

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Дальневосточный федеральный университет
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Научный совет по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

**Материалы Второй Всероссийской научной конференции
с международным участием**

06 – 11 сентября 2015 г., г.Владивосток, о.Русский, кампус ДВФУ



Владивосток
Дальнаука
2015

Ministry of Education and Science of Russian Federation
Federal Agency for Scientific Organizations
Russian Academy of Sciences
Far Eastern Federal University
Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
Far East Geological Institute
M.V. Lomonosov Moscow State University
National Research Tomsk Polytechnic University
Scientific Council RAS on Problems in Environmental Geosciences,
Engineering Geology and Hydrogeology

WATER-ROCK INTERACTION: GEOLOGICAL EVOLUTION

**Proceedings of the
Second Russian Scientific Conference
With International Participation**

06-11 September 2015, Vladivostok, Russky Island, FEFU campus



Vladivostok
Dalnauka
2015

УДК 556.3+556.5
ББК

Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием, г. Владивосток, 06 – 11 сентября 2015 г./ Дальневосточный федеральный университет, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Национальный исследовательский Томский политехнический университет и др.; [отв. ред.: д.г.-м.н. Н.А. Харитонов, д.г.-м.н., проф. О.В. Чудаев] – Владивосток: Изд-во Дальнаука. – 629с.

В сборнике представлены доклады участников Второй всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», которая прошла в г. Владивостоке 6-11 сентября 2015 г. В докладах отражены результаты исследований по широкому спектру фундаментальных и прикладных проблем геологической и геохимической эволюции системы «вода–порода» как на суше, так и в океане. Кроме того, рассмотрены вопросы геохимии природных вод и их трансформации в условиях техногенных аномалий. Существенное внимание уделено моделированию процессов, происходящих в системе «вода–порода–органическое вещество–газ», термодинамике и кинетике этих процессов. Материалы конференции, в которой приняли участие ведущие российские и зарубежные исследователи, представляют интерес для широкого круга специалистов в области геологии, гидрогеологии, гидрологии, гидрогеохимии, гидробиологии, а также для преподавателей и студентов.

This proceeding contains reports presented by participants from all over Russia as well as international participants in a symposium “The Geological Evolution of the Water-Rock Interaction”, held in Vladivostok city between Sep 6-11th, 2015. These papers present results of the research of a wide spectrum of fundamental and applied issues of geological and geochemical evolution of the water-rock system, both on land and in the ocean. In addition, issues of geochemistry of natural waters and their transformation in anthropogenic conditions are also presented. Significant attention is drawn to modeling of processes occurring in the water-rock-organic substance- gas system, thermodynamics and kinetics of these processes. Proceedings of this conference, where some of the leading Russian and foreign researchers have participated, are of interest to a wide range of experts in the field of geology, hydrogeology, hydrology, hydrogeochemistry, hydrobiology, as well as for academic instructors and students.

Редакционная коллегия:

Ответственные редакторы: д.г.-м.н. Н.А. Харитонов, д.г.-м.н., проф. О.В. Чудаев

Члены редколлегии: д.г.-м.н. С.В. Алексеев, д.т.н. А.Т. Беккер, к.г.-м.н. Л.Г. Бондаренко, к.г.-м.н. И.В. Брагин, д.г.-м.н. М.В. Борисов, д.г.-м.н. А.Ю. Бычков, к.г.-м.н. Л.В. Замана, к.г.-м.н. А.В. Зиньков, д.г.-м.н. А.В. Кирюхин, д.г.-м.н. В.В. Кулаков, д.г.-м.н. В.Б. Курнос, д.г.-м.н. В.Ю. Лаврушин, д.г.-м.н. А.В. Лехов, к.г.-м.н. Д.А. Новиков, академик В.И.Осипов, д.т.н. В.И. Петухов, д.г.-м.н. А.М. Плюсин, д.г.-м.н. С.П. Поздняков, чл.-корр. РАН В.Г. Румынин, д.х.н. Б.Н. Рыженко, чл.-корр. РАН Е.В. Скляр, д.г.-м.н. Ю.А. Таран, д.г.-м.н. И.А. Тарасенко, академик А.И.Ханчук, к.г.-м.н. Г.А. Челноков, д.г.-м.н. С.Л. Шварцев

Проведение совещания и издание данного сборника осуществлено при финансовой поддержке Федерального агентства научных исследований, Российского фонда научных исследований (проект № 15-05-20550\15), а также при помощи спонсоров ООО Промышленно-торговой фирмы «Корпус» и компании «Оксфорд Инструментс Оверсиз Маркетинг Лимитед».

