

## ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ СОЛОНОВАТЫХ И РАССОЛЬНЫХ ВОД ТУВИНСКОГО ПРОГИБА И ЕГО ОБРАМЛЕНИЯ

Н.В. Гусева, Ю.Г. Копылова, Ч.К. Ойдуп\*, К.Д. Аракчаа\*\*,  
К.М. Рычкова\*, А.А. Хвощевская, О.Д. Аюнова\*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

\* Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,  
667007, Кызыл, ул. Интернациональная, 117а, Россия

\*\* Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем и управления Республики Тува,  
667000, Кызыл, ул. Ленина, 48, Россия

Подземные воды с повышенной соленостью распространены в различных климатических и геологических обстановках земного шара, однако до сих пор механизмы их формирования остаются недостаточно изученными. Рассмотрен химический состав подземных солоноватых и рассольных вод 19 источников Тувинского межгорного прогиба и его обрамления. В пределах исследуемой территории разгружаются гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды разного катионного состава, минерализация которых в основном изменяется от 1 до 6 г/дм<sup>3</sup>, лишь в одной точке соленость воды составляет 315 г/дм<sup>3</sup>. Показано, что химический состав подземных вод отражает специфику геолого-структурных, гидрогеологических, ландшафтно-геохимических условий. Выявлены основные процессы формирования химического состава солоноватых и рассольных вод, среди которых взаимодействие вод с алюмосиликатными минералами, растворение сульфатных и хлоридных солей, окисление сульфидных минералов, испарительное концентрирование.

*Солоноватые воды, химический состав, континентальное засоление, окисление, система вода—порода, Тувинский прогиб.*

## FORMATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BRACKISH AND BRINE GROUNDWATER IN THE TUVA DEPRESSION AND SURROUNDING AREAS

N.V. Guseva, Yu. G. Kopylova, Ch.K. Oidup, K.D. Arakchaa, K.M. Rychkova,  
A.A. Khvashchevskaya, and O.D. Ayunova

Groundwater with high salinity is widespread in different climatic and geologic environments of the world. The formation of its chemical composition, however, is still debatable. The chemical composition of groundwater has been studied in 19 springs of the Tuva depression. In this area, hydrocarbonate, sulfate, and chloride waters with different cation compositions discharge. Their TDS value varies mainly from 1 to 6 g/L, reaching 315 g/L at only one point. The chemical composition of the studied waters is reflective of the geostructural, hydrogeologic, landscape, and geochemical conditions. The main processes determining the chemical composition of the waters are their interaction with aluminosilicate minerals, dissolution of gypsum and halite, evaporation, and oxidation of sulfide minerals.

*Brackish waters, chemical composition, continental salinization, oxidation, water–rock system, Tuva depression*

### ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды с высокой соленостью имеют различный химический состав и распространены в разнообразных природных и геологических обстановках земного шара в широком диапазоне глубин. Эти воды не используются в питьевых целях, но часто являются отражением геолого-структурных и ландшафтно-геохимических особенностей территории, а обоснование механизмов их формирования позволяет решать не только гидрогеохимические вопросы.

Достаточно полное описание основных процессов формирования химического состава солоноватых и соленых вод грунтовых водоносных горизонтов применительно к условиям континентальных и прибрежных обстановок приведено в работе [Van Weert et al., 2009]. В условиях современных прибрежных обстановок основным процессом формирования химического состава соленых подземных вод являются процессы внедрения морских вод в подземные водоносные горизонты [Ma et al., 2007; Shahsa-

vari et al., 2015]. В условиях континентальных обстановок соленые воды формируются в результате процессов испарительного концентрирования, растворения соленосных отложений, фильтрации через слабопроницаемые отложения [Нем, 1970] и др. Также повышению солености вод может способствовать антропогенное воздействие [Van Weert et al., 2009; Cary et al., 2015]. Состав подземных вод определяется целым комплексом геохимических процессов и факторов, проявляющихся в определенной природной обстановке. Учитывая это, Г.Н. Каменский [1949] выделял два типа грунтовых вод: грунтовые воды выщелачивания и грунтовые воды континентального засоления. Формирование этих вод происходит в разных природных обстановках, однако в обоих случаях важнейшую роль играют процессы их взаимодействия с горными породами и не только с эвапоритами, но и с алюмосиликатными минералами [Шварцев и др., 2007; Ryzhenko, Cherkasova, 2012].

