

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 556.314

*И.С. Иванова, О.Е. Лепокурова*

### ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЕРРИТОРИИ БАКЧАРСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО УЗЛА (ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-17-10009).*

Детально исследован микрокомпонентный состав подземных вод на территории Бакчарского железорудного узла (месторождения). Установлено, что данные воды содержат в повышенных концентрациях Ca, Fe, Sr, Mn, P, Na, As, B, Li, Ni, La; в пониженных концентрациях – Zn, Ti, Cr, Mo, Pb, Y, V, Cu, Ge, Ga, Zr, Cs, Sb, при этом в рудах данные элементы хорошо представлены.

**Ключевые слова:** геохимия подземных вод; Бакчарское железорудное месторождение (узел); микроэлементы.

#### Введение

В зоне активного водообмена гумидного климата широко развиты железосодержащие пресные и реже солоноватые воды: на Кольском полуострове, Карелии, Архангельской, Вологодской и других областях севера европейской части России, Урале, Западной и Восточной Сибири, Дальнем Востоке, Забайкальском и Приморском краях, Белоруссии, Литве и т.д. Такие воды отличаются не только высоким содержанием Fe, но и Mn, Sr, Se, V, Mo, иногда Cr, Be, As, F. В Западной Сибири железосодержащие воды образуют целую провинцию. Начиная с глубин 10–30 м, а на территории болот и по всему профилю, подземные воды повсеместно обогащены железом, содержания которого нередко достигают 30–40 мг/л [1]. Основные факторы и закономерности такого распределения железа в водах известны, сложнее обстоит дело с источниками и механизмами накопления этого элемента в водах. Для выявления этих проблем, авторами начиная с 2008 г. проводится изучение конкретных условий формирования железосодержащих вод с использованием термодинамических расчетов процессов в системе «вода–порода» на территории юго-восточной части Среднеобского бассейна (Томская область) [2–5]. Наиболее интересной представляется территория Бакчарского района, где расположено одно из крупнейших проявлений железной руды в мире – Бакчарское железорудное месторождение (узел). В данной работе представлены результаты одного из этапов исследований – изучение особенностей микрокомпонентного состава подземных вод данной территории.

#### Объект и методы исследования

Объектом исследований являются подземные воды верхних водоносных горизонтов до глубин 400 м в пределах Среднеобского артезианского бассейна на участке от устья р. Икса до устья р. Парабель, которые распространены в осадочных отложениях от четвертичного до мелового возраста. Административно территория исследований располагается в пределах Бакчарского и Чаинского районов Томской области.

В основу данной работы положены личные данные авторов по химическому составу вод, полученные при проведении полевых исследований за последние пять лет (с 2009 по 2014 г.), а также материалы, опубликованные другими авторами [1, 6–8]. Всего на территории Бакчарского района Томской области были отобраны и проанализированы 29 проб подземных вод из 23 скважин на питьевые воды. Схема расположения точек отбора проб представлена на рис. 1.

Химический анализ вод проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» Томского политехнического университета, а также в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы Национального центра научных исследований (Франция). Непосредственно в полевых условиях *in situ* проводился анализ быстроизменяющихся компонентов, таких как T, Eh, pH, с использованием портативного мультипараметрового анализатора Water Test. Содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  определялось при помощи колориметрического и титриметрического методов. В стационарных лабораториях для определения макрокомпонентного состава подземных вод были использованы следующие методы анализов: титриметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, потенциометрия, турбидиметрия, беспламенная атомно-абсорбционная спектроскопия, инверсионная вольтамперометрия, жидкостная хроматография, инфракрасная спектроскопия. Микрокомпонентный состав подземных вод определялся при помощи масс-спектрометрического метода с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Elan 6000 (Perkin Elmer) в лаборатории георесурсов и окружающей среды г. Тулузы (Франция).

#### Геология, гидрогеология района и состав вмещающих отложений

Район исследования расположен в 150–200 км к северо-западу от г. Томска в слабо обжитом таежно-болотистом районе. Бакчарский рудный узел является частью Западно-Сибирского железорудного бассейна и располагается в междуречье рек Андарма и Икса, при-

урочен к верхнемеловым и палеогеновым отложениям, перекрытым довольно мощной толщей (160–200 м) неоген-четвертичного возраста. Железные руды данного объекта связаны с несколькими горизонтами: нарымским, колпашевским, тымским и бакчарским. Мощность продуктивных пластов колеблется от 2 до 40 м [9]. Железосодержащие отложения представлены типичными осадками прибрежно-морских фаций – гравелитами, оолитовыми рудами, песчаниками, алевролитами и глинами. Содержание железа колеблется от 34,7 до 53% при среднем 40%. Промышленный тип руд – лептохлоритовый и оолитовый гидрогетитовый. Руды Бакчарского месторождения отличаются более высо-

ким содержанием попутного ванадия, но и относительно повышенными концентрациями вредной примеси – фосфора. Фосфор концентрируется в гидрослюдах до 1,26%, а в гидрогетитовых оолитах концентрация  $P_2O_5$  не превышает 0,5–0,6%. Также для изученных железных руд характерен весьма широкий и пестрый по составу перечень компонентов: V, Mn, P, S, Ti, As, Co, Zn, Cr, Sb, следы Cu, Pb, Ni. Кроме того, наблюдаются повышенные концентрации редких и рассеянных элементов – Sc, Mo, Ge, Be, Zr, Y, U, Th и даже Au. Концентрации Na, Ca, Rb, Cs, Ba в них отчетливо понижены, а содержания Sr и Ag не превышают порога чувствительности анализа [10–14].