ISBN

© Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН, 2015

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Савенко А.В., Савенко В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Иванова И.С., Шварцев С.Л.

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия, E-mail: IvanovaIS_1986@mail.ru; Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

АННОТАЦИЯ: Изучено распределение фтора в подземных водах Томской области питьевого назначения. Установлено его среднее содержание (0.24 ± 0.07 мг/л) и диапазон изменений (0.13–0.45 мг/л). Показано, что корреляционные связи фтора с минерализацией и концентрациями ионов основного солевого состава практически отсутствуют, однако прослеживается тесная положительная корреляция между концентрацией фтора и величиной pH. Это свидетельствует об определяющей роли кислотности среды в сорбционной иммобилизации рассеянного фтора и согласуется с результатами экспериментальных исследований.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фтор относится к биологически активным элементам, от концентрации которых в окружающей среде зависит жизнедеятельность организмов. В организм человека фтор поступает в основном с питьевой водой, вследствие чего недостаток или превышение в ней содержания фтора относительно оптимального диапазона (0.7–1.5 мг/л) приводит к развитию патологий. При содержании фтора в питьевой воде менее 0.1–0.2 мг/л развивается кариес зубов; при концентрации свыше 5 мг/л возникает флюороз зубов и костей скелета. Также высказывались предположения о влиянии фтора на накопление металлов в костной ткани и развитие онкологических заболеваний.

Содержание фтора в природных водах изменяется в широких пределах (0.0n–10n мг/л), причем, если ограничиться рассмотрением вод питьевого назначения, то максимальный разброс величин наблюдается в подземных водах [1–3]. Цель настоящей работы заключалась в установлении распространенности фтора в подземных водах Томской области, используемых для питьевого водоснабжения.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Пробы подземных вод из скважин были отобраны в августе 2010 г. на территории Томской области, относящейся к Среднеобскому гидрогеологическому бассейну. Расположение точек отбора проб представлено на рис. 1.

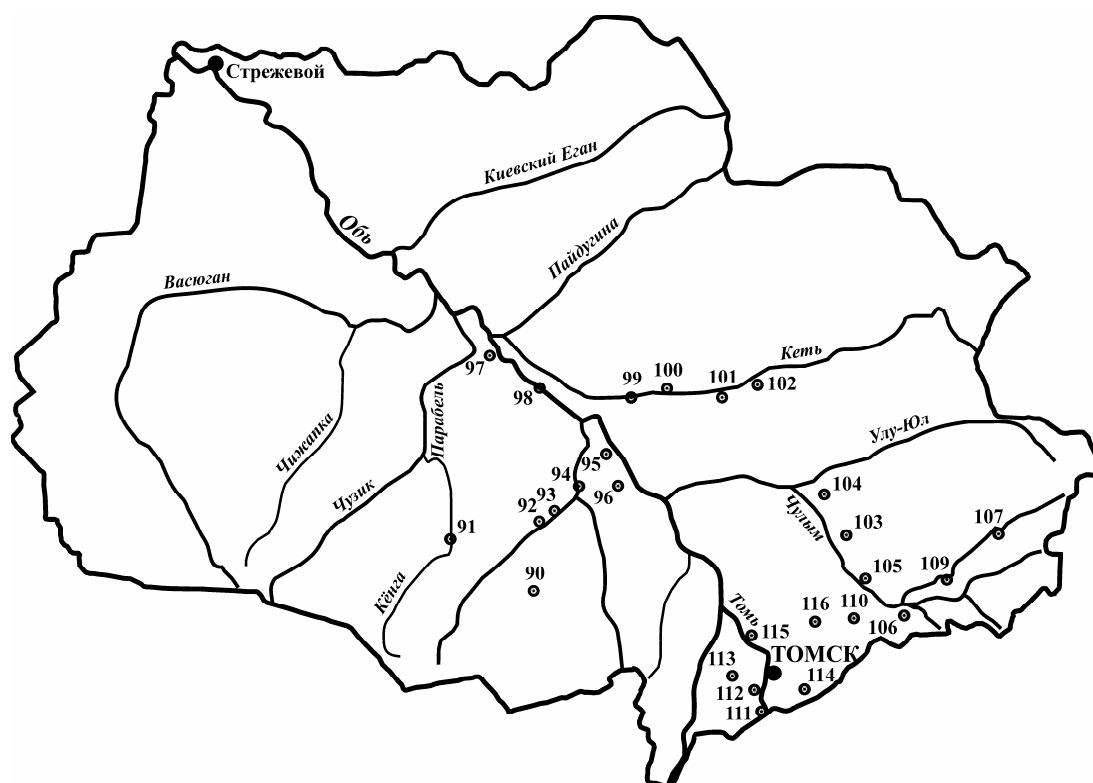


Рис. 1. Схема расположения точек отбора проб подземных вод в Томской области.

