

УДК 556.314

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД И ВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЗБАССА С ОЦЕНКОЙ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ (НА ПРИМЕРЕ НАРЫККО-ОСТАШКИНСКОЙ ПЛОЩАДИ)

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Домрочева Евгения Витальевна¹,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

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

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы связана с региональной спецификой нагрузки угольных отложений и объектов угольного комплекса на водные объекты. Полученные данные позволяют расширить представления об общих закономерностях распределения элементов в системе «вода – угленосная порода» и в дальнейшем использовать их при различных экологических и поисковых исследованиях.

Цель: изучить особенности распределения максимального количества компонентов в природных водах региона и состав вмещающих пород, оценить скорость выноса химических элементов из пород.

Объекты: поверхностные и подземные воды Нарыкско-Осташкинской площади Кемеровской области, наиболее перспективной для добычи угольного метана.

Методы: современные методы определения химического состава вод и пород, включая массспектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой, а также стандартные гидрогеохимические методы расчетов коэффициентов концентрирования и водной миграции.

Результаты. Приведены данные по 59 элементам, включая микрокомпоненты, в речных, озерных и подземных водах разных водообменов: активного, верхней части и нижней части (угленосные пласты) замедленного. Показано, что по мере возрастания времени взаимодействия системы «вода–порода» увеличивается минерализация, содержание основных ионов, спектр определяемых микрокомпонентов и их концентрации. Рассчитанные коэффициенты концентрирования относительно среднего для подземных вод выщелачивания умеренного климата позволили выделить элементы с высоким уровнем накопления: из макрокомпонентов – С, Na, Cl, Fe, и из микрокомпонентов – Ga, Ba, Li, Zr, Pb, B, Sc, Ni, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, I, Ag, Cd, Cs, Hg. Также представлены данные по 48 элементам вмещающих угленосных песчаников и алевролитов, которые, совместно с литературными данными по некоторым другим элементам, позволили получить интересные зависимости. Например, что в % соотношении, относительно общей минерализации, подземные воды активного водообмена содержат на 1–2 порядка больше, чем в породах: Cu, Ag, Cd, Sr, Sn, Sb, I, Cs, Hg, Pb. С учетом состава вод и пород рассчитаны коэффициенты водной миграции, составлены ряды миграции разных типов вод, которые не выявили кардинальных различий. Во всех природных водах сильно подвижны: Na, C, Cl, I, B, N, Br, Sr, Cd, Cu, Li, Mo, Ge, Zn; слабо подвижны: Al, Ti, Zr, V, Nb, Eu, Mn, Si, Cr, Co, Fe, Rb.

Ключевые слова:

Поверхностные и подземные воды, макро- и микрокомпонентный состав, химический состав вмещающих пород, водная миграция, Кузнецкий угольный бассейн.

Введение

В настоящее время в подземных водах различными методами анализа определяются более 85 химических элементов таблицы Менделеева, характеризующих общий химический тип воды, ее свойства и имеющих то или иное научное и практическое значение [1, 2]. Распространенность и содержание минеральных веществ в водах различны, в связи с чем выделяют макро- и микрокомпоненты. Первые определяют химический тип вод и общую минерализацию и приводятся как основные ионы: анионы HCO_3^- (CO_3^{2-}), Cl, SO_4^{2-} и катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Иногда к макроэлементам относят также Si, Fe и некоторые другие. Все остальные элементы находятся в воде в незначительных концентрациях (четких критериев нет, как правило, в долях мг/л и меньше), при этом они зачастую оказывают решающее значение при экологических и поисковых исследованиях.

Наличие в Кузнецком бассейне угольных отложений и объектов угольного комплекса обуславливает региональную специфику нагрузок на водные системы. Некоторые иностранные публикации по этой проблеме представлены в [3–6]. Перед авторами была поставлена задача изучить особенности распределения максимально возможного набора химических элементов в поверхностных и подземных водах региона. В этой связи наиболее удачной площадкой для изучения является Нарыкско-Осташкинская площадь Ерунаковского района Кемеровской области. На территории этой площади в последние годы интенсивно проводится бурение скважин в связи с добычей угольного метана, поэтому появилась возможность для отбора проб подземных вод, в том числе в угольных пластах. К тому же она уже исследована авторами на гидрогеологические, а особенно гидрогеохимические условия: химический, изотопный и органический состав [7–11]. Детально не приводились лишь

микрокомпоненты в водах. При этом возникла необходимость изучить не просто полный состав вод, но и посмотреть особенности перераспределения компонентов в системе «вода – вмещающая порода» как основного их источника. Для полноты исследований необходимо было также рассмотреть и элементный состав вмещающих отложений, что и помогло нам рассчитать водную миграцию, т. е. насколько элементы хорошо выносятся из пород.

Методы и объект исследования

Об объекте и методах полевых и некоторых аналитических исследований неоднократно авторами уже докладывалось [7–11]. Отбор проб воды осуществлялся в летне-осенний период сотрудниками Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, в ходе совместных работ с ООО «Газпром добыча Кузнецк». Физико-химические показатели (рН, метод определения – потенциометрия; удельная электропроводность – кондуктометрия), содержания главных ионов

(титрование, колориметрия), а также Si, F (фотоколориметрия), Zn (инверсионная вольтамперометрия) определялись в Проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лаборатории Томского политехнического университета. Микрокомпонентный состав вод определялся на масс-спектрометре высокого разрешения (ICP-MS) ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Germany) в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) И.В. Николаевой. Всего для анализа на ICP-MS было отобрано 43 пробы: 4 озерные, 10 речных, 29 подземных вод (рис. 1).

Также были отобраны три образца керна, представленного алевритами и песчаниками пермского возраста. Вмещающие породы анализировались в центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета на растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноструктурном (РСА) и, прежде всего, ICP-MS (Agilent 7500cx) методах.

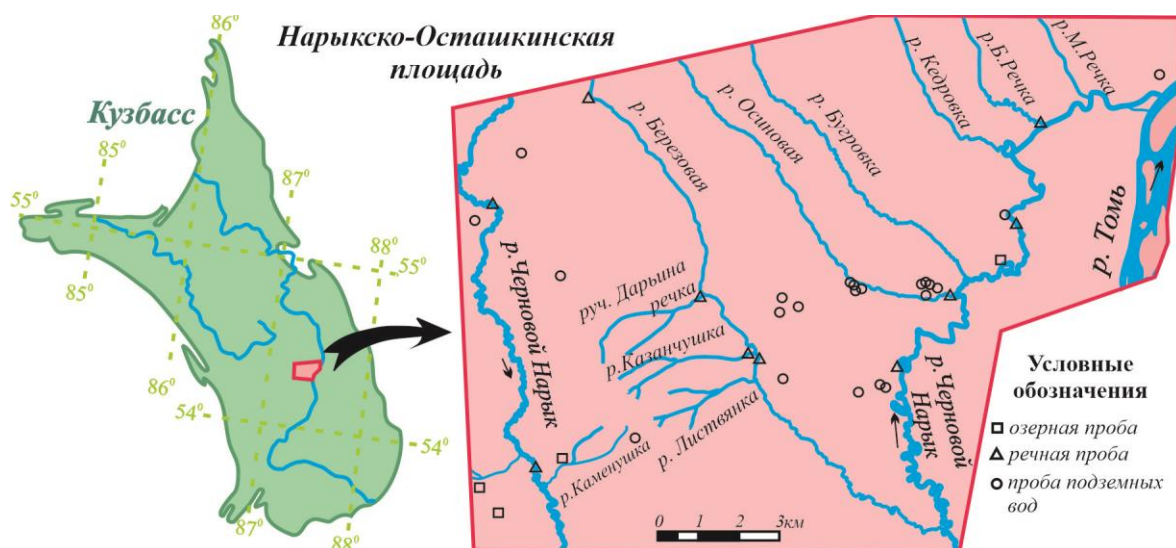


Рис. 1. Схема расположения пунктов отбора природных вод на микрокомпонентный состав
 Fig. 1. Scheme of arrangement of points of natural water approbation for micro-component composition

Таблица 1. Методы исследований элементного состава воды и пород

Table 1. Methods for studying the elemental composition of water and rocks

Метод/Method	Элементы*/Elements
Вода/Water	
ICP-MS	Li, Be, B, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U
Другие методы (титриметрия, инверсионная вольтамперометрия, потенциометрия, фотоколориметрия, турбидиметрический, ионная хроматография), в том числе с пересчетом основных ионов на элементы Other methods (titrimetry, inversion voltammetry, potentiometry, photo-colorimetry, turbidimetric, ion chromatography), including conversion of basic ions into elements	C, N, P, S, Cl, Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, F, Zn
Порода/Rock	
ICP-MS	Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th, U
РСА/DA (diffraction analysis)	Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe
Литературные данные/Literature data [12]	C, N, F, S, Cl, Ge, As, Se, Br, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, I, Au, Hg, Bi

Примечание: *в последовательности возрастания порядкового номера таблицы В.И. Менделеева.

Note: *in the ascending sequence of the ordinal number of the V.I. Mendeleev table.

Детально информация, откуда был взят каждый элемент, представлена в табл. 1.

Уровни накопления (концентрирования) элементов как в воде, так и в породе, были оценены с использованием коэффициентов концентрирования (K_k), которые определяются по формуле:

$$K_k = C_i / C_f,$$

где C_i – средняя концентрация химического элемента в данной выборке; C_f – фоновое содержание этого элемента.