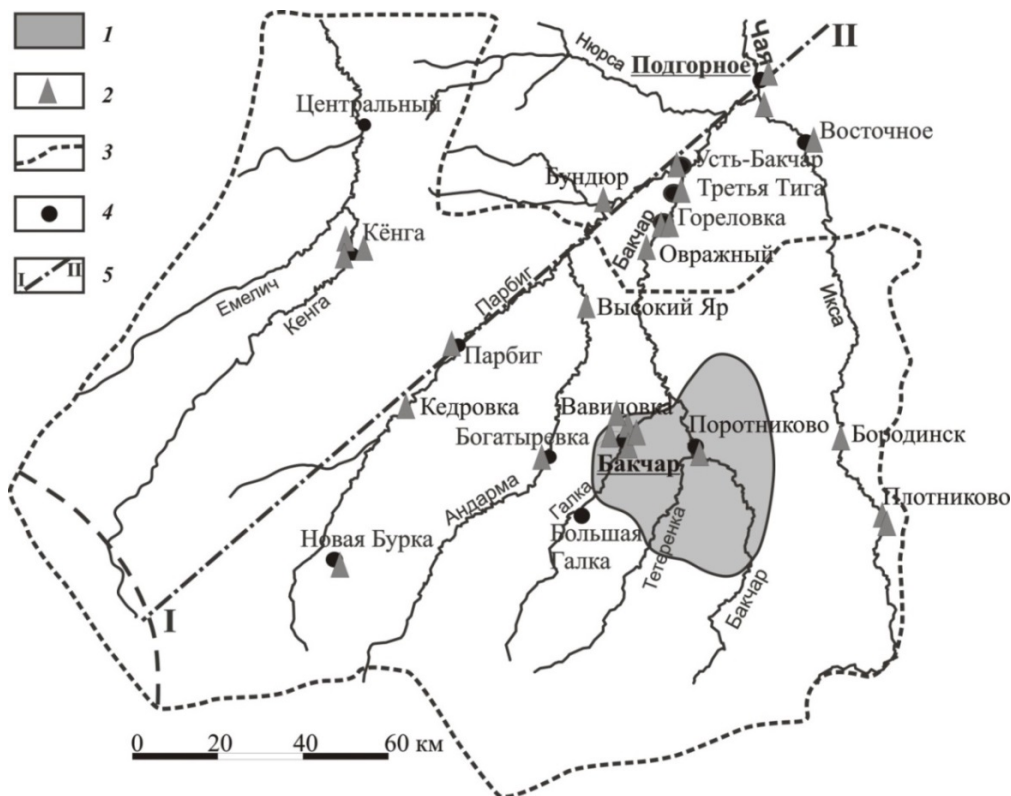


Рис. 1. Схема расположения пунктов отбора проб воды: 1 – Бакчарский железорудный узел; 2 – скважины и их номер; 3 – граница Бакчарского района; 4 – населенные пункты; 5 – линия гидрогеохимического разреза (см. рис. 2)

Руды сформированы в песчаных, хорошо проницаемых отложениях, перекрытых сверху и снизу менее проницаемыми глинами и алевролитами. Очень важно, что изначально пески являлись кварцево-железистыми, содержали глауконит, магнетит, ильменит, полевые шпаты, биотит, мусковит, пироксен, сфен, роговую обманку и другие алюмосиликаты. Через эти горизонты с самого начала их формирования фильтровались огромные массы воды. Такая гидрогеологическая ситуация сохранилась и до наших дней.

Гидрогеологический разрез региона характеризуется сильно обводненными отложениями и двухэтажным строением, объединяющим две гидродинамические зоны: интенсивного и замедленного водообмена (рис. 2). Замедленный водообмен характерен для нижней части гидрогеологического разреза и объединяет, согласно общей гидрогеологической схеме Западно-Сибирского артезианского бассейна, три водо-

носных комплексов: водоносный комплекс отложений сеноманского, альбского и аптского возраста, водоносный комплекс отложений баррем-готеривского и валанжинского возраста и водоносный комплекс юрского возраста. Граница зоны замедленного водообмена подтверждается гидрогеохимическими показателями и, прежде всего, повышенной величиной общей минерализацией ( $> 1$  г/л).

Зона активного водообмена включает в себя два водоносных комплекса: отложения антропогенного и неогено-олигоценного возраста ( $Q-P_3$ ) и турон-нижнеолигоценного возраста ( $K_2-P_3$ ). Максимальная мощность зоны интенсивного водообмена достигает 800 м.

Воды всех горизонтов напорные, что говорит о наличии отдаленной, но, вероятно, единой области питания. Коэффициент фильтрации по ограниченным данным составляет 3–5 м/сут, что является весьма большим значением для глубин 200–400 м. Рудные горизонты

также относятся к водоносным, хотя перемежаются с горизонтами глауконит-лептохлоритовыми глинистыми

рудами весьма слабо водопроницаемыми и с глинами морского происхождения.

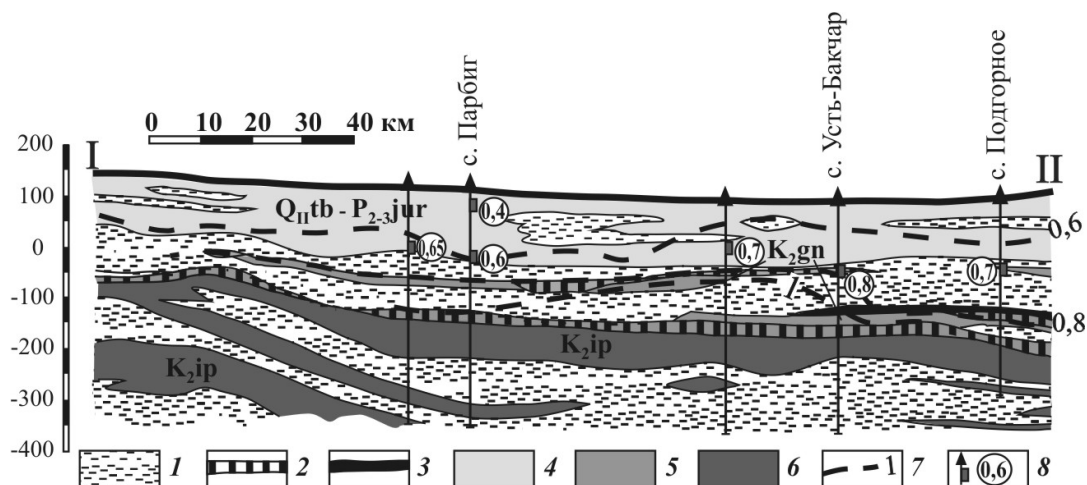


Рис. 2. Схематический гидрогеохимический профиль по линии I–II (см. рис. 1) [15]: 1 – глинистые практически неводоносные породы; 2 – песчаники железные (Fe = 20–30%); 3 – железные руды (Fe = 30–45%); 4–6 – площади распространения вод с минерализацией (в г/л) различного ионно-солевого состава: 4 – до 0,7 (HCO<sub>3</sub>-Ca и HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg pH 6,8–7,8); 5 – 0,6–1,2 (HCO<sub>3</sub>-Ca и HCO<sub>3</sub>-Na pH 6,8–8,6); 6 – > 2,5 (Cl-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Na и Cl-Na pH > 8); 7 – изолинии минерализации; 8 – скважины и интервалы опробования (в кружке минерализация воды, г/л)

Первый от поверхности постоянно действующий водоносный горизонт приурочен к песчаным отложениям четвертичного и верхнеолигоценового возраста тобольской ( $Q_{II\ tb}$ ) и лагернотомской ( $P_{3\ lt}$ ) свит. Их общая мощность достигает 50 м.

