochemical data available for the period 1964-2018, this study examines the distribution of fluoride in natural waters of the Yakutsk artesian basin. The results indicate low fluoride levels in surface waters, as well as in groundwater from the sub-river taliks. Fluoride concentrations increase to 1.7 mg/L in the taliks which occur below closed thermokarst lakes. In subpermafrost aquifers, average fluoride levels are 5 to 10 mg/L. Maximum fluoride concentrations (12.4 mg/L) are observed in subpermafrost groundwater of the terrigenous aquifers that lie over the crystalline basement. The likely sources of fluoride are inferred to be various fluoride-containing minerals of aluminosilicate rocks. Fluoride accumulation in subpermafrost water is facilitated by the hydrochemical environment which was formed under the influence of cryogenic metamorphism of groundwater and host rocks.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из компонентов, количество которого регламентируется в питьевых водах, является фтор. Его физиологически безопасное содержание оценивается в 0,5-1,0 мг/л при предельно-допустимом 1,2-1,5 мг/л [14]. При изучении фтороносных вод в разных регионах мира большинство исследователей связывают его высокие концентрации с растворением флюорита и его десорбцией из водовмещающих пород в условиях щелочной среды и низкой концентрации кальция [3, 9]. Наиболее обогащены фтором гранитные породы, в которых его содержание изменяется от 500 до 1400 мг/кг, составляя в среднем 810 мг/кг [13]. В карбонатных осадочных породах, песках и песчаниках его средняя концентрация 330 мг/кг [5]. Содержание фтора в водотоках обычно не превышает 0,1 мг/л [4], а в пресных подземных водах изменяется от следовых значений до 16 и более мг/л [9].

Для территории криолитозоны данные о содержании фтора в природных водах единичны. Известно, что в подземных водах Центральной Якутии количество фтора изменяется от сотых долей до 15 мг/л [2] и предвидеть его концентрацию не всегда удается. Целью данной рабо-

ты являлось изучение распределения фтора в пресных природных водах Якутского артезианского бассейна – одной из крупнейших мерзлотно-гидрогеологических структур Восточной Сибири.

РАЙОН И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Чехол Якутского артезианского бассейна сложен отложениями палеозойского и мезозойского возрастов. Мощность осадочных пород достигает 1-4 и более км, сокращаясь до 540 м в районе Якутского сводового поднятия. Регион относится к области сплошного распространения многолетнемерзлых пород. Их мощность в среднем 300-450 м, максимальная достигает 885 м [2]. Уменьшение мощности мерзлой толщи вплоть до образования сквозных таликов отмечается под руслами р. Лены, ее крупных притоков и под отдельными озерами.

В зависимости от геолого-геокриологического строения территории и открытости водоносных горизонтов здесь выделяют два гидрогеологических этажа [7]. Первому принадлежат локально-водоносные таликовые надмерзлотные и надмерзлотно- межмерзлотные горизонты зоны свободного и, частично, затрудненного водообмена. Подземные воды первого этажа

содержат широкий спектр микроэлементов. Второй этаж включает регионально распространенные подмерзлотные водоносные горизонты. Микроэлементный состав подмерзлотных вод консервативен. Фтор входит в число постоянно встречающихся элементов.

Материалом для исследований послужили результаты гидрохимических работ, выполненные с 1964 по 2018 г. сотрудниками ИМЗ СО РАН, а также фонды различных геологических организаций. При обработке данных использовались результаты химических анализов водных проб (131 проба из водотоков и водоемов и 549 проб из скважин), минерализация которых не превышала 3 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностные воды

На территории слабо развита речная сеть (ее густота $\leq 0,3$ км/км²) и широко распространены озера. Минерализация крупных рек (Лена, Алдан и Вилюй) летом в среднем 0,2, а зимой 0,5 г/л. Химический состав изменяется от гидрокарбонатного магниево-кальциевого до хлоридно-гидрокарбонатного смешанного по катионам. Малые реки в большинстве своем зимой перемерзают. В теплый период года минерализация воды в них 0,05-0,4 г/л, состав гидрокарбонатный магниево-кальциевый или кальциево-магниевый. Поскольку в формировании речного стока основную долю (до 85%) вносят ультрапресные талые снеговые и дождевые воды со следовыми значениями фтора, в водотоках отмечается дефицит этого галогена, содержание которого около 0,02-0,3 мг/л.