В наших расчетах за фоновые концентрации были приняты данные по среднему составу подземных вод выщелачивания умеренного климата [13], включающие 52 элемента. При расчетах для пород были взяты данные по среднему составу песков и песчаников верхней части континентальной коры [12], включающие 77 элементов.

При оценке миграции элементов использовался коэффициент водной миграции K_x , предложенный Б.Б. Полюновым и А.И. Перельманом [14], который находится по следующей формуле:

$$K_x = (m_x * 100) / (a * n_x),$$

где a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде (минерализация вод), г/л или мг/л; m_x – содержание элемента x в воде, г/л или мг/л; n_x – содержание того же элемента породах, %. В наших расчетах мы учитывали в n_x не кларковые содержания, а реально полученные по составу вмещающих пород.

Результаты исследований природных вод и их обсуждение

Исследование включало в себя несколько водных объектов, отличающихся разными гидрогеохимическими условиями: 1) озера и пруд; 2) реки; 3) подземные воды активного водообмена, а также 4) верхней части и 5) нижней части замедленного водообмена. Особый интерес представляют последние, циркулирующие непосредственно в пределах угольных отложений на глубинах от 400 до 1200 м и ниже, отличающиеся необычно высокой для содовых вод минерализацией (4–27 г/л) и аномально тяжелым углеродом $\delta^{13}C$ (до +31 ‰). Причины этого были раскрыты в [9, 11]. Такие уникальные воды в Кузбассе обнаружены пока только на этой площади.

Общий химический состав природных вод территории, а также изотопный, газовый, данные по Сорг и гумусовым веществам, представлены в предыдущих работах авторов [7–9, 11]. Детально микрокомпонентный состав нами будет представлен впервые. В процессе исследований ICP-MS в водах определены содержания 46 элементов (табл. 2). Однако результаты по Be, Yb, Tl оказались ниже пределов обнаружения для всех водных объектов, а по Y, Se, Bi, Pr, Nd, Sm, In, Te, Th определены только по единичным пробам. Поэтому в табл. 2 представлены не все элементы, а только обнаруженные в концентрациях выше погрешности определения. Поскольку выборка достаточно громоздкая, мы ограничили пределы содержания и средним значением по каждому водному объекту.

Озерные воды и воды прудов-отстойников. Это пресные (соленость или TDS 0,1–0,8 г/л) в основном щелочные (pH от 8,0 до 9,4), исключение составляет заболоченное озеро (pH 6,7), гидрокарбонатные кальциевые, в одном пруду – гидрокарбонатно-сульфатные кальциевые воды (название дается от большего к меньшему). Для них характерны достаточно низкие содержания микрокомпонентов. Выделяются на фоне остальных вод и среднего для вод малых озер лесостепи Западной Сибири [15] немного повышенными концентрациями Nb (на два порядка выше, чем в речных) до 16 мкг/л, Sb до 2 мкг/л, Ag до 50 мкг/л, U до 4,1 мкг/л, однако максимальные содержания двух последних все-таки обнаружены в подземных водах.

Речные воды. В пределах исследуемой площади отобраны пробы вод из рек Черновой Нарык (основная водная артерия), Казанчушка, Дарьина Речка, Березовая, Большая речка, Осиновка и безымянный ручей. Воды пресные (TDS 0,3–0,6 г/л) слабощелочные и щелочные (pH от 7,6 до 8,9) гидрокарбонатные кальциевые с достаточно высоким содержанием органического вещества (Сорг от 2,4 до 36,6 мг/л). Микрокомпонентный состав самый бедный из представленных природных вод площади (табл. 2). Обнаружен только Zn в концентрациях 3,5–650 мкг/л (в 20 раз больше озерных) и в 4 пробах Pb 0,03–59 мкг/л и Y 0,002–0,068 мкг/л (в остальных случаях – ниже пределов обнаружения). Последний, наряду с La, Ce, Eu, на порядок меньше, чем определен для речных вод региона [16–18].

Таблица 2. Микрокомпонентный состав природных вод по результатам ICP-MS, мкг/л (*мг/л)

Table 2. Trace elements in nature water by results of ICP-MS, µg/L (*mg/L)

Элемент Elemen	Поверхностные воды/Surface water		Подземные воды/Ground water		
	Озера Lakes	Реки Rivers	активного в/о** top	замедленного в/о middle	нижняя часть замедленного в/о bottom
TDS*	0,1–0,8 0,5	0,3–0,7 0,4	0,4–0,8 0,5	0,9–1,5 1,2	10,0–19,6 14,7
pH	6,7–9,4 8	7,6–8,9 8,2	7–7,9 7,6	7,5–9,9 8,6	7,8–8,5 8,2
Eh, мВ/mV	100–196 141	59–202 171	–157–211 –78	–117–(–56) –86	–171–(–62) –94
Состав вод Chemical type	HCO ₃ -Ca			HCO ₃ -Na	
Сорг, DOC*	4,1–15,3 8,3	2,4–36,6 9,6	1,3–7,9 3,6	3,6–7,4 5,2	12,8–52,8 26,0
Li	0,3–38,0 19,0	2,0–120,0 17,0	0,4–80,0 23,0	60,0–150,0 100,0	1000–7000 3100
B*	0,04–0,06 0,05	0,01–0,15 0,03	0,03–0,29 0,18	0,26–0,71 0,49	2,3–16,0 8,1

<i>F*</i>	<u>0.04–0.26</u> 0,15	<u>0.18–0.22</u> 0,19	<u>0.04–0.18</u> 0,12	<u>0.29–0.72</u> 0,50	<u>0.56–2.69</u> 1,33
Al	<u>4.5–150.0</u> 70,9	<u>0.1–2.3</u> 0,9	<u>0.4–2400.0</u> 538,4	<u><0.2–24.0</u> <12,1	<u><0.2–1000.0</u> <238,6
<i>Si*</i>	<u>0.29–3.01</u> 1,75	<u>1.53–4.92</u> 3,61	<u>0.90–10.20</u> 5,90	<u>5.09–8.27</u> 6,68	<u>5.94–17.54</u> 10,97
Br*	<u>0.005–0.06</u> 0,03	<u>0.01–0.07</u> 0,02	<u>0.01–0.14</u> 0,06	<u>0.16–0.32</u> 0,24	<u>1.0–8.7</u> 2,89
Sr*	<u>0.08–0.60</u> 0,31	<u>0.19–0.40</u> 0,27	<u>0.05–0.99</u> 0,31	<u>0.12–2.50</u> 1,31	<u>1.0–6.2</u> 2,75
Ba*	<u>0.001–0.100</u> 0,041	<u>0.004–0.120</u> 0,049	<u>0.001–0.700</u> 0,131	<u>0.41–0.26</u> 0,35	<u>5.0–17.0</u> 12,0
Sc	<u>0.25–2.4</u> 1,36	<u>0.18–1.10</u> 0,33	<u>0.04–40.0</u> 6,08	<u>0.17–2.90</u> 1,54	<u>0.27–4.1</u> 2,34
Ti	<1,4	<u><1.8–0.6</u> <0,4	<u>1.8–63.0</u> 17,5	<u>1.8–2.4</u> <2,1	<u><1.8–44.0</u> <19,0
V	<u>2.1–4.9</u> 3,5	<u>0.8–5.6</u> 2,1	<u>0.3–9.7</u> 4,2	<u>1.5–27.1</u> 14,2	<u>1.6–7.8</u> 4,7
Cr	<u>0.5–4.6</u> 2,6	<u><0.1–0.5</u> <0,3	<u><0.1–19.0</u> <4,8	<u><1.2–2.9</u> <2,0	<u><1.0–23.0</u> <8,0
Mn	<u><0.1–16.0</u> <9,8	<u><0.1–10.0</u> <0,4	<u>0.1–400.0</u> 88,7	<u>4.0–16.0</u> 10,0	<u><0.1–150</u> <35,4
<i>Fe*</i>	<u>0.05–5.29</u> 2,88	<u>0.17–1.63</u> 0,71	<u>0.4–24.5</u> 5,1	<u>0.33–2.20</u> 1,26	<u>5.5–19.0</u> 11,1
Co	<u><0.10–0.22</u> <0,14	<u><0.10–0.63</u> <0,13	<u><0.10–13.0</u> <0,24	<u><0.10–0.71</u> <0,41	<u>0.43–5.50</u> 2,11
Ni	<u><0.55–11.0</u> <3,42	<u><0.55–1.7</u> <0,92	<u><0.55–59.0</u> <3,68	<u><0.55–14.0</u> <0,73	<u><0.55–690.0</u> <89,1
Cu	<u><0.22–52.0</u> <15,0	<u><0.22–3.7</u> <2,4	<u><0.22–740.0</u> <101,4	<u><0.22–45.0</u> <22,6	<u><0.22–180.0</u> <42,9
Zn	4,5	<u>3.5–650.0</u> 79,8	<u>4.5–120.0</u> 49,3	1,4	<u>0.35–410.0</u> 205,2
Ga	<u>0.4–4.9</u> 2,6	<u>0.2–8.6</u> 2,7	<u>0.3–46.0</u> 8,7	<u>15.0–22.0</u> 18,5	<u>250–1000</u> 714
Ge	<u>0.10–0.64</u> 0,42	<u><0.05–0.92</u> <0,18	<u><0.50–2.60</u> <0,72	<u>0.71–1.50</u> 1,11	<u>1.10–70.0</u> 27,56
As	<u><0.81–9.0</u> <2,98	<u><0.08–1.90</u> <0,7	<u>0.81–26.0</u> <6,9	<u><0.8–7.9</u> <4,4	<u><0.8–17.0</u> <7,7
Rb	<u><0.1–3.1</u> <1,4	<u><0.1–5.4</u> <0,4	<u>0.3–6.2</u> 4,4	<u>0.8–3.9</u> 2,3	<u>11.0–310.0</u> 60,2
Zr	<u><0.10–0.13</u> <0,11	<u><0.01–0.19</u> <0,07	<u><0.10–39.0</u> <2,9	<u><0.10–1.40</u> <0,75	<u>24.0–880.0</u> 337,1
Nb	<u>0.09–16.0</u> 4,69	<u><0.007–0.044</u> <0,012	<u><0.057–2.00</u> <0,25	<u><0.052–0.170</u> <0,110	<u><0.06–180.0</u> <46,70
Mo	<u><0.33–3.6</u> <1,1	<u>0.3–1.3</u> 0,6	<u><0.33–22.0</u> <1,9	<u><0.33–8.3</u> <4,3	<u>0.3–28.0</u> 12,4
Ag	<u><0.01–50.0</u> <14,4	<u><0.01–12.0</u> <1,5	<u><0.1–62.0</u> <17,8	<u>1.5–7.7</u> 4,6	<u><0.1–11.0</u> <1,9
Cd	<u>0.1–2.8</u> 1,5	<u><0.06–2.3</u> <0,3	<u><0.5–57.0</u> <6,2	<u>0.6–2.3</u> 1,5	<u>1.0–4.6</u> 2,4
Sn	<u><0.02–0.17</u> <0,05	<0,02	<u><0.02–46.0</u> <5,90	<u><0.17–0.66</u> <0,42	<u><0.17–3.60</u> <0,76
Sb	<u><0.14–2.00</u> <0,81	<u><0.02–1.20</u> <0,18	<u><0.14–5.90</u> <0,63	<u>0.14–0.59</u> 0,37	<0,14
I	<u>9.0–36.0</u> 23,8	<u>1.4–23.0</u> 5,9	<u>2.0–34.0</u> 20,0	<u>56.0–69.0</u> 62,5	<u>98.0–460.0</u> 228,5
Cs	<u><0.005–2.4</u> <1,3	<u><0.005–1.1</u> <0,1	<u>0.01–40.0</u> 6,1	<u><0.005–0.17</u> <0,11	<u>0.3–4.1</u> 2,5
Hg	<u><0.01–0.53</u> <0,14	<0,04	<u><0.04–2.20</u> <0,70	<u><0.45–1.60</u> <0,80	<u>0.70–6.20</u> 2,34
La	<u><0.0004–10.0</u> <3,33	<u><0.0004–0.05</u> <0,03	<u><0.0004–60.0</u> <10,53	<u><0.0004–1.2</u> <0,6	<u><0.0004–30</u> <5
Ce	<0,033	<0,004	<u><0.03–11.0</u> <0,93	<0,033	<u><0.03–0.63</u> <0,80
Eu	<u>0.006–0.056</u> 0,034	<u><0.006–0.016</u> <0,007	<u><0.04–0.24</u> <0,05	<0,07	<u><0.07–1.40</u> <1,02
Pb	<u><0.5–4.60</u> <1,60	<u><0.008–59.0</u> <5,90	<u>0.05–3400.0</u> 447,0	<u>1.2–32.0</u> 16,6	<u>0.05–1900</u> 329
Th	<u><4*10⁻⁴–0.11</u> <0,036	<u><4*10⁻⁴–0.095</u> <9,85*10 ⁻³	<0,095	<0,035	<u><0.09–0.34</u> <0,15
U	<u><0.03–4.1</u> <1,9	<u>0.9–2.8</u> 1,5	<u>0.1–5.2</u> 1,4	<u><0.03–16.0</u> <8,0	<u><0.03–1.9</u> <1,1