Второй водоносный горизонт представлен песчано-алевритовыми отложениями среднего олигоцена новомихайловской свиты ( $P_{3\ nm}$ ), мощность которых достигает 40–50 м.

Третий водоносный горизонт сложен песками верхнеэоцен-нижнеолигоценового возраста юрковской свиты ( $P_{2-3\ jur}$ ). Мощность водовмещающих пород превышает 50 м. Воды активно используются большинством водозаборов хозяйственно-питьевого назначения, в том числе в населенных пунктах Бакчар, Поротниково.

Четвертый водоносный горизонт приурочен к отложениям ганькинской свиты ( $K_{2\ gn}$ ), образован обводненными песками мощностью до 25–30 м. Данный водоносный горизонт не имеет разделяющего водупора и переходит непосредственно в железорудную толщу.

В основании гидрогеологического разреза, под рудной толщей, залегает пятый водоносный горизонт, приуроченный к отложениям песков нижней части ипатовской свиты ( $K_{2\ ip}$ ).

#### Характеристика химического состава подземных вод

Химический макрокомпонентный состав подземных вод был детально описан в работах [2–5, 15], поэтому данной статье представлена таблица со средним составом с учетом вновь отобранных проб (табл. 1). Глубина отбора проб составляет от 20 до 400 м.

Подземные воды трех первых от поверхности водоносных горизонтов ( $Q_{II\ tb}$  –  $P_{3\ lt}$ ,  $P_{3\ nm}$ ,  $P_{2-3\ jur}$ ) зале-

гают в песчано-гравийных, с прослоями глин, суглинков и лигнитов, отложениях. Они являются пресными (минерализация от 0,4 до 0,7 г/л, в среднем 0,6 г/л), нейтральными и слабощелочными (pH 6,8–7,8), жесткими (ОЖ 4,8–8,9 мг-экв/л), гидрокарбонатными кальциевыми и кальциево-магниевыми. Эти воды обогащены не только Fe, но и Mn, концентрации которых достигают 10 и 0,5 мг/л соответственно, превышая в десятки раз предельно допустимые концентрации (ПДК) для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Содержание перманганатной окисляемости (ПО) колеблется от 2 до 5 мг/л, кремния – от 8 до 16 мг/л. Для Томской области воды данных горизонтов являются основным источником для питьевого водоснабжения.

Подземные воды верхнемеловых отложений включают в себя два водоносных горизонта, приурочены к песчано-глинистым образованиям ганьковской ( $K_{2\ gn}$ ) и ипатовской ( $K_{2\ ip}$ ) свит. Воды верхнемеловых отложений уже с более повышенной минерализацией (0,6–2,6 г/л). Наблюдается смена состава вод от гидрокарбонатных кальциевых до гидрокарбонатных натриевых (содовых). Отсюда большой разброс значений по жесткости (от 0,2 до 10,3 мг-экв/л). Относительно выше залегающие воды отличаются повышенной щелочностью (pH 6,8–8,6). Ион хлора в повышенных содержаниях присутствует практически во всех пробах. Содержание колеблется от 2 до 139 мг/л, в среднем составляет 48 мг/л. Иногда в повышенных концентрациях встречается сульфат-ион до 11 мг/л. Содержание Fe в водах, наоборот, уменьшается до 3,2 мг/л в среднем, но в целом все еще высокое. Уменьшается содержание марганца до уровня ПДК, а также содержание Si и перманганатной окисляемости.

Воды отложений ипатовской свиты вскрывает в районе лишь одна скважина у д. Кенга на глубине

370–390 м. Это уже минерализованные воды (М от 2,4 до 2,7 г/л), по составу хлоридные натриевые, с щелочной реакцией среды (рН 7,8–8,1) и низким значением жесткости (4 мг-экв/л). Содержание Fe резко уменьшается до значений 0,4–0,5 мг/л. Уменьшается также в 2 раза содержание Si. Значение перманганатной окисляемости остается на уровне выше залегающих вод.

Таким образом, в четвертичных и палеогеновых отложениях развиты пресные, а в меловых – пресные и солоноватые воды. Все это подтверждает высокую промытость геологических структур данного региона. Практически все подземные воды, циркулирующие выше рудной залежи, содержат повышенные и высокие концентрации ионов Fe. Ниже рудной залежи в водах отложений ипатовской свиты на глубине 390 м концентрации Fe уменьшаются в 6 раз от среднего значения, однако только по данным одной скважины.

Микрокомпоненты (микроэлементы) в подземных водах, в отличие от макрокомпонентов, не определяют химический тип воды и ее общую минерализацию, содержатся в незначительных количествах, определяемых мг, мкг и долями мкг в 1 л [16]. Однако в данной статье под микроэлементами авторы имеют в виду те элементы, которые определяются методом ICP-MS. Поэтому здесь рассматривается часть компонентов, относящихся к макроэлементам вод, таких как Ca, Na, Mg, в случае исследуемых вод и Fe.

Микроэлементный состав вод определялся в семи пробах, по 64 элемента в каждой, наиболее показательные из которых представлены в табл. 2. Повышенными содержаниями относительно вод зоны гипергенеза (рис. 3) отличаются следующие компоненты: Ca, Fe, Sr, Mn, P, единично Na, As, B, Li, Ni, La. Пониженными значениями характеризуются Zn, Ti, Cr, Mo, Pb, Y, V, Cu, Ge, Ga, Zr, Cs, Sb. Такие компоненты, как Nb, Cd, Sn, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Tl, Bi ниже пределов обнаружения.

По семи пробам трудно найти закономерность в распределении элементов в воде с глубиной. Но в целом можно отметить следующее. С глубиной в воде увеличивается содержание таких элементов, как Na, K, Li, B, V, Cr, As, Sr, Mo, Sb. Концентрации таких элементов, как Ca, Fe, Si, Mn, Zn, наоборот, падают.

Распределение некоторых компонентов макро состава вод с глубиной представлено на рис. 4. Содержание натрия в водах изменяется от 9 до 793 мг/л. Основным источником его являются широко распространенные на территории алюмосиликатные минералы: полевые шпаты и слюды. Содержание Na во вмещающих породах до 0,24%, в рудах до 0,1% [11]. В водах верхней зоны активного водообмена, Ca, которого больше во вмещающих отложениях (до 9,2%), сначала преобладает над Na. Ниже, в зоне замедленного водообмена, воды становятся пересыщенными относительно карбонатов (кальцита, сидерита, доломита, частично родохрозита) и глин, поэтому из раствора уходят Ca, Fe, Mg, Si, начинает концентрироваться и преобладать Na [2–5]. Появляются содовые воды, обедненные кальцием и железом. Содержание натрия в водах

верхнемеловых отложений более чем в 10 раз превышает среднее его содержание в водах зоны гипергенеза [17].