Значения Eh и pH измеряли на месте потенциометрическим методом соответственно с платиновым и стеклянным электродами. Концентрации главных катионов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; хлоридов и сульфатов – методом капиллярного электрофореза; величину общей щелочности, подавляющую часть которой составляют гидрокарбонаты, – объемным ацидиметрическим методом. Содержание фтора определяли потенциометрически с фторидным ионоселективным электродом. Для создания постоянной ионной силы и оптимального значения pH при измерениях в пробы вводили ацетатный солевой буфер [5].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания фтора, величин минерализации, Eh и pH, а также характеристики вмещающих пород приведены в табл. 1.

Все проанализированные пробы скважинных вод имели минерализацию ≤ 1 г/л и относились к гидрокарбонатно-кальциевому типу. Исключение составили две пробы (91 и 107а), в которых основным катионом был натрий. Величины Eh и pH изменялись соответственно от –109 до 3 мВ и от 6.6 до 7.3 и находились между собой в обратной зависимости:

$$\text{pH} = -0.005\text{Eh} + 6.60, \quad r = 0.80.$$

Концентрации фтора располагались в диапазоне от 0.13 до 0.45 мг/л при практически точном совпадении среднеарифметического и среднегеометрического значений, равных 0.24 ± 0.07 . Таким образом, по содержанию фтора подземные воды изученной территории не соответствуют санитарно-гигиеническому оптимуму и при использовании для питьевого водоснабжения без проведения фторирования могут способствовать развитию кариеса.

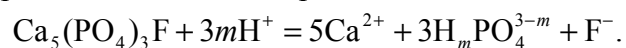
Между содержанием фтора в подземных водах и величиной их минерализации, а также концентрациями отдельных компонентов основного солевого состава значимой корреляции не наблюдалось: коэффициент корреляции r с минерализацией составил 0.35, изменяясь от –0.16 до 0.56 для разных ионов. Заметно лучше содержание фтора коррелирует с взаимосвязанными между собой величинами pH ($r = 0.78$) и Eh ($r = -0.69$).

Основным источником фтора в природных водах являются горные породы, в которых он присутствует как в форме собственных

минералов (главным образом флюорита CaF_2 и фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), так и в виде изоморфной примеси в породообразующих силикатах, в которых фториды замещают гидроксил-ионы. Все исследованные пробы подземных вод находятся в состоянии сильного недосыщения относительно CaF_2 :

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2}{L_{\text{CaF}_2}^0} = 0.0n \div 0.00n,$$

где $a_{\text{Ca}^{2+}}$ и a_{F^-} – активность ионов кальция и фтора в растворе; $L_{\text{CaF}_2}^0$ – термодинамическое произведение растворимости флюорита, равное $4 \cdot 10^{-11}$. Поэтому флюорит не может контролировать концентрацию фтора. То же можно сказать и в отношении фторапатита, растворимость которого увеличивается с ростом кислотности среды:



В соответствии с этой реакцией, при растворении присутствующего во вмещающих породах фторапатита концентрация фтора при снижении pH должна возрастать, тогда как для исследованных вод, напротив, характерна положительная корреляция между содержанием фтора и величиной pH.

Наиболее вероятным представляется сорбционно-десорбционный механизм поступления фтора в подземные воды. Ранее было экспериментально установлено [4], что при взаимодействии фторсодержащих водных растворов с природными глинами при концентрациях фторидов ниже определенной (равновесной) величины происходит переход фтора в раствор, выше – сорбционное поглощение. При этом с ростом кислотности растворов наблюдается резкое увеличение удельной сорбции и уменьшение десорбции фторидов. Этот вывод был экспериментально подтвержден в [6], где изучалось взаимодействие талой снеговой и речной воды с почвами и илами и было показано, что в нейтральной и слабокислой среде происходит удаление фтора из раствора, а в слабощелочной среде – переход фтора из твердой фазы в растворенное состояние. Усиление сорбции фтора при увеличении кислотности объясняет положительную корреляцию

$$[\text{F}, \text{мг/л}] = 0.23\text{pH} - 1.33, \quad r = 0.78,$$

обнаруженную в подземных водах Томской области, используемых для питьевого водоснабжения.