Примечание. Курсивом – выполнено другим методом (табл. 1); **%/о – водообмен.

Note. Italics – performed using a different method (table 1); **%/о – water exchange.

Подземные воды зоны активного водообмена распространены в верхней части разреза, сложенной рыхлыми мезо-кайнозойскими (преимущественно четвертичными) отложениями, и в зоне интенсивной трещиноватости юрских отложений. Это пресные (соленость от 0,4 до 0,8 г/л) воды, которые распространены до глубины ориентировочно 150 м. По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциевые, в основном нейтральные, реже слабощелочные, рН не превышает 8,0. Повсеместно содержания микрокомпонентов больше, чем для поверхностных вод. Несмотря на это, есть элементы, концентрации которых даже больше, чем в ниже залегающих водах: Al (до 2,4 мг/л), Sc (до 40 мкг/л), Ti (до 63 мкг/л), Mn, Fe (до 25 мг/л), Ni, Cu (до 740 мкг/л), Zn, As, Zr, Ag (до 62 мкг/л), Cd (до 57 мкг/л), Sn (до 46 мкг/л), Sb (до 59 мкг/л), Cs (до 40 мкг/л), La (до 60 мкг/л), Ce, Pb (до 3,4 мг/л). Содержания практически всех перечисленных элементов в среднем выше, чем в подземных водах палеозойских отложений верхней динамической зоны региона [19–20].

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

В верхней части зоны (с интенсивно трещиноватыми породами) распространены воды уже с более высокой минерализацией (от 0,9 до 1,5 г/л) и высокой щелочностью (рН от 7,5 до 9,9), меняется и их состав: становится гидрокарбонатный натриевый. Залегают они на глубинах 150–400 м. Микрокомпонентный состав данных вод представлен всего двумя пробами. Концентрации большинства элементов немного больше, чем в вышезалегающих водах, но особых аномалий не отмечено. Из выделяющихся только V до 27,1 и U до 16 мкг/л. Обнаружен в одной пробе In в концентрациях 47 мкг/л, в других типах вод в следовых количествах или не найден.

В нижней части зоны замедленного водообмена (зона затухающей трещиноватости), на глубине начиная с 400–500 и до 1200 м, а возможно, и ниже, развиты солоноватые и даже соленые (до 25 г/л) содовые воды уже непосредственно в пределах угольных отложений. Такая необычная соленость для содовых вод увеличивается за счет продолжающегося увеличения содержания HCO_3 и Na. В составе водорастворенного газа превалирует метан (70–99 %). Воды более всех обогащены органическими веществами.

Для данных вод выявлен широкий спектр микрокомпонентов и в достаточно высоких концентрациях. Только для них выявлены во всех пробах в концентрациях выше пределов обнаружения такие элементы, как: Co, Se, Zr, Mo, Hg. В высоких содержаниях, по сравнению с другими природными водами, находятся: Li (до 7 мг/л), B (до 16 мг/л), F (до 2,7 мг/л), Si (до 18 мг/л), Vg (до 8,7 мг/л), Sr (до 6,2 мг/л), Ba (до 17 мг/л), Sc (до 4,1 мкг/л), Ti (до 44 мкг/л), Cr (23 мкг/л), Co (до 5,5 мкг/л), Ni (до 690 мкг/л), Zn (до 410 мкг/л), Ga (до 1 мг/л), Ge (до 70 мкг/л), Rb (до 310 мкг/л), Zr (до 880 мкг/л), Nb (до 180 мкг/л), Mo

(до 28 мкг/л), I (до 460 мкг/л), Hg (до 6,2 мкг/л), Eu (до 1,4 мкг/л), Pb (до 1,9 мг/л), Th (до 0,34 мкг/л) и др.

Общие особенности распределения микроэлементов в природных водах площади следующие.

1. Во всех типах природных вод не обнаружены (ниже пределов обнаружения) следующие элементы: Be, Yb, Tl, практически во всех In, Pr (кроме вод верхней части замедленного водообмена), Ni, Y (кроме речных), Se (кроме речных и вод угольных отложений). Единично определены: Nd, Te (в зоне активного и нижней части замедленного водообмена), Sm (в зоне активного), Ti (в речных, зоны активного и замедленного), Bi (во всех, кроме вод угольных отложений), Th.
2. Для всех подземных вод спектр определяемых микрокомпонентов больше и концентрации их обычно всегда выше, чем для поверхностных. Однако превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК) для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования [21, 22] не так много, и все они характерны только для соленых содовых вод угольных отложений: Ba (в 100 раз), B и Pb (в 10 раз), Li (в 3 раза выше ПДК), Cd, J и Br (в 2 раза), Al и Hg (на уровне ПДК). Отмеченные случаи имеют в подавляющем большинстве природное происхождение.
3. Проведенные расчеты коэффициентов концентрирования элементов (не только микро, но и макро) в изученных водах относительно вод выщелачивания умеренного климата показали (рис. 2), что высокие уровни накопления ($K_k > 10$) характерны в основном для некоторых элементов подземных вод нижней части замедленного водообмена: из макрокомпонентов – C, Na, Cl, Fe, и микрокомпонентов – Ga, Ba, Li, Zr, Pb, B, Sc, Ni, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, I, Ag, Cd, Cs, Hg. Также достаточно высоким уровнем накопления отличаются Sc, Ga и Ag во всех водах. V и U в подземных водах верхней части замедленного водообмена и Pb, Cs в зоне активного водообмена. В речных водах практически все изученные элементы, кроме Sc, Ga и Ag, характеризуются низкой концентрирующей способностью (< 1), а такие элементы, как Al, Mn, Nb и Pb, в 100 и даже более раз меньше, чем в среднем для умеренного климата (что закономерно, поскольку это кларк для подземных вод).
4. С увеличением минерализации вод возрастают концентрации таких компонентов, как Ba, B, Br, Sr, Li, Mn, Al, Pb, Ga, Ge, As, Sn, Zr, I, Rb, Zr, Hg, Co, Eu, Nb, Cu. Некоторые зависимости представлены на рис. 3, а–г. Не выявлены связи с соленостью для Cs и La. Содержания таких элементов, как Sc, V, Ni, Bi, Cd, Ag, Sb, U, остаются примерно на том же уровне и не меняются от значений минерализации.
5. Органические вещества в поверхностных и подземных водах ведут себя сложным образом и контролируются такими параметрами, как Сорг, химическое поглощение кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО), фульво- и гуминовые кислоты (ФК и ГК) [8]. Общие закономерно-

сти распределения их в разных типах вод на территории Нарыкско-Осташкинской площади не выявлены. Поэтому изучение связи органики с микроэлементами не показало результатов. Ис-

ключение составили Al и Mn, для которых выявлена четкая обратная зависимость от показателя $C_{орг}$ (рис. 3, *h, i*), менее четкая для Cd.