В пределах региона большинство озерных котловин относятся к термокарстовым, они занимают 20-30 % территории [6]. Термокарстовые озера не глубокие, обычно до 4 м [10]. Они расположены в пределах слабо дренированных поверхностей. Затрудненные условия водообмена определяют пестрый химический состав озер этого типа. В молодых полноводных водоемах вода пресная (минерализация 0,6-0,8 г/л), состав гидрокарбонатный, смешанный по катионам. В зрелых слабосолоноватых озерах состав воды гидрокарбонатный натриево-магниевый. Содержание фтора в термокарстовых водоемах изменяется от 0,2 до 1,1 мг/л.

Водно-эрозионные озера на поймах и надпойменных террасах рек наследует состав поверхностных водотоков, с которыми они связаны. Содержание фтора в таких озерах близко к его концентрации в водотоках.

В области распространения песчаных эоловых отложений (тукуланов) озера, приуроченные к котловинам выдувания и межгрядовым понижениям, мелководны (глубина до 3-6 м). Реже

встречаются озера глубиной до 15-25 м [12]. Часть водоемов имеют поверхностный сток или гидравлическую связь с водами межмерзлотных таликов. На площадях современных тукуланов озера весьма пресные (минерализация 0,02-0,03 г/л), состав воды гидрокарбонатный магниево-кальциевый или смешанный по катионам, содержание фтора незначительно ($\leq 0,05$ мг/л). На участках древних закрепленных песчаных массивов минерализация воды в озерах на порядок выше, химический тип гидрокарбонатный магниево-кальциевый или кальциево-натриевый. При преобладании в составе воды катионов кальция содержание фтора изменяется от 0,05 до 0,7 мг/л, в натриевых водах – от 0,7 до 1,7 мг/л.

Подземные воды первого гидрогеологического этажа

Надмерзлотные воды сезонноталого слоя (СТС), формирующиеся в песчаных отложениях в теплый период года, ультрапресные с минерализацией $< 0,03$ г/л, гидрокарбонатные магниево-кальциевые, pH=5,7-6,7. Содержание в них фтора 0,01-0,2 мг/л. В супесчано-суглинистых отложениях надмерзлотные воды СТС более соленые (минерализация до 1,2-3,0 г/л). В анионном составе воды преобладает гидрокарбонат-ион при повышенном содержании хлора, среди катионов превалирует натрий, pH>7,5. Количество фтора изменяется от следовых значений до 9,3 мг/л при среднем 1,4 мг/л.

Субаэральные надмерзлотные талики с пресными грунтовыми водами изучены в области распространения эоловых отложений. Кровля многолетнемерзлых пород залегает здесь на глубинах от 4 до ≥ 8 м. Мощность обводненной части таликов варьирует от 1 до 6 м. Насыщенность грунтовых вод фтором зависит от литологического состава пород зоны аэрации. На участках, где надмерзлотный водоносный горизонт перекрывают пески, содержание фтора в воде $\leq 0,1-0,4$ мг/л, а при наличии в зоне аэрации супесчано-суглинистых прослоев достигает 1 мг/л. В областях транзита и разгрузки надмерзлотные грунтовые воды эоловых отложений нередко переходят в категорию межмерзлотных. По мере нарастания мощности верхнего криогенного водоупора, в составе подземных вод надмерзлотно-межмерзлотного стока изменяется процентное соотношение главных ионов. Максимальные концентрации фтора (0,8-1,5 мг/л) отмечаются в родниковых водах при преобладании в их катионном составе натрия и жесткости $\leq 1,5$ мг-экв/л.