Стронций обладает хорошей миграционной способностью и легко выщелачивается из горных пород, что подтверждается одними из максимальных среди микроэлементов концентрациями в изучаемых подземных водах (до 1 322 мкг/л). Для Sr характерна линейная зависимость от минерализации, т.е. с глубиной наблюдается увеличение его концентраций. Содержание стронция в водах обусловлено, в большей мере, временем взаимодействия воды с горными породами. Барий имеет химическую активность намного ниже, чем у стронция, поэтому его содержание в подземных водах ниже (15–28 мкг/л). Концентрации этих элементов во вмещающих породах и рудах, как правило, ниже пределов обнаружения [11].

Высокие концентрации фосфора характерны не только для вод, но и для руд, что, по одной из гипотез, говорит о том, что образование части руды происходило при наличии морских организмов, а возможно, при их участии [18]. В примесях здесь присутствуют кальциевые фосфаты (анапатит), фосфаты редкоземельных элементов (куларит) [14], вивианит и др. Максимальное содержание фосфора зафиксировано в водах для глубинах 90–150 м, т.е. приурочено к рудоносным отложениям. Как отмечается [16], фосфор хорошо мигрирует в содовых щелочных водах.

Содержание лития в водах также увеличивается с глубиной и изменяется от 3–6 мкг/л в верхних водоносных горизонтах до 31 мкг/л в водах верхнемеловых отложений, что в 3 раза превышает среднее содержание в водах зоны гипергенеза [17]. Концентрации лития во вмещающих отложениях и рудах авторам неизвестны. Основными минералами Li являются сподумен, слюда и пироксен. На изучаемой территории в песчаных и алевролитовых отложениях встречаются пироксены, которые главным образом представлены гиперстеном и реже авгитом [19]. Однако литий, когда не образует самостоятельных минералов, способен изоморфно замещать калий в широко распространенных породообразующих минералах.

Общее распределение тяжелых металлов в подземных водах территории Бакчарского железорудного месторождения, по результатам анализов ICP-MS, имеет следующую последовательность: Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Mo > Pb > Co > Cu > Ga. Железо является преобладающим элементом среди тяжелых металлов не только для исследуемой территории, но и для всей Западной Сибири. Исходя из развиваемой С.Л. Шварцевым [7] концепции, изученные подземные воды непрерывно инконгруэнтно растворяют минералы вмещающих осадочных пород (песков и песчаников), в первую очередь алюмосиликаты эндогенного генезиса, с которыми вода неравновесна. Поэтому основным источником железа в подземных водах, как и других элементов, выступают алюмосиликатные минералы осадочных пород, среди которых доминируют полевые шпаты, роговые обманки, пироксены, биотит, эпидот и др. [4, 7].

Таблица 1

## Средний химический состав подземных вод территории Бакчарского железорудного узла

Компонент	Ед. изм.	Водоносные горизонты отложений			
		$Q_{II\text{тб}} - P_{3\text{тб}}, P_{3\text{нм}}$ $P_{2-3\text{юр}}$		$K_{2\text{гн}}, K_{2\text{тп}}$	
		Пределы содержания	Среднее	Пределы содержания	Среднее
Глубина	м	20–160	94	130–392	200
Eh	мВ	(–17)–193	69	(–100)–(–14)	(–63)
pH	–	6,8–7,8	7,3	6,9–8,6	7,6
Минерализация		410–740	621	594–2652	1241
HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>		305–549	455	359–817	548
SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup>		0,1–3,2	1,3	0,1–11,3	3,5
Cl <sup>–</sup>		0,6–35,5	4,5	1,7–1266,6	319,5
Ca <sup>2+</sup>		82–126	103	2–138	83
Mg <sup>2+</sup>		8–32	20	1–40	23
Na <sup>+</sup>		6–31	17	43–900	273
K <sup>+</sup>		0,7–1,7	1,2	1,0–7,8	3,1
Fe <sub>общ</sub>		<b>0,2–9,8</b>	<b>4,5</b>	<b>0,3–10,3</b>	<b>3,2</b>
Fe <sup>2+</sup>		<b>0,1–9,3</b>	<b>3,5</b>	<b>0,2–9,8</b>	<b>2,8</b>
Si <sup>4+</sup>		8–16	12	4–15	9
Mn <sup>2+</sup>		<b>0,1–0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1–0,6</b>	<b>0,3</b>
ОЖ	мг-экв/л	4,8–8,9	6,8	0,2–10,3	6,1
ПО	мгО/л	2,1–5,4	3,8	1,0–5,3	3,5
Количество анализов	шт.	18		11	

Таблица 2

## Микроэлементный состав подземных вод (мкг/л), руд и рудовмещающих пород (г/т или ‰) на территории Бакчарского железорудного узла