Стоит отметить, что обоснование механизмов формирования состава вод, приуроченных к глубоким горизонтам земной коры (в том числе седиментационных вод), вызывает споры ученых уже многие годы [Пиннекер, 1966; Букаты, 1999; Шварцев, Новиков, 2004; Алексеев и др., 2007; Крайнов и др., 2012], но эта проблема в данной работе не рассматривается.

Тува является уникальным регионом, сочетающим разнообразные природно-климатические, ландшафтно-геохимические и геолого-гидрогеологические условия. Здесь наблюдается интенсивная разгрузка подземных вод в виде многочисленных родников разного химического состава [Пиннекер, 1968; Дучков и др., 2010; Копылова и др., 2014; Кустов, 2015; Ойдуп и др., 2015]. Различная степень расчлененности рельефа, хорошо выраженная вертикальная зональность в смене ландшафтно-климатических условий, неравномерная экзогенная трещиноватость, большое количество тектонических нарушений обуславливают весьма неравномерную обводненность горных пород, пестрый химический состав и различную минерализацию подземных вод. Несмотря на несомненный интерес к подземным водам Тувы, многие аспекты их геохимии остаются недостаточно изученными, среди них распространенность и источники химических элементов в водах, механизмы и процессы их формирования.

В этой связи целью данной работы является исследование особенностей химического состава соленых и рассольных подземных вод, разгружающихся на территории Тувинского межгорного прогиба, а также выявление определяющих процессов и обоснование механизмов их формирования.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках данного исследования в пределах Тувинского прогиба и его обрамления было отобрано 19 проб подземных вод. Схема размещения пунктов опробования приведена на рис. 1. Опробованные подземные воды приурочены как к зоне континентального засоления (степной и лесостепной ландшафты), так и к зоне выщелачивания, в том числе и в пределах горного обрамления Тувинского прогиба. В условиях степного и лесостепного ландшафтов отобрано 15 проб подземных вод, приуроченных преимущественно к отложениям девонского и юрского возраста, вскрываемых скважинами и родниками. Воды зоны выщелачивания изучались на примере четырех родников — Улаатай (нижний и верхний), Уттуг-Дуруг, Ажиг Суг, разгружающихся в условиях преимущественно лесных ландшафтов горного обрамления Тувинского прогиба.

Тувинский прогиб рассекает в виде клина территорию Тувы с юго-запада (от оз. Убсу-Нур) на северо-восток (верховье Бол. Енисея) (см. рис. 1). В геолого-структурном плане Тувинский прогиб является Тувинской рифтогенной зоной. Образование Тувинского прогиба сопровождалось интенсивным магматизмом, варьирующим по составу от базитов до кислых пород. Прогиб выполнен вулканогенно-осадочными отложениями девона—нижнего карбона, при этом вулканические образования (основного и кислого составов) сосредоточены в нижнедевонской толще. В отложениях среднего отдела девона распространен соленосный горизонт. Известными являются Дус-Дагское, Торгалыгское и Элегестинское проявления каменной соли. Карбонатные породы образуют редкие маломощные прослои среди терригенных пород силура, девона и карбона. Лишь в фундаменте распространены мощные толщи (до 300 м) мраморизованных известняков [Сугоракова, Ойдуп, 2010].

К девонским терригенным красноцветным отложениям с вкраплениями и залежами солей приурочены подземные воды, вскрываемые скважиной около оз. Как-Холь, группой родников Хурегечи (Хурегечи-1, Хурегечи-2, Хурегечи-3, Хурегечи-4), отдельными родниками Торгалыг, Дус-Даг, Шуйский и родником около оз. Чедер. Родники разгружаются на абсолютных отметках от 1100 до 1475 м. Расход воды в родниках составляет от 0.1 до 2.0 л/с.