В субаквальных таликах формирование состава подземных вод происходит в тесном их взаимодействии с поверхностными водами и вмещающими породами. Например, в подрусловом

талике под р. Леной в аллювиальном водоносном горизонте химический состав воды и содержание в ней фтора сходны с рекой. В подстилающем терригенном водоносном горизонте, фильтрационные свойства которого хуже, чем у аллювия, вода хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, $pH=8,4$, а концентрация фтора достигает 1 мг/л. Под малыми реками надмерзлотные талики сохраняются лишь в хорошо фильтрующих песчано-галечниковых отложениях и трещиноватых карбонатных породах. Вода в них маломинерализована (0,2-0,4 г/л), гидрокарбонатная магниевое-кальциевая, $pH = 7,7 - 8,4$, содержание фтора 0,1-0,3 мг/л. В таликах под проточными озерами в верхних слоях разреза химический состав подземных вод близок с поверхностными водами. Содержание фтора не превышает 0,7 мг/л (рис.). Под термокарстовыми водоемами в подземных слабосолоноватых хлоридно-гидрокарбонатных натриево-кальциевых или магниевое-натриевых водах с $pH=7,8-8,7$ количество фтора увеличивается до 1,7 мг/л.

Подземные воды второго гидрогеологического этажа

Самые древние породы, изученные на территории исследований, архейского возраста. Они вскрыты в районе Якутского сводового поднятия на глубинах от 560 до 920 м и представлены биотитовыми гнейсами, гранито-гнейсами и кристаллическими сланцами [2]. Породы обводнены слабо, содержание фтора в подземных водах фундамента не определялось.

Рис.1 Диаграмма изменения концентрации фтора в подземных водах Центральной Якутии (n – количество точек опробования).

1, 2 – надмерзлотные воды: 1 – подрусловых таликов, подоцерных таликов под тукулановыми и водно-эрозионными водоемами; 2 – подоцерных таликов под термокарстовыми водоемами; 3, 4 – подмерзлотные воды: 3 – среднекембрийского водоносного комплекса (правобережье р. Лены); 4 – среднекембрийского и нижнеюрского водоносных комплексов (левобережье р. Лены)

Водоносные верхнепротерозойский и нижнекембрийский комплексы изучены в районе Табагинского мыса у г. Якутска, где они залегают в интервале глубин 456-751 м. Обводненные

породы – доломиты и доломитизированные известняки в разной степени битуминозные.

На левобережье р. Лены наибольшую площадь занимают гидравлически связанные водоносные комплексы среднего кембрия и нижней юры. На территории г. Якутска среднекембрийский комплекс развит от южной границы района до широты оз. Белого. Он залегает с глубины 261 и более метров. Водовмещающие породы – известняки, доломиты, мергели. Нижнеюрские водоносные породы распространены повсеместно. Они вскрыты в интервале глубин от 143 до 422 м и представлены песчаниками, песками, алевролитами, конгломератами. В северной части города первым подмерзлотным водоносным комплексом является среднеюрский, сменяющийся по мере погружения пород на верхнеюрский. Интервалы залегания среднеюрского водоносного комплекса – 380-500 м, верхнеюрского – 202-502 м. Подземные воды содержатся в песках, переслаивающихся с алевролитами и песчаниками.

На территории г. Якутска наиболее насыщены фтором подмерзлотные воды, приуроченные к водоносным комплексам нижней и средней юры. В слабощелочных или щелочных ($pH \geq 7,5-9,0$) водах, преимущественно гидрокарбонатно-натриевого состава, содержание кальция, который мог бы образовывать со фтором вторичные минералы, редко достигает 2%(мг-экв/л). Среднее содержание фтора 5-10 мг/л. Локальное повышение концентрации (15 мг/л) этого элемента наблюдается в подземных водах нижнеюрского водоносного комплекса в районе выступа кристаллического фундамента Якутского сводового поднятия. Здесь на породах архея залегают мезозойские отложения, а водоносные комплексы кембрия отсутствуют. Источником фтора, по всей видимости, являются различные минералы алюмосиликатных пород.