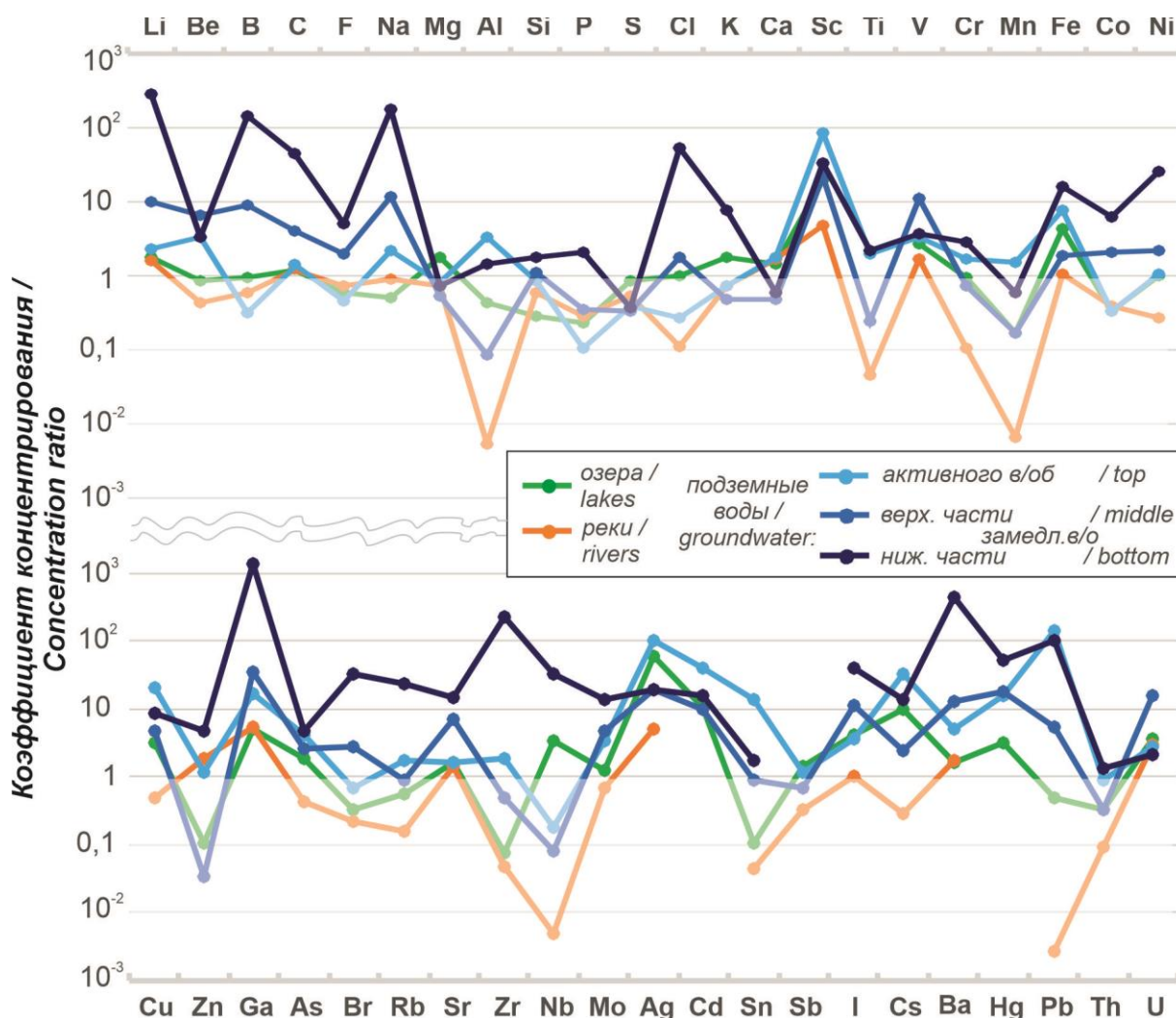


Рис. 2. Коэффициенты концентрирования некоторых элементов в природных водах территории
 Fig. 2. Concentration ratios of some elements in the natural waters of the territory

Результаты исследований пород

Результаты петрографического и рентгеноструктурного анализов показали, что образцы представляют собой осадочные породы – алевриты и песчаники (рис. 4). Минеральный состав в среднем представлен кварцем (76–82 %), плагиоклазами (10–14 %), гидрослюдами (2–25 %), органическим веществом (3 %). Из вторичных минералов присутствуют кальцит (2–10 %), доломит (3–5 %) и хлорит (7–15 %), которые развиты по трещинам, полостям, а также замещают породообразующие минералы. Результаты исследования при помощи растровой электронной микроскопии, совмещенной с микрозондовым анализом, также подтвердили наличие вторичных сидерита и альбита (рис. 4), а из аксессуарных – циркона и ильменита.

Петрохимический состав образцов представлен в табл. 3. Его мы использовали при пересчете содержа-

ний Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P и проверке Ti, Mn. По остальным 40 элементам мы воспользовались результатами методов ICP-MS (табл. 4).

Рассчитанные коэффициенты концентрирования элементов относительно среднего состава песчаников показали достаточно ровный результат в пределах 0,5–2,0. Таким образом, вмещающие пески и алевриты в повышенных концентрациях ($K_k > 1,5$) содержат W, Pb, Nb, Sc, Ce, Nd, Pr, Gd, Ga, La и даже Mg, но в целом содержания их даже ниже, чем на соседних угольных разрезах [23–24].

Сравнительное содержание элементов в воде и в вмещающей породе

Наглядно общую сравнительную оценку содержания элементов во вмещающих песчаниках и алевритах и в воде (относительно общей минерализации) можно увидеть на рис. 7.

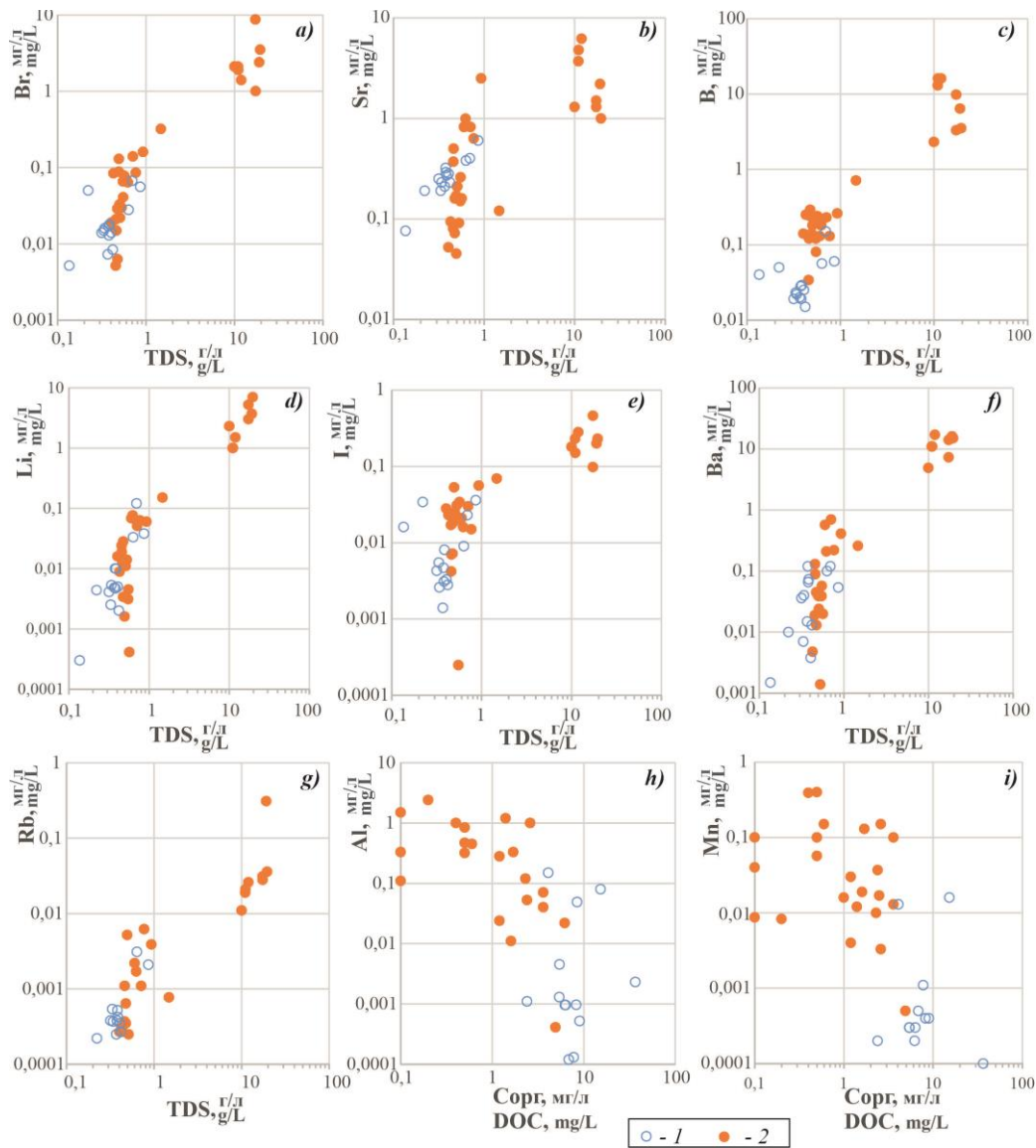


Рис. 3. Зависимости концентраций некоторых микрокомпонентов от солёности (а–г) и показателя *Сорг* (h, i) вод: 1 – поверхностные воды; 2 – подземные воды