В юрский период в районе прогиба накапливались континентальные угленосные и терригенные отложения, сохранившиеся в отдельных мульдах. Воды юрских песчаников опробованы в самоизливающейся скв. Тос-Булак, в родниках Сенек (выходы № 2 и № 4), а также в родниках и скважинах около оз. Дус-Холь (Сватиково).



ющая химического состава вод анализировалась методами турбидиметрии, титриметрии, колориметрии и ионной хроматографии.

Аналитические исследования вещественного состава вод выполнены в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» Института природных ресурсов Томского политехнического университета. Для наименования химического типа вод учитывались ионы, содержание которых более 25 %-экв.

Для определения стадии взаимодействия подземных вод с горными породами проведена оценка степени их насыщенности вторичными минеральными продуктами: гиббситом, каолинитом, монтмориллонитами, гидрослюдой, кальцитом, доломитом, магнезитом, гипсом, галитом, ангидритом. В основу изучения геохимических процессов в системе вода—порода положены методы равновесной термодинамики и анализ элементарных реакций, начальными продуктами которых являются основные порообразующие минералы и вода, конечными — вторичные минералы, а также ионы и нейтральные молекулы, перешедшие в жидкую фазу. Расчеты проводились согласно методикам, изложенным в опубликованных работах [Гаррелс, Крайст, 1968; Зверев, 1982]. Оценка степени насыщенности вод порообразующими минералами производилась на основе расчета индекса насыщенности, представляющего собой логарифм отношения квотанта реакции к ее константе. Величина индекса насыщенности более 0 свидетельствует о состоянии насыщения вод рассматриваемым минералом. Для расчета коэффициентов активности основных ионов использовался программный продукт HydroGeo (автор М.Б. Букаты).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

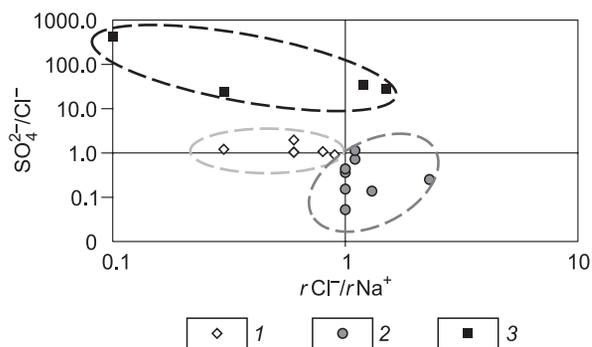
### Химический состав подземных вод

Изученные воды являются нейтральными, величина pH в среднем составляет 7.3. Лишь в отдельных точках они кислые (pH 3.2) и слабощелочные (pH 8.3). Минерализация вод изменяется в широких пределах от 0.7 до 314.8 г/дм<sup>3</sup>, однако воды преимущественно солоноватые, при среднем значении минерализации 2.4 г/дм<sup>3</sup>. По соотношению основных ионов они относятся к HCO<sub>3</sub>-Na-Mg, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Mg, SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Mg, SO<sub>4</sub>-Cl-Na-Ca, Cl-SO<sub>4</sub>-Na-Mg, Cl-SO<sub>4</sub>-Na-Ca, Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na, SO<sub>4</sub>-Mg-Ca, Cl-Na химическим типам. Содержание кремния в рассматриваемых водах в среднем составляет 4.6 мг/дм<sup>3</sup>. При столь разнообразном соотношении основных анионов и катионов в рассматриваемых водах по величине SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> и rCl<sup>-</sup>/rNa<sup>+</sup> могут быть выделены три группы вод (рис. 2).