Населенный пункт	Кедровка	Высокий Яр	Бакчар	Парбиг	Вавиловка	Усть-Бакчар	Кёнга	Среднее для вод зоны гипергенеза [17]	Железные руды [10–11]	Железные руды [9]	Вмещающие осадочные отложения [9, 11]
Водоносные горизонты	отложений $Q_{II\text{тб}} - P_{3\text{тб}}, P_{3\text{нм}}$ $P_{2-3\text{юр}}$						$K_{2\text{гн}}, K_{2\text{тп}}$				
Глубина, м	20	88	105	120	147	130	380				
Na	9931	10601	10463	11456	18608	73673	793452	67600	0,07...0,1*	–	0,01...0,24*
K (K <sub>2</sub> O)	1332	1097	2229	1417	1662	2558	7880	5150	(0,0...0,58)	–	–
Mg (MgO)	13014	29011	18223	26140	23046	33755	23217	18200	(0,28...1,08)	–	–
Ca	46848	123083	176376	115224	111317	124838	50010	39200	2,8...6,8*	–	3...9,2*
Si (SiO <sub>2</sub> )	17703	11108	14692	18945	16678	19221	6528	8300	(15,7...33,0)	–	–
(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	210,0	646,2	224,4	813,3	334,8	461,2	58,0	58,0	0,5...0,6	–	–
Al (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	180,0	130,0	360,0	320,0	180,0	330,0	210,0	226,0	(2,2...5,0)	–	–
Mn (MnO)	306,8	524,5	2208,9	260,5	201,2	185,9	36,2	54,5	(0,16...1,59)	390...>300 0	790...3670
Fe	11918	5866	20741	6384	1213	12145	421	481	36,7...43,6*	–	14,1...19,5*
Li	3	5	6	4	4	6	31	13	–	–	–
B	24,9	94,8	23,7	73,8	95,9	107,7	2331,2	77,9	–	–	–
Ti	2,0	1,7	2,0	2,8	1,8	2,4	0,7	17,4	–	250...800	100...1000
V (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,05	0,10	0,08	0,06	0,03	0,09	0,24	1,34	(0,13...0,25)	20...320	60...230
Cr	0,63	0,50	0,64	0,69	0,44	0,88	1,19	3,03	63,2...398,0	10,0...32,0	193,1...224,9
Co	0,25	нпо	нпо	нпо	нпо	0,56	нпо	0,39	6,6...58,2	10,0...19,0	22,5...30,7
Ni	1,41	0,25	0,22	0,23	0,12	7,76	0,01	3,58	Следы	16...85	22...95
Cu	0,05	нпо	0,09	0,03	нпо	нпо	нпо	5,58	Следы	4...180	6...35
Zn	22,2	1,5	6,5	12,9	2,3	7,3	4,9	41,4	Следы	70...400	80...150
Ga	0,02	0,04	0,16	0,02	0,02	0,02	0,03	0,37	–	5...9	3...8
Ge	0,04	0,05	0,02	0,02	нпо	0,16	0,03	–	–	–	–
As	нпо	5,2	0,1	5,6	0,1	0,8	23,9	1,5	2,0...3,1	–	0,8...4,3
Rb	2,35	1,04	0,39	3,08	2,16	4,25	4,25	1,86	40...723	–	40...171
Sr	480	606	649	661	756	1034	1322	183	Менее 430	157...215	430...913
Zr	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	1,20	–	87...884	50...740
Mo	0,62	0,07	0,09	0,07	0,06	0,52	1,64	1,75	–	–	–
Sb	0,01	0,05	нпо	0,06	0,01	0,05	0,03	0,68	1,1...7,4	–	1,1...2,3
Cs	0,02	0,04	нпо	0,06	0,02	0,06	0,04	0,26	Менее 1,8	–	1,8...5,8
Ba	15,5	16,0	25,8	17,1	18,3	27,5	19,6	18,3	Менее 290	205...292	Менее 290
La	0,22	0,75	0,01	0,78	0,65	1,39	0,01	0,67	7,2...56,0	80,0...600, 0	7,2...83,3
Pb	0,261	0,064	0,117	0,223	0,023	0,445	0,042	2,97	Менее 0,01*	6...17	7...10
U	0,00036	0,000244	1,24882	0,000896	0,001296	нпо	0,000572	–	–	–	–
Th	0,000963	0,001741	0,001349	0,004593	нпо	0,00592	0,001709	–	0,4...11,6	–	0,4...8,1
Y	0,06	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	–	–	7...26	10...43

Примечание. нпо – концентрация элемента ниже предела обнаружения; «–» – нет данных. Курсивом отмечены превышения относительно среднего для зоны гипергенеза.

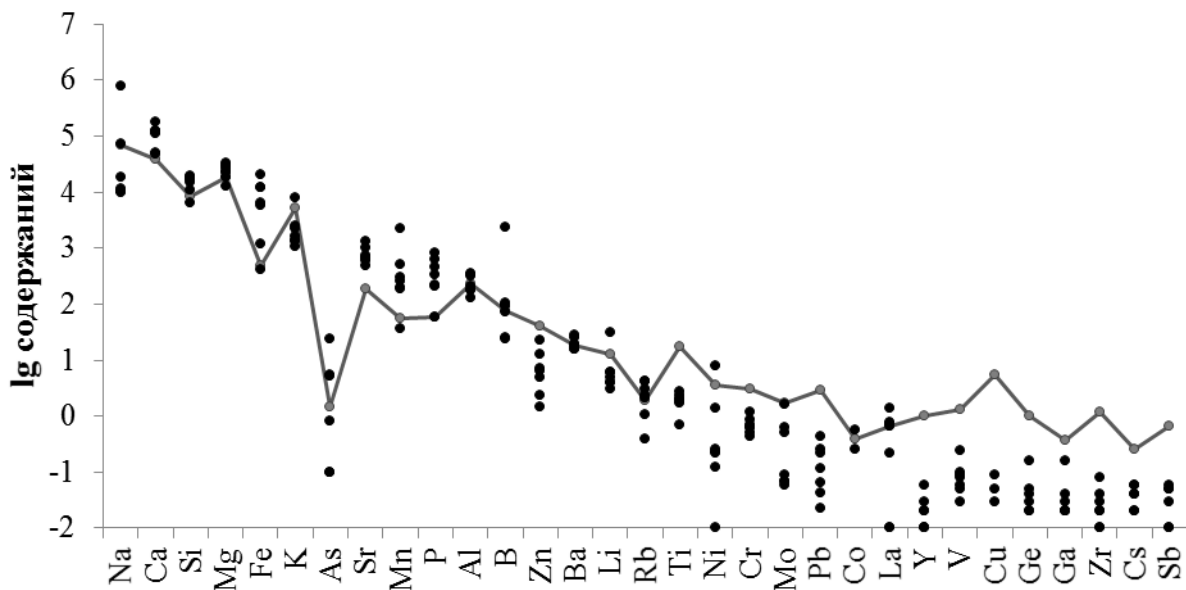


Рис. 3. Содержание микрокомпонентов в воде относительно средних значений для вод зоны гипергенеза (серая линия)