Fig. 3. Dependences of microelements concentration on water salinity (a–g) and DOC (h, i): 1 – surface water; 2 – ground water



Рис. 4. Алевролит полевошпат-кварцевый слюдистый сланцевидный: фото в натуральную величину (слева) и под микроскопом без анализатора, ширина поля зрения 1,12 мм (справа)

Fig. 4. Siltstone feldspar-quartz micaceous shale: photo in full size (left) and under a microscope without an analyzer, field of view 1,12 mm (right)

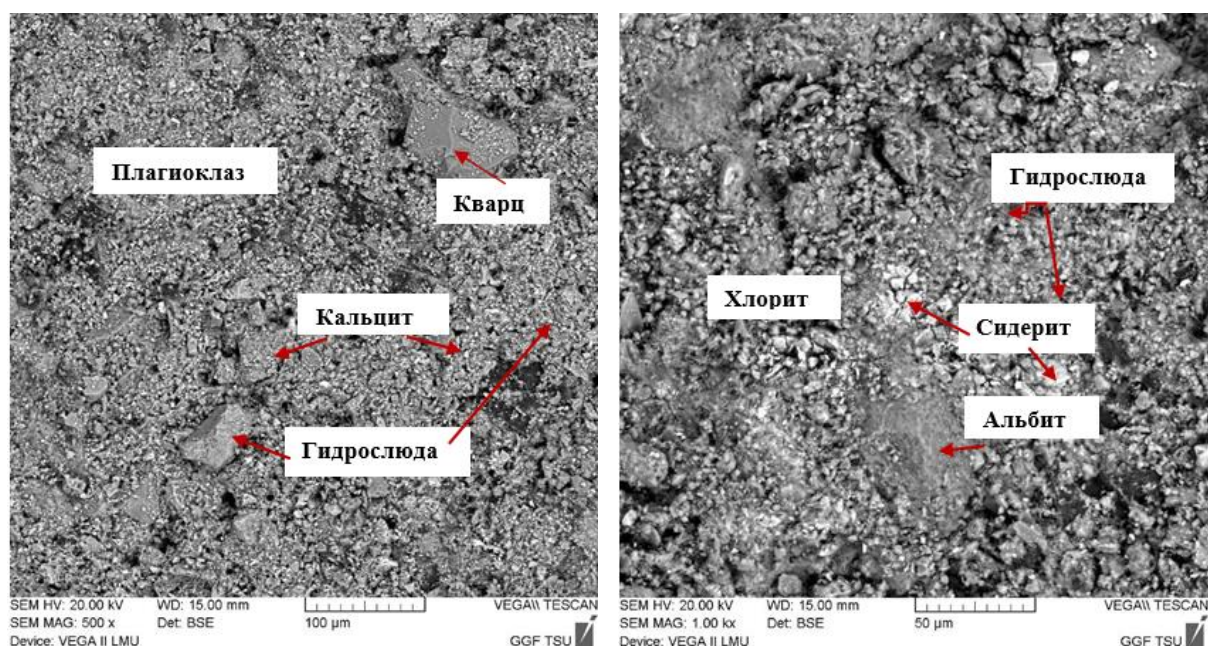


Рис. 5. Снимки свежего скола образца, выполненные на растровом электронном микроскопе

Fig. 5. Photograph of a fresh chipped sample made on a scanning electron microscope

Таблица 3. Петрохимический состав вмещающих пород, %

Table 3. Petrochemical composition of host rocks, %

№ образца Sample no.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	58,433	0,826	18,237	4,825	3,130	3,081	0,099	1,208	2,525	0,155
2	58,701	0,734	19,794	7,642	1,791	2,930	0,047	1,233	2,583	0,182
3	58,054	0,809	19,099	4,038	2,937	2,945	0,074	1,797	2,484	0,166

Таблица 4. Элементный состав пермских песчаников и алевролитов по результатам ICP-MS, г/м

Table 4. Elemental composition of Permian sandstones and siltstones based on ICP-MS results, ppm

Элемент Element				Элемент Element			
Li	28,04	44,70	29,18	La	28,05	32,26	30,39
Be	1,92	2,17	2,12	Ce	69,44	76,76	70,87
B	23,76	38,41	24,52	Pr	7,07	8,27	7,46
Sc	8,52	12,93	9,11	Nd	26,99	32,41	28,31
Ti	3805,10	4670,80	3982,99	Sm	5,21	6,55	5,46
V	66,23	96,07	68,00	Eu	1,16	1,20	1,19
Cr	66,50	62,20	67,95	Gd	4,51	5,07	4,62
Mn	563,65	332,00	497,83	Tb	0,71	0,74	0,73
Co	14,60	6,24	17,01	Dy	4,05	3,95	4,24
Ni	51,71	23,16	59,69	Ho	0,83	0,80	0,86
Cu	18,57	11,78	20,71	Er	2,38	2,61	2,53
Zn	64,00	96,93	73,25	Tm	0,37	0,39	0,38
Ga	12,57	19,99	14,24	Yb	2,32	2,61	2,50
Rb	53,88	68,16	65,45	Lu	0,36	0,42	0,37
Sr	170,34	171,61	177,78	Hf	4,80	6,27	4,94
Y	21,69	19,43	22,48	Ta	0,65	0,72	0,72
Zr	181,90	253,41	186,27	W	4,16	4,57	2,30
Nb	11,34	12,55	12,04	Pb	19,66	37,55	25,20
Cs	2,58	3,48	2,85	Th	8,64	8,78	9,51
Ba	235,28	469,43	309,68	U	2,72	2,10	2,91

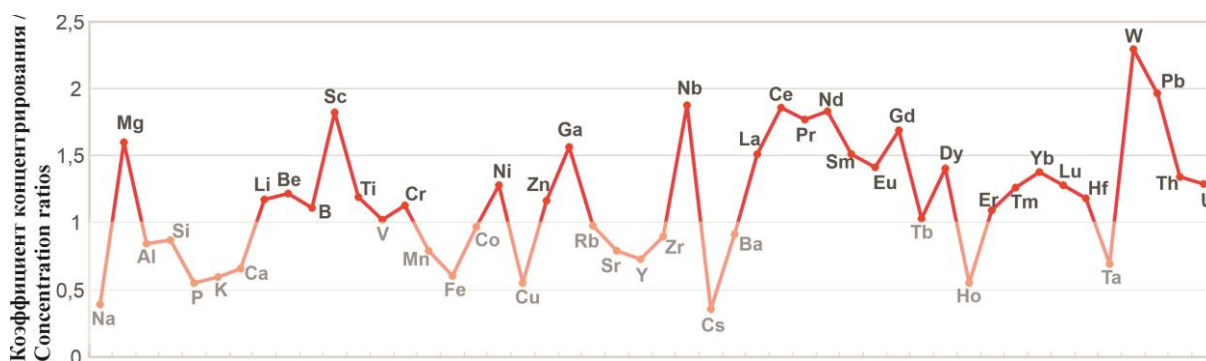


Рис. 6. Коэффициенты концентрирования элементов в вмещающих породах территории относительно среднего для песчаников [12]

Fig. 6. Concentration ratios of some elements in the rocks of the territory relative to the average for sandstones