Воды первой группы характеризуются величиной SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> от 0.9 до 1.2, что свидетельствует о пропорциональном концентрировании в них сульфат-иона и хлорид-иона. Лишь в скважине у оз. Как-Холь это отношение составляет 2.0. Величина rCl<sup>-</sup>/rNa<sup>+</sup> в рассматриваемых водах колеблется от 0.3 до 0.9. Воды этой группы в большинстве своем нейтральные, величина pH изменяется от 7.0 до 7.8. Максимальное значение pH отмечается в скважине, расположенной около оз. Дус-Холь. Минерализация вод изменяется от 0.7 до 2.6 г/дм<sup>3</sup> при средней величине 1.5 г/дм<sup>3</sup>. В эту группу вод были включены родники Сенек (выходы № 2 и № 4), минерализация которых лишь 0.7 г/дм<sup>3</sup>, т. е. менее 1 г/дм<sup>3</sup>, что формально не позволяет отнести их к солоноватым водам. Однако обращает на себя внимание высокое содержание в них хлорид-иона и сульфат-иона, соотношение которых равно 1. Это свидетельствует о начальных стадиях засоления и формировании вод с повышенной минерализацией за счет процессов испарительного концентрирования. Максимальная минерализация отмечается в роднике около оз. Дус-Холь.

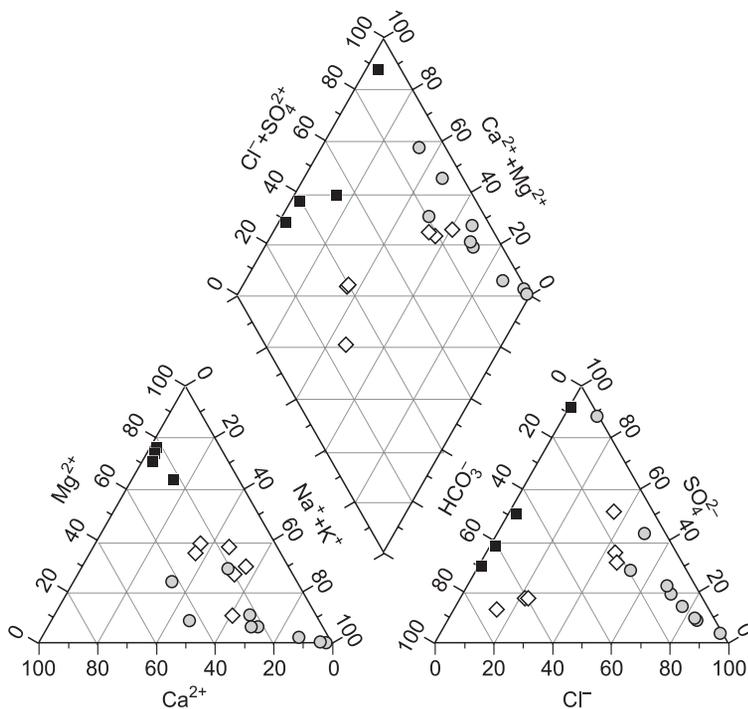
По ионному составу рассматриваемые воды весьма разнообразны (рис. 3). В анионном составе вод скв. Тос-Булак и группы родников Сенек преобладает гидрокарбонат-ион, в остальных, характеризующихся более высокой минерализацией, хлорид-ион. Сульфат-ион доминирует в водах скважины у оз. Как-Холь. Катионный состав рассматриваемых вод не столь разнообразен, преобладающим катионом во всех водах является ион натрия с относительно высокой долей магния.

Концентрации сульфат-иона и хлорид-иона в рассматриваемой группе вод изменяются от 83.5 до 670.0 мг/дм<sup>3</sup> и от 80.0 до 622.0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно (табл. 1). С ростом минерализации отмечается закономерный рост концентрации этих ионов. Концентрации преобладающих катионов — иона натрия и



**Рис. 2. Типизация подземных вод Тувинского межгорного прогиба по соотношению SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> и величине генетического коэффициента rCl<sup>-</sup>/rNa<sup>+</sup>.**

1 — воды зоны континентального засоления, 2 — воды выщелачивания солей, 3 — воды растворения и окисления рудных минералов.