В меньшей степени обогащены фтором подземные воды, приуроченные к карбонатным отложениям кембрия и протерозоя. В них, наряду с гидрокарбонатными, доминируют сульфатные ионы, а катионный состав смешанный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Центральной Якутии в поверхностных водах среднее содержание фтора в целом незначительно отличается среднего значения для рек вне криолитозоны и не достигает оптимального уровня для питьевых вод. Вместе с тем, в озерах, в которых в катионном составе воды более 50% приходится на натрий-ион, концентрация фтора может превышать 1,5 мг/л.

В таликовых водах содержание фтора близко к его концентрации в водоемах и водотоках, с

которыми связаны надмерзлотные талики. Под непроточными термокарстовыми озерами содержание фтора в подземных водах увеличивается до 1,7 мг/л.

Максимальные концентрации фтора отмечаются в подмерзлотных водах гидрокарбонатно-натриевого состава, с повышенной щелочностью и низким содержанием кальция. Четкой зависимости содержания фтора в подмерзлотных водах от современной мощности многолетнемерзлой толщи и глубины залегания водоносных горизонтов не прослеживается. Однако исключать влияния многолетнего промерзания пород на накопление фтора нельзя, поскольку основным фактором, определяющим повышенную щелочность и низкое содержание кальция в подмерзлотных водах, является криогенное преобразование состава воды – выпадение в осадок плохо растворимых карбонатов кальция при промерзании водоносных комплексов [1, 8, 11].

Работа частично выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-05-00670.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимова Н.П. Криогидрогеохимические особенности мерзлой зоны. – Новосибирск: Наука, 1981. – 153 с.
2. Балобаев В.Т., Иванова Л.Д., Никитина Н.М. и др. Подземные воды Центральной Якутии и перспективы их использования. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 137 с.
3. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 томах. Т.2: Система вода–порода в условиях гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.]; отв. ред. тома Б.Н. Рыженко. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2007. – 389 с.

4. Гордеев В.В. Новая оценка поверхностного стока растворенных веществ в океан // ДАН СССР – т. 261, № 5. – 1981. – С. 1227-1230.
5. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.
6. Иванов М.С. Криогенное строение четвертичных отложений Лено-Алданской впадины. – Новосибирск: «Наука», 1984. – 125 с.
7. Иванова Л.Д., Павлова Н. А., Шепелёв В.В. О методике районирования бассейна р. Лены по перспективам использования подземных вод для целей водоснабжения // Наука и образование – №1 (77). – 2015. – С. 36-42.
8. Кононова Р.С. Гидрохимическая зональность подземных вод как один из показателей палеомерзлотных условий // II Международная конференция по мерзлотоведению. Доклады и сообщения. Вып. 5. Якутск. – 1973. – С. 90-94.
9. Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
10. Ушницкая Л.А., Пестрякова Л.А., Субетто Д.А., Троева Е.И. Морфометрическая характеристика озер Лено-Амгинского междуречья // Наука и образование – № 4. – 2014. – С. 71-76.
11. Фотиев С.М. Криогенный метаморфизм пород и подземных вод (условия и результаты). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 279 с.
12. Шепелев В.В. Подземные воды тукуланов Центральной Якутии // Эоловые образования Центральной Якутии. Якутск: Издание Института мерзлотоведения СО АН СССР. 1981. – С.30-41.
13. Brindha, K. and Elango, L. Fluoride in Groundwater: Causes, Implications and Mitigation Measures. In: Monroy, S.D. (Ed.), Fluoride Properties, Applications and Environmental Management, 2011. – P. 111-136.
14. World Health Organization, Duidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. Vol. 1, Recommendations - 4rd ed, Geneva, Switzerland, 2017 – 541 p.