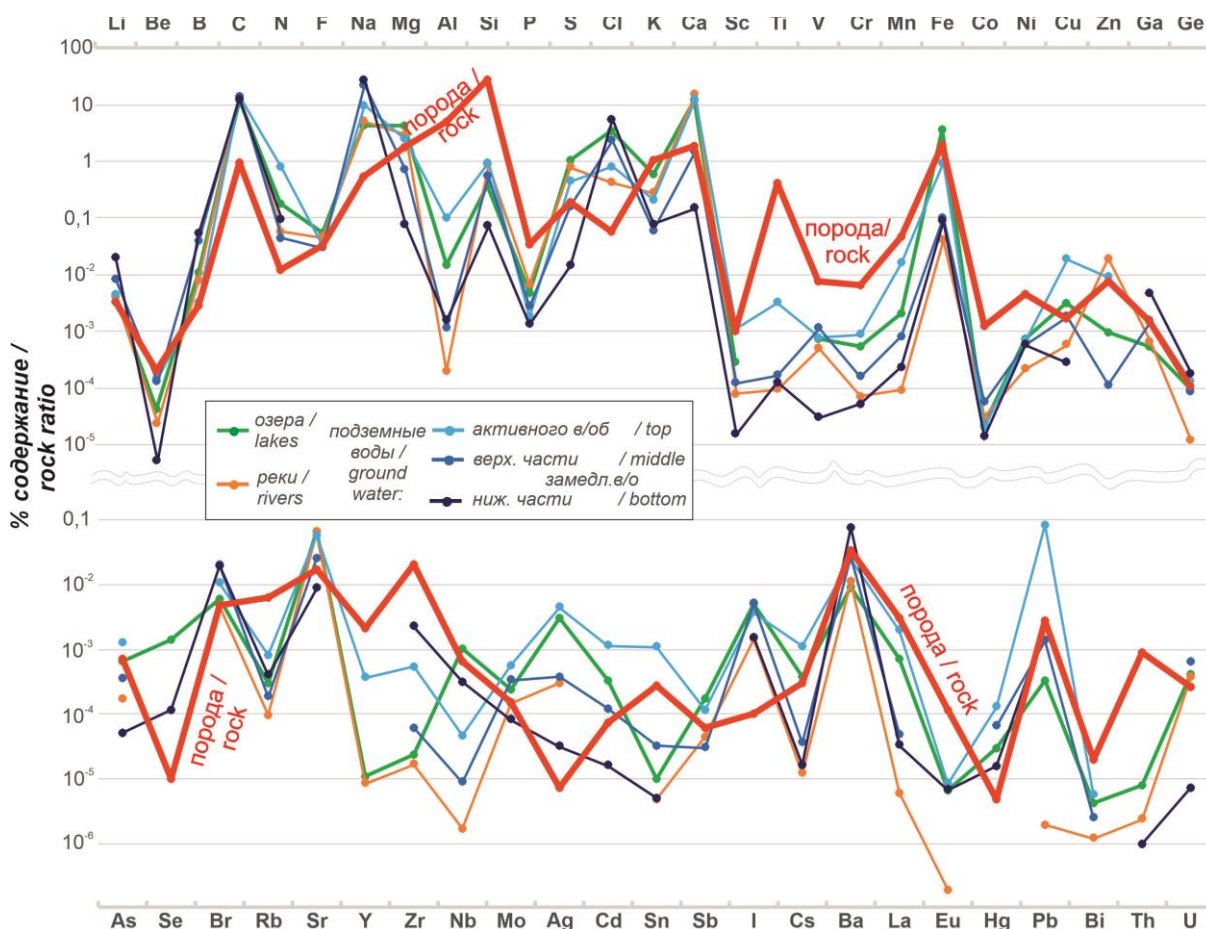


Рис. 7. Сравнительное содержание химических элементов в породе и в воде (% относительно общей минерализации)

Fig. 7. Comparative content of chemical elements in rock and in water (% relative to the total mineralization)

Во всех природных водах в повышенных концентрациях относительно пород содержатся такие элементы, как Na, C, Cl, N, в водах верхней зоны – Ca, Mg и S; из микрокомпонентов – B, Ag, I, Hg. Однако три последних не были определены непосредственно во вмещающих породах территории, и нами использовались средние величины для песчаников. Поэтому в интерпретации их высоких концентраций относительно пород и, соответственно, водной миграции надо быть осторожнее.

Можно отметить, что в подземных водах активного водообмена в % отношении относительно общей минерализации хорошо накапливаются (на 1–2 по-

рядка больше, чем в породах) следующие элементы: Cu, Ag, Cd, Sr, Sn, Sb, I, Cs, Hg, Pb.

Наоборот, намного ниже, чем в породах, во всех водах содержание: Al, Si, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rb, Zr, Eu, Bi, Th. При этом, несмотря на высокие абсолютные значения большинства компонентов в водах зоны замедленного водообмена, в относительных значениях от солёности значения части элементов самые низкие: Be, Mg, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Co, Cu, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Th, U.

Для более детального сравнения пород с водами проведем ниже расчеты по интенсивности миграции.

Оценка водной миграции химических элементов в системе «вода–порода»

Вопросами водной миграции в условиях зоны гипергенеза активно занимался А.И. Перельман [14], который установил основные факторы подвижности, оценил интенсивность водной миграции, предложил методы ее определения, установил разнообразие миграции в разных геохимических обстановках, разработал гидрогеохимическую классификацию элементов, классификацию водной миграции, геохимических барьеров и т. д. Составленные им ряды миграции элементов на основе рассчитанных коэффициентов водной миграции показывают среднюю условную скорость выноса химических элементов относительно кларковых их содержаний в горных породах. В нашем случае мы воспользовались полученными данными по составу вмещающих пород и вод в конкретных природных условиях. Более детально эти расчеты были описаны выше.

Стоит также отметить, что С.Л. Шварцев [13, 25] предложил для более объективной оценки миграции

также использовать коэффициент осаждения (K_o) и коэффициент геохимической подвижности (K_p). Первый определяет относительную степень связывания элементов вторичными продуктами, а второй – способность элемента концентрироваться в растворе относительно общей солености и доли, связываемой вторичными продуктами. Однако в данной работе они не используются, так как не хватает для этого отдельной информации по составу вторичной фазы.

Коэффициенты рассчитаны только для 48 химических элементов, остальные либо не определены в водах, либо не определены в породах и при замене кларком дают сильно сомнительный результат, например, Ag и Hg. Чем больше K_x , тем интенсивнее элемент выщелачивается из вмещающих пород. Из-за громоздкости данных конкретные значения коэффициентов не приведены. По ним составлены ряды интенсивности выноса химических элементов из пород или ряды водной миграции с интервалом значений K_x в один порядок (табл. 5).

Таблица 5. Ряды водной миграции

Table 5. Rows of water migration

Интенсивность миграции Migration intensity	K_x	Поверхностные воды Surface water		Подземные воды Ground water		
		Озера Lake	Реки River	активного в/о top	верх. части замед. в/о middle	ниж. части замед. в/о bottom
Очень сильная Very high	>10	N, I, Pb, Na, Cl, C	C, I	N, I, Pb, Na, Cd, C, Cl, Cu	I, Na, Cl, C, B	Cl, Na, B, I, C, Se
Сильная High	1–10	Ca, S, Cd, Sn, Sr, Sb, Mg, Cu, F, U, Mo, Li, Cs, Br, Ge, Zn, B	Na, Ca, Cl, N, S, Sr, B, Zn, Mg, U, F, Li,	Ca, Sn, Cs, Mo, Sr, S, Br, Sb, As, Mg, Li, Ge, Zn, B, Sc, Ga, U	Br, N, U, Li, Mo, Cd, Sr, Cu, F	N, Li, Br, Ga, Ba, Ge
Средняя Middle	0,1–1	As, Ba, K, Fe, Ga, Sc, La, Bi, Be, Y, Ni, Cr, Rb	Mo, Br, Sb, Ga, Cu, Ba, K, As, P, Be, Ge	Be, Ba, F, La, Fe, Mn, Bi, K, Y, Ni, Cr, Rb, V	Ga, S, Ge, Ba, Ca, Be, As, Pb, Sb, Mg, V, Ni, Bi, Cs, Sc, Sn	Pb, Mo, Sr, Nb, Cd, Cu, Ni, Zr, F, Zn
Слабая Low	0,01–0,1	V, Nb, Eu, P, Mn, Al, Co, Si	Sc, V, Bi, Ni, Cs, Si, Co, Fe, Sn, Rb, Cr	Nb, Eu, P, Si, Zr, Al, Co	P, K, Fe, Co, Rb, Cr, Si, Mn, La, Zn	Ca, S, K, As, Rb, Eu, Cs, Fe, Mg, P, U, Be, Sn, Sc, Co, La
Очень слабая Very low	<0,01	Ti, Zr	Y, Th, Nb, Mn, La, Eu, Zr, Pb, Ti, Al	Ti	Ti, Al	Cr, Mn, V, Si, Th, Al, Ti

А.И. Перельман установил различия в миграции химических элементов с учетом разных геохимических обстановок, а именно, в зависимости от pH и Eh среды. В нашем случае pH вод в среднем примерно близки (7,7–8,2) и соответствуют слабощелочной и щелочной среде. Сильные отличия имеют значения Eh: в поверхностных водах – окислительная среда (от 59 до 202 мВ), в подземных – восстановительная и глеевая (от –171 до –17 мВ, за одним исключением, в роднике 211 мВ).

Ряды миграции в данном случае построены отдельно для каждого типа вод, т. е. в зависимости от этапа взаимодействия вод с вмещающими породами в направлении от поверхностных вод (реки и озера) к подземным активного и замедленного водообменов. Как видно, в каждом случае миграционная способность многих элементов может меняться, хотя и не кардинально (табл. 5). Сначала отметим общие черты.

На всех этапах хорошо выносятся из пород в воды (характеризуются очень сильной подвижностью) Na, C, Cl, I, B, что совпадает с данными А.И. Перельмана. Сильной миграцией отличаются в водах данной территории также N, Br, Sr, Cd, Cu, Li, Mo, Ge, Zn. При этом коэффициенты Cd отличаются достаточно большим разбросом 0,2–15,7 вне зависимости от pH, Eh, минерализации, немного хуже мигрируя в богатых органикой водах.