**Рис. 3.** Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу подземных вод Тувинского межгорного прогиба.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

иона магния — составляют от 80.4 до 512.0 мг/дм<sup>3</sup> и от 26.3 до 145.0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. С ростом минерализации отмечается рост концентраций иона магния, иона натрия и иона кальция.

Вторая группа вод характеризуется более низкой величиной  $SO_4^{2-}/Cl^-$  от 0.02 до 1.1, что свидетельствует о дополнительном источнике поступления хлора за счет растворения солей преимущественно хлоридно-натриевого состава, имеющихся в водовмещающих породах. Воды рассматриваемой группы приурочены к красноцветным терригенным отложениям девонского

возраста. Подтверждает это и величина отношения  $rCl^-/rNa^+$ , равная единице. Лишь в отдельных точках значение рассматриваемого коэффициента составляет 1.3 и 2.3, что может быть обусловлено поступлением в воды хлора за счет растворения не только галита, но и других хлоридных солей.

Воды этой группы также солоноватые, но характеризуются самой высокой минерализацией, которая в среднем составляет 3.0 г/дм<sup>3</sup>. Величина pH изменяется от 6.3 до 8.3. Преимущественно воды этой группы относятся к хлоридному натриевому химическому типу. Лишь воды родника Хурегечи-3 и родника у оз. Чедер характеризуются достаточно высокой долей кальция, а в анионном составе родников у оз. Дус-Холь и Хурегечи-1 высока доля сульфат-иона. Концентрации сульфат-иона в остальных родниках этой группы ниже, чем в водах зоны континентального засоления, и составляют от 130.4 до 420.6 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание сульфат-иона более 500 мг/дм<sup>3</sup> и присутствие его в химическом типе вод может свидетельствовать о наличии сульфатных солей в водовмещающих отложениях. Среди всех рассматриваемых вод концентрации хлорид-иона в водах этой группы максимальны и изменяются от 700.0 до 2485.0 мг/дм<sup>3</sup> при средней величине 1305.9 мг/дм<sup>3</sup>. При этом с ростом минерализации происходит увеличение концентрации хлорид-иона.

Воды второй группы характеризуются максимальной концентрацией иона натрия, которая составляет от 278.0 до 1630.0 мг/дм<sup>3</sup> при средней величине 767.3 мг/дм<sup>3</sup>. Остальные катионы представлены в водах в значительно меньших количествах (см. табл. 1). При этом с ростом минерализации происходит закономерное увеличение содержания иона натрия и уменьшение ионов кальция и магния.

К этой же группе вод относится родник Дус-Даг, который ввиду его специфики предлагается рассмотреть отдельно. Воды этого родника являются рассольными и имеют минерализацию 314.8 г/дм<sup>3</sup>. Столь высокая соленость обусловлена приуроченностью этого родника к месторождению каменной соли Дус-Даг. Соленосная залежь месторождения Дус-Даг состоит из чередующихся слоев каменной соли мощностью до 40 м и гипсоносных и соленосных глин мощностью от долей до 15–20 м, прослоев глинистого ангидрита и сильвин-галитовых солей. По химическому составу соль содержит в среднем NaCl — 95.5 %, CaSO<sub>4</sub> — 1.5–1.8 %, CaCl<sub>2</sub> — 0.08–0.13 %, MgCl<sub>2</sub> — 0.02–0.04 % [Аракчаа, Камбалина, 2014]. Состав соленосной залежи полностью обуславливает ионный состав родника, который по химическому типу относится к хлоридным натриевым водам. Концентрации ведущих ионов — натрия и хлорид-иона — здесь составляют 121762.0 и 188150.0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. В значительно более низких концентрациях в водах родника Дус-Даг содержатся сульфат-ион и кальций (2924.0 и 1595.0 г/дм<sup>3</sup> соответственно), однако это максимальные концентрации этих ионов среди вод рассматриваемой группы.