Таблица 1. Содержание фтора в подземных водах Томской области, используемых для питьевого водоснабжения

№ точки (см. рис. 1)	Глубина, м	Eh, мВ	pH	Минерализация, мг/л	[F], мг/л	Водоносный горизонт, породы
90	147	–109	7.3	1036	0.45	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
91	380	–92	7.0	621	0.30	Нижний–верхний мел. Симоновская свита. Глины, алевролиты, пески, галечники, включения янтаря и растительных остатков
92	20	н/д	6.4	723	0.20	Верхний олигоцен. Знаменская свита. Пески, алевроиты, глины
93	130	н/д	6.5	839	0.19	Верхний мел. Ипатьевская свита. Песчаники, алевролиты, часто глауконитовые, с глинистым известковистым цементом
94	137	–80	6.9	605	0.26	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
95	34	–98	6.9	401	0.28	Верхний олигоцен. Знаменская свита. Пески, алевроиты, глины
96	88	–48	6.8	630	0.26	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
97	120	–67	6.9	619	0.18	Нижний–средний олигоцен. Атлымская свита. Пески, прослой алевроитов, глин, бурых углей
98	105	–41	6.7	610	0.13	То же
99	20	–39	6.8	319	0.21	Среднечетвертичные отложения. Тобольская свита. Пески, галечники, алевроиты, суглинки
100	14	3	6.3	280	0.17	Современные аллювиальные отложения пойменных террас. Галечники, пески, супеси, суглинки, глины
101	10	–2	6.4	131	0.16	То же
102	80	–24	6.7	199	0.19	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
103	120	–23	6.7	549	0.21	Нет данных
104	50	–8	6.6	217	0.23	Среднечетвертичные отложения. Тобольская свита. Пески, галечники, алевроиты, суглинки
105	160	–30	6.9	424	0.22	Нет данных
106	47	–56	6.9	717	0.30	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
107	50	–18	6.8	565	0.23	Нижний–средний олигоцен. Лагернотомская свита. Пески, глина, алевроиты с прослоями и линзами бурых углей
107a	50	–86	н/д	277	0.25	То же
109	н/д	–11	6.8	718	0.20	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
110	14	–49	7.0	653	0.24	То же
111	40	–90	7.1	363	0.39	Верхний олигоцен. Знаменская свита. Пески, алевроиты, глины
112	30	–82	7.1	439	0.28	То же
113	180	–15	6.9	526	0.30	Верхний эоцен – нижний олигоцен. Юрковская свита. Пески, алевроиты, глины, пропластки бурого угля
114	47	–82	6.9	693	0.30	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов
115	126	–11	6.8	430	0.22	Верхний эоцен – нижний олигоцен. Юрковская свита. Пески, алевроиты, глины, пропластки бурого угля
116	70	–76	7.0	424	0.28	Нижний–средний олигоцен. Новомихайловская свита. Глины, алевроиты, прослой песков, бурых углей и лигнитов

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено среднее содержание фтора в подземных водах Томской области питьевого назначения (0.24 ± 0.07 мг/л) и установлен диапазон его изменений (0.13–0.45 мг/л). Показано, что корреляционные связи фтора с минерализацией и концентрациями ионов основного солевого состава практически отсутствуют, однако прослеживается положительная корреляция ($r = 0.78$) между концентрацией фтора и величиной pH. Это свидетельствует об определяющей роли кислотности среды в сорбционной иммобилизации рассеянного фтора и согласуется с результатами экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Габович Р.Д.* Фтор и его гигиеническое значение. М.: Медгиз, 1957. 251 с.
2. *Габович Р.Д., Минк А.А.* Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. М.: Медицина, 1979. 200 с.
3. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
4. *Савенко А.В.* Взаимодействие глинистых минералов с фторсодержащими водными растворами // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 3. С. 306–309.
5. *Савенко В.С.* Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 77 с.
6. *Савенко В.С., Зезин Д.Ю., Савенко А.В.* Фтор в поверхностных и грунтовых водах бассейна среднего течения р. Клязьмы // Водные ресурсы. – 2014. Т. 41. № 5. С. 544–552.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ

**Материалы Второй Всероссийской научной конференции
с международным участием**

06 – 11 сентября 2015 г., г. Владивосток, о. Русский

Отпечатано с оригинал-макета,
подготовленного Т.М. Михайлик
в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН,
минуя редподготовку в «Дальнауке» ДВО РАН

Обложка Михайлик Т.М., фото Г.М. Вовна

Издательство «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7

Отпечатано в Информационно-полиграфическом хозрасчетном центре
ТИГ ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7