Хуже всего выносятся (очень слабая миграция) Al, Ti, а также Zr, V, Nb, Eu, Mn, Si, Cr, Co, Fe, Rb. При этом сильно (на два и более порядка) различаются по интенсивности Al ($4 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$), Zr ($8 \cdot 10^{-4}$ –0,1), V ($3 \cdot 10^{-5}$ –0,1), Nb ($3 \cdot 10^{-4}$ –0,5), Mn ($2 \cdot 10^{-3}$ –0,4) вне зависимости от pH, Eh и солености. Нами отмечено, что миграция Al и Mn идет тем слабее, чем выше показатель $S_{орг}$.

Контрастной миграцией отличаются кальций и магний. На первых этапах в зоне активного водообмена для них характерна сильная миграция (воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$), затем в зоне замедленного водообмена, где состав вод становится содовым, интенсивность снижается до средней и слабой. Интересно, что также ведет себя сера, видимо, потому, что хуже мигрирует в восстановительной среде.

Сильно отличаются по содержанию в водах (рис. 7), а значит и интенсивностью миграции (табл. 5), также такие элементы, как Pb, Zn, Cu, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, но связи с геохимической средой опять не прослеживается.

Конечно, остаются вопросы, например, по Al и Si, концентрации которых в воде невелики относительно исходных пород, поэтому и интенсивность миграции рассчитывается как слабая и очень слабая. Несмотря на это, их много в осаждающихся глинах, которыми воды, даже речные [26], пересыщены [11]. Соответственно Al и Si должны были пройти через воду, а значит вынос их из пород достаточно сильный.

Таким образом, важно знать, какие химические элементы концентрируются вторичными минеральными фазами, и учитывать это при расчетах. Такого рода анализ позволит выделить перечень элементов, склонных к накоплению в твердой и жидкой составляющих потоков рассеяния. Особое значение эти исследования приобретают при прогнозе масштабов оруденения по гидрогеохимическим данным, когда встает необходимость учитывать масштабы перераспределения элементов в системе «вода–порода» [27].

Выводы

В результате проведенных исследований на Нарыкско-Осташкинской площади определены концентрации 59 химических элементов в 43 пробах поверхностных и подземных вод и 48 элементов в 3 пробах водовмещающих пород. Кратко представим некоторые полученные выводы.

1. В природных водах территории в направлении речные–озерные–подземные активного–подземные замедленного водообмена, т. е. по мере большего времени взаимодействия системы «вода–порода», возрастают как общая минерализация и содержание основных ионов, так и спектр определяемых микрокомпонентов и их концентрации.
2. Высокие уровни накопления ($K_k > 10$) относительно среднего для вод умеренного климата характерны в основном для элементов подземных вод нижней части замедленного водообмена (угленосных отложений): из макрокомпонентов это C, Na, Cl, Fe, из микрокомпонентов – Ga, Ba, Li, Zr, Pb, B, Sc, Ni, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, I, Ag, Cd, Cs, Hg. При этом, несмотря на высокие абсолютные значения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Do ICP-MS based methods fulfill the EU monitoring requirements for the determination of elements in our environment? / K. Tirez, C. Vanhoof, J. Bronders, N. de Brucker, F. Vanhaecke // Environmental Sciences: Processes and Impacts. – 2015. – V. 17 (12). – P. 2034–2050.

большинства компонентов, в относительных значениях от солёности часть элементов имеет самые низкие значения среди других вод: Be, Mg, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Co, Cu, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Th, U.

3. Во всех природных водах территории достаточно высоким уровнем накопления отличаются Sc, Ga и Ag, в подземных водах верхней части замедленного водообмена – V и U, в зоне активного водообмена – Pb и Cs. В речных водах практически все изученные элементы характеризуются низкой концентрирующей способностью ($K_k < 1$).
4. Во вмещающих породах, представленных угленосными пермскими песчаниками и алевролитами, в повышенных концентрациях относительно среднего для песчаников ($K_k > 1,5$) содержатся W, Pb, Nb, Sc, Ce, Nd, Pr, Gd, Ga, La, Mg.
5. При сравнении элементов в системе «вода–порода» можно отметить, что относительно вод в породах в % отношении больше содержатся Al, Si, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rb, Zr, Eu, Bi, Th. В водах в повышенных концентрациях относительно пород содержатся такие элементы, как Na, C, Cl, N, в водах верхней зоны – Ca, Mg и S; из микрокомпонентов – В. Выделяются среди вод, в % соотношении относительно общей минерализации, подземные воды активного водообмена, в которых концентрации на 1–2 порядка больше, чем в породах, Cu, Ag, Cd, Sr, Sn, Sb, I, Cs, Hg, Pb.
6. Миграционная способность элементов разных типов вод если и меняется, то не кардинально, и в большинстве случаев не зависит от pH, Eh и солёности вод, иногда фиксируется связь с показателем Сорг. Во всех водах сильно подвижны Na, C, Cl, I, B, что, в принципе, отмечается и по другим регионам, а для данной территории также характерны N, Br, Sr, Cd, Cu, Li, Mo, Ge, Zn. Хуже всего выносятся Al, Ti, а также Zr, V, Nb, Eu, Mn, Si, Cr, Co, Fe, Rb.
7. Полученные данные позволяют расширить представления об общих закономерностях распределения элементов в системе «вода–порода» в условиях угольных отложений и в дальнейшем использовать их при различных экологических и поисковых исследованиях.

Авторы выражают благодарность доценту ТПУ Ю.Г. Копыловой за бескорыстную помощь и постоянное отстаивание традиций Сибирской гидрогеохимической школы.

Исследование выполнено за счет гранта Российской фонда фундаментальных исследований (проект № 20-05-00127) и проекта фундаментальных научных исследования Российской академии наук №0331-2019-0026.

2. Trace elements concentration and distributions in coal and coal mining wastes and their environmental and health impacts in Shaanxi, China / R. Hussain, K. Luo, Z. Chao, Z. Xiaofeng // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25 (20). – P. 19566–19584.
3. Hydrogeochemistry signatures of produced waters associated with coalbed methane production in the Southern Junggar Basin, NW

- China / Z. Zhang, D. Yan, X. Zhuang, S. Yang, G. Wang, G. Li, X. Wang // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – V. 26 (31). – P. 31956–31980.
4. Produced fluids and shallow groundwater in coalbed methane (CBM) producing regions of Alberta, Canada: trace element and rare earth element geochemistry / K. Cheung, H. Sanei, P. Klassen, B. Mayer, F. Goodarzi // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 77 (3–4). – P. 338–349.
 5. Geochemical characteristics of water produced from CBM wells and implications for commingling CBM production: a case study of the Bide-Santang Basin, western Guizhou, China / C. Guo, Y. Qin, Y. Xia, D. Ma, D. Han, Y. Chen, W. Chen, K. Jian, L. Lu // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 159. – P. 666–678.
 6. Chemical characteristics and development significance of trace elements in produced water with coalbed methane in Tiefa Basin / C. Tong, H. Huang, H. He, B. Wang // ACS Omega. – 2019. – V. 4 (17). – P. 17561–17568.
 7. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 116. – P. 104579.
 8. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Гуминовые вещества в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 197–206.
 9. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова, В.А. Пономарчук, Е.В. Домрочева, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
 10. Lepokurova O.E. Mechanisms of the formation of sodium bicarbonate groundwaters in the southeast of West Siberia // Geochemistry International. – 2020. – V. 58. – № 13. – P. 1502–1529.
 11. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // Геохимия. – 2018. – № 9. – С. 904–919.
 12. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 301 с.
 13. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. – 2008. – V. 46. – № 13. – P. 1285–1398.
 14. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 152 с.
 15. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав / Т.А. Кремлева, Т.И. Моисеенко, В.Ю. Хорошавин, А.А. Шавнин // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2012. – № 12. – С. 80–89.
 16. Редкоземельные элементы в поверхностных и подземных водах верхней гидрогеодинамической зоны в бассейне Верхней и Средней Оби (Западная Сибирь) / Е.Ю. Пасечник, О.Г. Савичев, В.А. Домаренко, О.Н. Владимирова // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. – 2020. – Т. 32. – С. 113–127.
 17. Aquatic environment and anthropogenic factor effects on distribution of trace element in surface waters of European Russia and Western Siberia / T.I. Moiseenko, M.I. Dinu, N.A. Gashkina, T.A. Kremleva // Environmental Research Letters. – 2019. – V. 14. – № 6. – P. 065010.
 18. Major and trace elements in suspended matter of Western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds / I.V. Krickov, A.G. Lim, R.M. Manasyrov, S.V. Loiko, S.N. Vorobyev, O.S. Pokrovsky, V.P. Shevchenko, O.M. Dara, V.V. Gordeev // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2020. – V. 269. – P. 429–450.
 19. Микроэлементный состав подземных вод верхней гидрогеодинамической зоны в бассейне Верхней Оби / Е.Ю. Пасечник, Н.В. Гусева, О.Г. Савичев, В.А. Лыготин, А.А. Балобаненко, В.А. Домаренко, О.Н. Владимирова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 4. 54–63.
 20. Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Савичев О.Г. Состав и формы миграции микрокомпонентов в подземных водах бассейна среднего течения р. Томи // Геология и геофизика. – 1997. – № 12. – С. 53–59.
 21. СанПиН 2.1.4.1074-01. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы». – М.: Минздрав России, 2002. – 103 с.
 22. ГИ 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М., 2003. – 93 с.
 23. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. 2019. – V. 113. – 103073.
 24. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian far east, north China, Mongolia and Kazakhstan) / S.I. Arbutov, S.S. Ilenok, I.Y. Chekryzhov, M.G. Blokhin, N.V. Zarubina, R.B. Finkelman, Y.Z. Sun, C.L. Zhao // International journal of Coal Geology. – 2019. – V. 206. – P. 106–120.
 25. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1978. – 288 с.
 26. Савичев О.Г., Колоколова О.В., Жуковская Е.А. Состав и равновесие донных отложений р. Томи с речными водами // Геоэкология. – 2003. – № 1. – С. 36–47.
 27. Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Солдатова Е.А. Подвижность химических элементов в системе вода–донные отложения // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 45–51.