Воды третьей группы характеризуются максимальной величиной  $SO_4^{2-}/Cl^-$ , составляющей от 24.5 до 379.5. Величина  $rCl^-/rNa^+$  изменяется от 0.1 до 1.5. Воды этой группы близки по величине pH (7.1–7.3) и минерализации (1.4–1.9 г/дм<sup>3</sup>). В их анионном составе преобладают гидрокарбонат-ион и сульфат-ион, а в катионном — магний. Концентрация сульфат-иона варьирует от 393.0 до 509.2 мг/дм<sup>3</sup> при средней величине 467.1 мг/дм<sup>3</sup>, а хлорид-иона является минимальной среди всех рассматриваемых вод

Таблица 1. Химический состав подземных вод Тувинского межгорного прогиба и его обрамления

№ на карте	Место отбора	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Si	Минерализация	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Cl <sup>-</sup>	rCl <sup>-</sup> / rNa <sup>+</sup>	Химический тип*
			мг/дм <sup>3</sup>										г/дм <sup>3</sup>	
<b>Группа 1. Воды континентального засоления</b>														
1	Скважина Тос-Булак	7.5	1031.0	146.1	119.8	77.5	108.3	252.2	3.4	6.9	1.7	1.2	0.3	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na-Mg
2	Родник Сенек верхний (выход № 2)	7.0	380.0	85.5	81.6	54.0	48.8	84.8	2.6	3.5	0.7	1.0	0.6	»
	Родник Сенек верхний (выход № 4)	7.0	363.0	83.5	80.0	58.0	42.7	80.4	4.1	4.8	0.7	1.0	0.6	»
3	Скважина у оз. Как-Холь	7.6	174.5	509.5	257.4	120.0	26.3	286.4	4.5	8.6	1.4	2.0	0.6	SO <sub>4</sub> -Cl- Na-Ca
4	Родник на южном берегу оз. Дус-Холь (Сватиково)	7.5	517.5	670.0	622.0	118.0	145.0	512.0	5.5	6.2	2.6	1.1	0.8	Cl-SO <sub>4</sub> - Na-Mg
6	Скважина на южном берегу оз. Дус-Холь	7.8	342.0	377.0	413.0	100.0	81.8	305.5	4.2	4.3	1.6	0.9	0.9	»
Среднее значение		7.4	468.0	311.9	262.3	87.9	75.5	253.6	4.1	5.7	1.5	1.2	0.6	—
<b>Группа 2. Воды выщелачивания солей</b>														
5	Родник на восточном берегу оз. Дус-Холь	7.4	446.5	506.5	700.0	159.5	131.0	429.3	4.2	6.6	2.4	0.7	1.1	Cl-SO <sub>4</sub> - Na-Mg
7	Родник Хурегечи-1 (нижний)	7.2	266.0	1171.0	1025.9	520.0	61.0	626.0	4.4	1.7	3.7	1.1	1.1	Cl-SO <sub>4</sub> - Na-Ca
	Родник Хурегечи-2 (верхний)	8.1	244.0	362.3	994.0	180.0	29.9	647.7	5.4	2.5	2.5	0.4	1.0	Cl-Na
	Родник Хурегечи-3 (верхний)	7.8	247.7	420.6	958.5	198.0	29.3	633.2	3.7	2.7	2.5	0.4	1.0	Cl-Na-Ca
	Родник Хурегечи-4 (верхний)	6.5	232.0	245.0	1775.0	268.0	77.5	899.0	2.7	2.2	3.5	0.1	1.3	Cl-Na
8	Родник у оз. Чедер	7.4	195.2	248.3	982.6	307.5	105.2	278.0	1.9	5.1	2.1	0.3	2.3	Cl-Ca-Na
9	Родник Торгалыг	6.6	210.0	234.0	1526.5	104.0	10.9	995.0	17.9	1.7	3.1	0.2	1.0	Cl-Na
10	Родник Дус-Даг	6.3	42.7	2924.0	188150.0	1595.0	71.7	121762.0	268.2	6.7	314.8	0.02	1.0	»
11	Родник Шуйский	8.3	48.8	130.4	2485.0	52.0	3.1	1630.0	25.0	7.2	4.4	0.1	1.0	»
Среднее значение **		7.4	236.3	414.8	1305.9	223.6	56.0	767.3	8.2	3.7	3.0	0.4	1.2	—
<b>Группа 3. Воды растворения и окисления рудных минералов</b>														
12	Родник Улаагай (нижний)	7.3	1161.4	393.0	11.2	120	256.0	9.2	10.9	3.7	1.9	35.1	1.2	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> -Mg
	Родник Улаагай (верхний)	7.1	1038.2	509.2	17.7	136	254.0	12.0	11.1	3.5	1.9	28.8	1.5	»
13	Родник Уттуг-Дуруг	7.2	589.0	499.0	20.4	95	163.1	66.0	4.7	4.3	1.4	24.5	0.3	SO <sub>4</sub> - HCO <sub>3</sub> -Mg
14	Родник Ажиг Суг	3.2	<10	3605.0	9.5	460	594.6	84.0	2.0	42.2	4.8	379.5	0.1	SO <sub>4</sub> -Mg- Ca
Среднее значение ***		7.2	929.5	467.1	16.4	117.0	224.4	29.1	8.9	3.8	1.7	29.4	1.0	—
Атмосферные осадки		5.8	17.0	1.3	1.2	3.6	0.55	2.5	1.1	—	0.028	1.1	0.5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Ca-Na