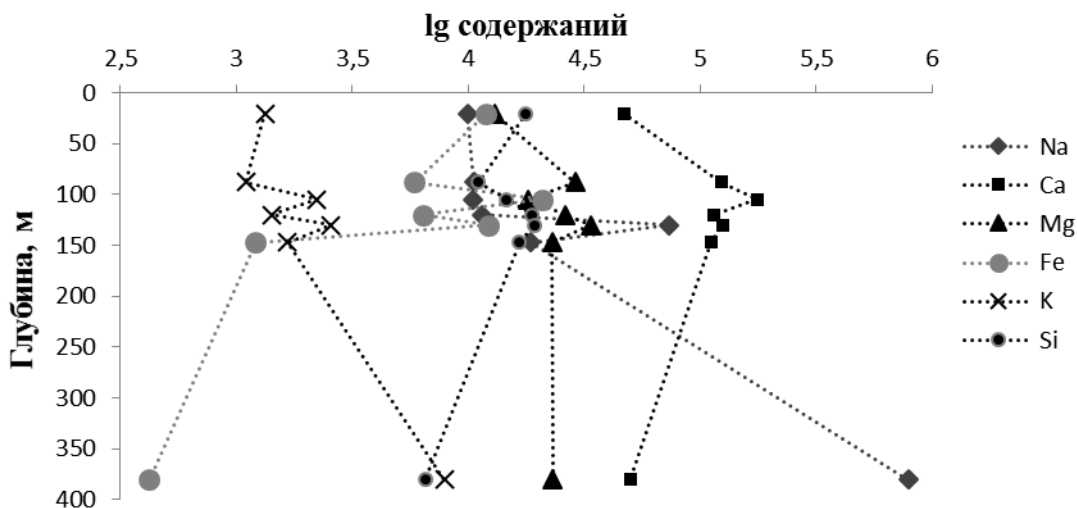


Рис. 4. Распределение с глубиной некоторых компонентов в воде

Марганец является основным спутником железа и весьма распространен в подземных водах региона, его содержание достигает 2,5 мг/л, что соответственно превышает значение ПДК<sub>х-п</sub> в 2,5 раза. С глубиной концентрация Mn в воде сначала увеличивается, достигая максимума в водах палеогеновых отложений примерно на глубине 100–200 м, далее резко уменьшается, что характерно и для Fe. Благодаря сходным химическим свойствам распределение Fe и Mn контролируется такими показателями, как pH и Eh. С ростом pH миграция ограничивается осаждением карбонатов, в окислительной среде – осаждением окислов и гидроокислов. Однако Mn<sup>2+</sup> является в целом более активным водным мигрантом, чем Fe<sup>2+</sup>, осаждается на барьерах позже, а значит, область распространения его шире. По данным Н.А. Ермашовой и Б.С. Никонова [19], в изучаемом разрезе не установлены марганцевые минералы, но, тем не менее, химические анализы свидетельствуют о широком распространении дан-

ного элемента. Можно предположить, что марганец является изоморфной примесью многих, прежде всего железистых, минералов. Однако в более поздних работах отмечается, что марганец, кроме изоморфной его примеси, может присутствовать в рудах и в собственной минеральной форме в виде псиломелана и вернадита [13].

Среди таких элементов, как Zn, Pb, Cu, повышенным содержанием отмечается цинк, концентрации которого изменяются от 1,5 до 12,9 мкг/л, хотя в водах верхних горизонтов его содержание достигает 22,0 мкг/л. Это объясняется тем, что цинк обладает наименьшей способностью сорбироваться гипергенными новообразованиями (гидроокислы железа, марганца, алюминия, а также карбонаты, глины и органические вещества), вследствие чего наблюдаются его повышенные содержания [16]. Содержание Ni, Cr, Mo, Co, Ga в подземных водах невелико и изменяется в пределах от 0,02 до 1,4 мкг/л. Стоит отметить некото-

рое повышение содержания Ni и Mo в водах верхне-меловых отложений до 7,7 и 1,6 мкг/л соответственно. Основными источниками данных элементов в подземных водах являются их сульфидные минералы.

Концентрация бора в подземных водах изменяется от 24 до 108 мкг/л, однако его содержание резко возрастает до 2 330 мкг/л в пробе, отобранной в д. Кёнга на глубине 380 м. Содержание бора в осадочных породах морского генезиса максимально. В щелочных условиях вод меловых отложений создаются благоприятные условия для его накопления.

Также в некоторых пробах отмечено превышение в 3 раза содержания мышьяка, а в меловых водах – в 16 раз относительно средних его содержания в водах зоны гипергенеза. Высокие концентрации мышьяка характерны для щелочных подземных вод натриевого состава, особенно формирующихся в осадочных породах морского генезиса (среднее содержание As в таких породах повышено до  $n \cdot 10^{-3}\%$ ). В случае минерализованных вод (при большом времени взаимодействия вод с породой) содержание As может достигать первые и даже сотни мг/л [16].

Такие элементы, как Ge и Sb, представлены в подземных водах сотыми долями мкг.

Переходные металлы Ti, V, Zr, Y также присутствуют в исследуемых водах. Содержание титана изменяется от 0,7 до 2 мкг/л, а концентрации циркония в разы меньше и составляют 0,01–0,08 мкг/л. Источником этих элементов в подземных водах являются алюмосиликаты. Ванадий относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в водах незначительно и изменяется от 0,03 до 0,2 мкг/л. Между тем в оолитовых бакчарских железных рудах происходит его значительное накопление.

Редкоземельные элементы в подземных водах исследуемой территории представлены в незначительных концентрациях – тысячных долей микрограмм, однако в пробах, отобранных в с. Коломинские Гривы и Усть-Бакчар, встречены повышенные концентрации лантана, которые составляют 0,7 и 1,4 мкг/л соответственно.

## Выводы

Подземные воды района Бакчарского железорудного месторождения, заключенные в пяти водоносных горизонтах, практически повсеместно содержат повышенные и высокие концентрации ионов Fe до 10 мг/л, а также Mn и органического вещества. Воды от пресных до слабо минерализованных, по составу от гидрокарбонатных кальциевых до гидрокарбонатных натриевых и даже хлоридных натриевых. Практически все подземные воды, циркулирующие выше рудной залежи, содержат повышенные и высокие концентрации ионов Fe. Ниже рудной залежи в водах отложений ипатовской свиты на глубине 390 м концентрации Fe уменьшаются в 6 раз от среднего значения. Такая же картина характерна для Mn.

Из 64 изученных элементов повышенными содержаниями в водах отличаются Ca, Fe, Sr, Mn, P, единично Na, As, B, Li, Ni, La. Пониженными значениями характеризуются Zn, Ti, Cr, Mo, Pb, Y, V, Cu, Ge, Ga, Zr, Cs, Sb. Такие компоненты, как Nb, Cd, Sn, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Tl, Bi, – ниже пределов обнаружения. С глубиной в воде увеличивается содержание Na, K, Li, B, V, Cr, As, Sr, Mo, Sb. Концентрации таких элементов, как Ca, Fe, Si, Mn, Zn, наоборот, падают.