Поступила: 19.11.2020 г.

Информация об авторах

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

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

UDC 556.314

ELEMENTAL COMPOSITION OF NATURAL WATERS AND HOST SEDIMENTS OF THE KUZBASS WITH AN ASSESSMENT OF WATER MIGRATION (ON THE EXAMPLE OF THE NARYK-OSTASHKIN AREA)

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Evgeniya V. Domrocheva¹,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is related to the regional specificity of the coal deposit load and objects of the coal complex on water bodies. The data obtained make it possible to expand the understanding of the general regularities in the element's distribution in the «water – coal bearing rock» system and further use them in various ecological and exploration studies.

The aim of the research is to study the features of the component maximum amount distribution in the natural waters of the region and the composition of the host rocks, to estimate the rate of chemical element leaching from the rocks.

Objects: surface and groundwater of the Naryksko-Ostashkinskaya area in the Kemerovo region, the most promising for coalbed methane production.

Methods: modern methods for determining the water and rock chemical composition, including inductively coupled plasma mass spectrometry, as well as standard hydrogeochemical methods for calculating the concentration factors and water migration.

Results. The paper introduces the data on 59 elements, including the micro-components of rivers, lakes and groundwater of different water exchanges: active, upper part and lower part (coal bearing rocks) of passive. When the water–rock interaction time increases, the salinity and the major ion and trace element concentrations increase as well. The calculated concentration coefficients relative to the average for groundwater leaching in a moderate climate made it possible to distinguish elements with a high level of accumulation: from major components, these are C, Na, Cl, Fe and the trace elements are Ga, Ba, Li, Zr, Pb, B, Sc, Ni, Br, Rb, Sr, Nb, Mo, I, Ag, Cd, Cs, Hg. The paper introduces as well the data on 48 elements of the coal bearing sandstones and siltstones, which, together with the literature data on some other elements, made it possible to obtain interesting relationships. For example, in a percentage relative to the total salinity, groundwaters of active water exchange contain 1–2 orders of magnitude more than in rocks: Cu, Ag, Cd, Sr, Sn, Sb, I, Cs, Hg, Pb. Taking into account water and rock composition, the coefficients of water migration were calculated, the series of migration of different types of waters were compiled, which did not reveal any fundamental differences. In all natural waters, they are highly mobile: Na, C, Cl, I, B, N, Br, Sr, Cd, Cu, Li, Mo, Ge, Zn; weakly mobile: Al, Ti, Zr, V, Nb, Eu, Mn, Si, Cr, Co, Fe, Rb.

Key words:

Surface and underground waters, macro- and micro-component composition, chemical composition of host rocks, water migration, Kuznetsk coal basin.

The authors are grateful to TPU associate professor Yu.G. Kopylova for her unselfish help and constant upholding of the Siberian hydrogeochemical school's traditions.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20-05-00127 and Fundamental Scientific Research Projects of the Russian Academy of Sciences, project no. 0331-2019-0026.

REFERENCES

- Tirez K., Vanhoof C., Bronders J., De Brucker N., Vanhaecke F. Do ICP-MS based methods fulfill the EU monitoring requirements for the determination of elements in our environment? *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 2015, vol. 17 (12), pp. 2034–2050.
- Hussain R., Luo K., Chao Z., Xiaofeng Z. Trace elements concentration and distributions in coal and coal mining wastes and their environmental and health impacts in Shaanxi, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25 (20), pp. 19566–19584.
- Zhang Z., Yan D., Zhuang X., Yang S. Wang G., Li G., Wang X. Hydrogeochemistry signatures of produced waters associated with coalbed methane production in the Southern Junggar Basin, NW China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26 (31), pp. 31956–31980.
- Cheung K., Sanei H., Klassen P., Mayer B., Goodarzi F. Produced fluids and shallow groundwater in coalbed methane (CBM) producing regions of Alberta, Canada: Trace element and rare earth element geochemistry. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 77 (3–4), pp. 338–349.
- Guo C., Qin Y., Xia Y., Ma D., Han D., Chen Y., Chen W, Jian K., Lu L. Geochemical characteristics of water produced from CBM wells and implications for commingling CBM production: a case study of the Bide-Santang Basin, western Guizhou, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol. 159, pp. 666–678.
- Tong C., Huang H., He H., Wang B. Chemical characteristics and development significance of trace elements in produced water with coalbed methane in Tiefa Basin. *ACS Omega*, 2019, vol. 4 (17), pp. 17561–17568.
- Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116, 104579.
- Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Humic substances in natural waters of Naryksko-Ostashkinskaya square (Kuzbass). *Bullet of*

- the Tomsk Polytechnic University. *Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 197–206. In Rus.
9. Shvarcev S.L., Lepokurova O.E., Ponomarchuk V.A., Domrocheva E.V., Sizikov D.A. Abnormal composition of carbon isotopes in underground alkaline waters of Kuzbass. *Doklady akademii nauk*, 2016, vol. 469, no. 6, pp. 724–728. In Rus.
 10. Lepokurova O.E. Mechanisms of the Formation of Sodium Bicarbonate Groundwaters in the Southeast of West Siberia. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 13, pp. 1502–1529.
 11. Lepokurova O.E. Soda underground water in the South of the Kuznetsk basin: isotopic and chemical characteristics and formation conditions. *Geokhimiya*, 2018, no. 9, pp. 904–919. In Rus.
 12. Grigorev N.A. *Srednee sodержание khimicheskikh elementov v gornyykh porodakh, slagayushchikh verkhnyuyu chast kontinental'noy kory* [Average content of chemical elements in rocks composing the upper part of the continental crust]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2009. 301 p.
 13. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398.
 14. Perelman A.I. *Geokhimiya prirodnykh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 152 p.
 15. Kremleva T.A., Moiseenko T.I., Horoshavin V.Yu., Shavnin A.A. Geokhimicheskie osobennosti prirodnykh vod Zapadnoy Sibiri: mikroelementny sostav [Geochemical features of natural waters of Western Siberia: trace element composition] *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya i prirodopolzovanie*, 2012, no. 12, pp. 80–89.
 16. Pasechnik E.Yu., Savichev O.G., Domarenko V.A., Vladimirova O.N. Rare earth elements in surface and underground waters of the Upper hydrogeodynamic zone in the Upper and Middle Ob basin (Western Siberia). *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Nauki o Zemle*, 2020, vol. 32, pp. 113–127. In Rus.
 17. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Aquatic environment and anthropogenic factor effects on distribution of trace element in surface waters of European Russia and Western Siberia. *Environmental Research Letters*, 2019, vol. 14, no. 6, 065010.
 18. Krickov I.V., Lim A.G., Manasyrov R.M., Loiko S.V., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S., Shevchenko V.P., Dara O.M., Gordeev V.V. Major and trace elements in suspended matter of Western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 269, pp. 429–450.
 19. Pasechnik E.Yu., Guseva N.V., Savichev O.G., Lgotin V.A., Bablanenko A.A., Domarenko V.A., Vladimirova O.N. Trace element composition of underground waters of the upper hydrogeodynamic zone in the Upper Ob basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 4, pp. 54–63. In Rus.
 20. Shvarcev S.L., Rasskazov N.M., Savichev O.G. Composition and forms of migration of micro-components in the underground waters of the basin of the middle course of the Tom River. *Geologiya i geofizika*, 1997, no. 12, pp. 53–59. In Rus.
 21. SanPiN 2.1.4.1074-01. *Pitevaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pitevogo vodosnabzheniya. Kontrol kachestva: sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normativy* [Drinking water. Hygienic requirements for the water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control: sanitary and epidemiological rules and regulations]. Moscow, Minzdrav Rossii Publ., 2002. 103 p.
 22. GN 2.1.5.1315-03. *Predelno dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektov khozyajstvenno-pitevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya* [Maximum permissible concentrations (MPC) of chemical substances in the water of water bodies of economic, drinking and cultural water use]. Moscow, 2003. 93 p.
 23. Arbutov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113, 103073.
 24. Arbutov S.I., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Y., Blokhin M.G., Zarubina N.V., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian far east, north China, Mongolia and Kazakhstan). *International journal of Coal Geology*, 2019, vol. 206, pp. 106–120.
 25. Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1978. 288 p.
 26. Savichev O.G., Kolokolova O.V., Zhukovskaya E.A. Composition and balance of bottom sediments of the Tom river with river waters. *Geoecology*, 2003, no. 1, pp. 36–47. In Rus.
 27. Guseva N.V., Kopylova Yu.G., Soldatova E.A. Mobility of chemical elements in the water–bottom sediment system. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 45–51. In Rus.

Received: 19 November 2020.

Information about the authors

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

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