Источники химических элементов – алюмосиликатные породы, развитые на территории, пески и глины морского генезиса. В зависимости от особенностей геохимической среды (pH, Eh, наличие органики и др.) происходит накопление определенных элементов. Часть элементов, наоборот, уходит из воды во вторичные отложения. Происходит перераспределение элементов между породой и водой. В рудах, например, концентрируются V, Ti, Zn, Mo, Cr, Sb, Cu, Pb, Ni, Sc, Ge, Be, Zr, Y, U, Th, Au, содержание которых в воде либо низкое, либо на уровне средних значений. В воде концентрируются Ca, Na, Sr, B, Li, а в породе их содержание резко снижено. Такие элементы, как Fe, Mn, P, As хорошо концентрируются и в воде и в рудах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ермашова Н.А. Железистые воды юго-востока Западно-Сибирского артезианского бассейна // Геология, гидрогеология и инженерная геология Западной Сибири : сб. науч. тр. Тюмень : ТюмИИ, 1982. С. 3–10.
2. Иванова И.С., Лепокурова О.Е., Шварцев С.Л. Железосодержащие воды Томской области // Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 58–62.
3. Иванова И.С. Железосодержащие подземные воды юго-восточной части Среднеобского бассейна : дис. ... канд. геол.-минер. наук. Томск : Том. политехн. ун-т, 2013. 180 с.
4. Иванова И.С., Лепокурова О.Е., Покровский О.С., Шварцев С.Л. Железосодержащие подземные воды верхней гидродинамической зоны центральной части Западно-Сибирского артезианского бассейна // Водные ресурсы. 2014. Т. 41, № 2. С. 164–179.
5. Лепокурова О.Е., Иванова И.С. Геохимия подземных вод района Бакчарского железорудного месторождения (Томская область) // Вестник Томского государственного университета. 2011. № 353. С. 212–216.
6. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей (на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа) : дис. ... канд. геол.-минер. наук. Томск : Том. политехн. ун-т, 2010. 163 с.
7. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 2. Система вода – порода в зоне гипергенеза. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.
8. Здвижков М.А. Гидрогеохимия Васюганского болотного массива : автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Томск : Том. политехн. ун-т, 2005. 23 с.
9. Асочакова Е.М., Коноваленко С.И. Геохимические особенности железных руд Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) // Вестник Томского государственного университета. 2007. № 305. С. 219–222.
10. Мазуров А.К., Боярко Г.Ю., Ананьев А.А., Емешев В.Г. Перспективы освоения железорудных месторождений Томской области // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2005. № 5. С. 16–20.
11. Карпина К.В., Домаренко В.А., Рихванов Л.П. Редкие и радиоактивные элементы в железных рудах Западно-Сибирского железорудного пояса на примере Бакчарского узла (Томская область) // Вестник науки Сибири. 2012. № 5 (6). С. 29–35.

12. Гринёв О.М., Григорьева Е.А., Бу Е.А., Тюменцева Е.П. Геолого-геохимические особенности основных типов руд Бакcharского железорудного месторождения // Нефть, газ, геология. Экология: современное состояние, проблемы, новейшие разработки, перспективные исследования : материалы круглых столов. Томск : Изд-во ТПУ, 2010. С. 129–149.
13. Асочакова Е.М., Коноваленко С.И. К геохимии оолитовых и болотных железистых руд Томской области // Вестник Томского государственного университета. 2010. № 341. С. 222–225.
14. Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рубан А.С. Морфология и вещественный состав железных руд Бакcharского рудопроявления (Томская область) // Фундаментальные исследования. 2014. № 11. С. 1323–1327.
15. Льготин В.А., Савичев О.Г., Макушин Ю.В., Камнева О.А. Долгосрочная изменчивость химического состава подземных вод Томской области // География и природные ресурсы. 2012. № 1. С. 74–79.
16. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд., доп. М. : ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
17. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М. : Недра, 1998. 366 с.
18. Бакиев Н.А. Потенциальная рудоносность позднеолейстоценовых отложений Западной Сибири // Геология, геофизика и минеральное сырье Сибири : матер. 1-й науч.-практ. конф. Т. 1 [Текст] / отв. ред. С.П. Зайцев. Новосибирск : СНИИГиМС, 2014. С. 13–16.
19. Ермашова Н.А., Никонов Б.С. Отчет гидрогеохимической партии по работам за 1976–1982 гг. Обобщение материалов по химическому составу питьевых подземных вод в связи с повышением содержания в них железа, марганца и других, специфических для региона компонентов в пределах юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна. ОФТГПИ, 1982. 490 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 7 июля 2015 г.

## FEATURES OF TRACE ELEMENTS IN THE GROUNDWATER OF THE BAKCHAR IRON ORE DEPOSIT (TOMSK OBLAST)

*Tomsk State University Journal*, 2015, 398, 224–232. DOI: 10.17223/15617793/398/36

**Ivanova Irina S.** Institute of Ecological Problems of the North UroRAS (Arkhangelsk, Russian Federation), Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS (Tomsk, Russian Federation), National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: IvanovaIS\_1986@mail.ru

**Lepokurova Olesya E.** Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, SB RAS, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

**Keywords:** geochemistry of groundwater; Bakchar iron ore deposit; trace elements.

The article investigates the spatial distribution, geological and hydrogeological conditions, chemical composition of ferriferous groundwater of the Middle Ob basin. From the depths of 10–30 m, and even of 2–5 m in the bogs, the groundwater is enriched with iron everywhere. Its content quite often reaches 30–40 mg/l. Major factors and regularities of such a distribution of iron in the water are known; it is more complicated to deal with the sources and mechanisms of accumulation of this element in the water. To identify these problems, since 2008, the authors have studied the specific conditions for the formation of iron-containing water using thermodynamic calculations of processes in the system "water – rock" in the territory of the Middle Ob basin (Tomsk Oblast). The most interesting is the area of Bakchar where one of the largest iron ore deposit in the world, the Bakchar iron ore deposit, is located. The groundwaters of the Quaternary and Paleogene deposits are fresh, neutral and weakly alkaline, hydrocarbonate calcium and calcium-magnesium. This water is enriched not only with Fe but also with Mn, their concentration reaches 10 mg/l and 0.5 mg/l. The waters of the Upper Cretaceous sediments have greater salinity. There is a change in the composition of water from calcium bicarbonate to sodium bicarbonate (soda), which explains the large variations in the stiffness. Relatively higher-lying waters are characterized by high alkalinity. The content of Fe and Mn in the water is reduced. All this confirms the high washed-out character of the geological structures in the region. Practically all the groundwater circulating above the ore deposit, contains high concentrations of Fe ions. Below the ore deposit at a depth of 390 m the concentration of Fe in the water decreases by 6 times from the average, but only by the data of one well. Trace elements of the groundwater in the territory of the Bakchar iron ore deposit is investigated in detail. From the 64 studied elements Ca, Fe, Sr, Mn, P and rare cases of Na, As, B, Li, Ni, La have a high content in the water. Zn, Ti, Ni, Cr, Mo, Pb, Y, V, Cu, Ge, Ga, Zr, Cs, Sb have lower values. Nb, Cd, Sn, Ce, Pr, Sm, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Tl, Bi are below detection limits. In deeper waters there is an increase in the content of Na, K, Li, B, V, Cr, As, Sr, Mo, Sb and a decrease in the concentration of Ca, Fe, Si, Mn, Zn. The sources of chemical elements are aluminosilicate rocks which developed in the territory: sands and clays of the marine genesis. Depending on the features of the geochemical environment (pH, Eh, organic matter and others), there is an accumulation of some elements. Part of elements, on the contrary, leaves the water to become secondary sediments. Elements are redistributed between rock and water. In ores, for example, such elements as V, Ti, Zn, Mo, Cr, Sb, Cu, Pb, Ni, Sc, Ge, Be, Zr, Y, U, Th, Au are concentrated, their content in the water is low or average. Ca, Na, Sr, B, Li are concentrated in the water, and their content in the rock is sharply low. Fe, Mn, P, As are well concentrated in water and in ores.

This work was supported by the RSF grant no. 15-17-10009.

## REFERENCES

1. Ermashova, N.A. (1982) Zhelezistye vody yugo-vostoka Zapadno-Sibirskogo artezianskogo basseyna [Ferruginous water of the southeast of the West Siberian Artesian Basin]. In: Matusevich, V.M. (ed.) *Geologiya, gidrogeologiya i inzhenernaya geologiya Zapadnoy Sibiri* [Geology, hydrogeology and engineering geology of Western Siberia]. Tyumen: TyumLI.
2. Ivanova, I.S., Lepokurova, O.E. & Shvartsev, S.L. (2010) Tomsk region ferriferous waters. *Razvedka i okhrana nedr – Prospect and Protection of Mineral Resources*. 11. pp. 58–62. (In Russian).
3. Ivanova, I.S. (2013) *Zhelezosoderzhashchie podzemnye vody yugo-vostochnoy chasti Sredneobskogo basseyna* [Ferriferous groundwater of the south-eastern part of the Middle Ob basin]. Geology and Mineralogy Cand. Diss. Tomsk: Tomsk Polytechnic University.
4. Ivanova, I.S. et al. (2014) Iron-containing groundwater in the upper hydrodynamic zone in the central part of West-Siberian artesian basin. *Vodnye resursy – Water Resources*. 41(2). pp. 163–177. DOI: 10.7868/S0321059614020084
5. Lepokurova, O.E. & Ivanova I.S. (2011) Geochemistry of underground waters of the Bakchar iron ore deposit area (Tomsk region). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*. 353. pp. 212–216. (In Russian).
6. Vidyaykina, N.V. (2010) *Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti pri ispol'zovanii sel'skim naseleniem podzemnykh vod dlya pit'evykh tseley (na primere Tomskoy oblasti i Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga)* [Ensuring environmental safety in the use of groundwater by the rural



- population for drinking purposes (in Tomsk Oblast and Khanty-Mansi Autonomous District)]. Geology and Mineralogy Cand. Diss. Tomsk: Tomsk Polytechnic University.
7. Shvartsev, S.L. et al. (2007) *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda-poroda* [Geological evolution and self-organization of water – rock system]. V. 2. Novosibirsk: SB RAS.
  8. Zdvizhkov, M.A. (2005) *Gidrogeokhimiya Vasyuganskogo bolotnogo massiva* [Hydrogeochemistry of the Great Vasyugan Mire]. Abstract of Geology and Mineralogy Cand. Diss. Tomsk: Tomsk Polytechnic University.
  9. Asochakova, E.M. & Konovalenko, S.I. (2007) Geokhimicheskie osobennosti zheleznykh rud Bakcharskogo mestorozhdeniya (Zapadnaya Sibir') [Geochemical characteristics of the Bakchar iron ore deposits (Western Siberia)]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*. 305. pp. 219–222.
  10. Mazurov, A.K. et al. (2005) Development potentialities of iron-ore deposits in the Tomsk Oblast. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie – Mineral Resources of Russia. Economics and Management*. 5. pp. 16–20. (In Russian).
  11. Karepina, K.V., Domarenko, V.A. & Rikhvanov, L.P. (2012) Rare and radioactive elements in the iron ores of west-siberian iron-ore zone by the example of Bakchar unit (Tomsk Region). *Vestnik nauki Sibiri – Siberian Journal of Science*. 5 (6). pp. 29–35. (In Russian).
  12. Grinev, O.M. et al. (2010) Geologo-geokhimicheskie osobennosti osnovnykh tipov rud Bakcharskogo zhelezorudnogo mestorozhdeniya [Geological and geochemical characteristics of the main types of ore of the Bakchar iron ore deposit]. *Neft', gaz, geologiya. Ekologiya: sovremennoe sostoyanie, problemy, noveyschie razrabotki, perspektivnye issledovaniya* [Oil, gas, geology. Ecology: current status, problems and recent developments, advanced research]. Proc. of round tables. Tomsk: Tomsk Polytechnic University. pp. 129–149. (In Russian).
  13. Asochakova, E.M. & Konovalenko, S.I. (2010) On geochemistry of oolitic and swamp iron ores of Tomsk Region. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*. 341. pp. 222–225. (In Russian).
  14. Rudmin, M.A., Mazurov, A.K. & Ruban, A.S. (2014) Mineral and elemental composition of iron ores in Bakchar iron ore cluster (Tomsk Oblast). *Fundamental'nye issledovaniya – Fundamental Research*. 11(6). pp. 1323–1327. (In Russian).
  15. L'gotin, V.A. et al. (2012) Long-term variability in chemical composition of subterranean water in Tomsk Oblast. *Geografiya i prirodnye resursy – Geography and Natural Resources*. 1. pp. 74–79. (In Russian).
  16. Kraynov, S.R., Ryzhenko, B.N. & Shvets, V.M. (2012) *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. 2nd ed. Moscow: TsentrLitNefteGaz.
  17. Shvartsev, S.L. (1998) *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the supergenesis zone]. Moscow: Nedra.
  18. Baksheev, N.A. (2014) [Late Neopleistocene potential mineralization of deposits of Western Siberia]. *Geologiya, geofizika i mineral'noe syr'e Sibiri* [Geology, geophysics and mineral resources of Siberia]. Proc. of I Scientific and Practical Conference. Novosibirsk: SNIIGiMS. pp. 13–16. (In Russian).
  19. Ermashova, N.A. & Nikonov, B.S. (1982) *Otchet gidrogeokhimicheskoy partii po rabotam za 1976–1982 gg. Obobshchenie materialov po khimicheskomu sostavu pit'evykh podzemnykh vod v svyazi s povysheniem sodержaniya v nikh zheleza, margantsa i drugikh, spetsificheskikh dlya regiona komponentov v predelakh yugo-vostochnoy chasti Zapadno-Sibirskogo artezianskogo basseyna* [Report of the Hydrogeochemical Expedition for 1976–1982. Compilation of the data on chemical composition of underground drinking water due to its higher content of iron, manganese and other region-specific components within the south-eastern part of the West-Siberian artesian basin]. OFTGGP.

Received: 07 July 2015