\* Ионы указаны в порядке убывания.

\*\* Среднее значение рассчитано без учета данных по роднику Дус-Даг.

\*\*\* Среднее значение рассчитано без учета данных по роднику Ажиг Суг.

и составляет от 9.5 до 20.4 мг/дм<sup>3</sup> при среднем значении 16.4 мг/дм<sup>3</sup>. Воды характеризуются высокой концентрацией магния от 163.1 до 256.0 мг/дм<sup>3</sup> при среднем значении 224.4 мг/дм<sup>3</sup>.

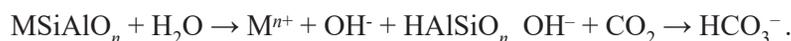
При описании особенностей вод третьей группы мы в нее не включили родник Ажиг Суг, так как он значительно отличается от вышеописанных вод. Этот родник является кислым, величина pH составляет 3.2, минерализация максимальна среди вод рассматриваемой группы и составляет 4.8 г/дм<sup>3</sup>. По

соотношению ионов воды относятся к  $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$  химическому типу. Концентрации сульфат-иона и магния в этом роднике составляют 3605.0 и 768.6 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, а кремния являются максимальными среди рассматриваемых подземных вод Тувинского прогиба и его обрамления и составляют 42.2 мг/дм<sup>3</sup>.

### Механизмы формирования химического состава подземных вод

Приведенные данные показывают, что в пределах относительно небольшой территории в близких климатических условиях формируются разнообразные по составу и солености воды. На основе анализа механизмов образования и совокупности факторов, среди которых — условия разгрузки, приуроченность к определенным водовмещающим отложениям, особенности поведения химических элементов в водах, рассмотренные группы вод могут быть охарактеризованы как воды континентального засоления, воды выщелачивания солей и воды растворения и окисления рудных минералов.

Формирование вод континентального засоления происходит в условиях степных и лесостепных ландшафтов. Рассматриваемые воды залегают на относительно небольших глубинах и питаются за счет атмосферных осадков, являющихся первоначальным источником химических элементов. Проникая в горные породы, взаимодействуя с первичными алюмосиликатными минералами, с которыми они неравновесны, воды их растворяют и обогащаются химическими элементами, прежде всего, катионами [Шварцев и др., 2007]. В анионном составе в маломинерализованных водах начальных стадий взаимодействия в системе вода—порода преобладает гидрокарбонат-ион, образующийся за счет процессов нейтрализации продуктов гидролиза алюмосиликатных минералов по следующему механизму:



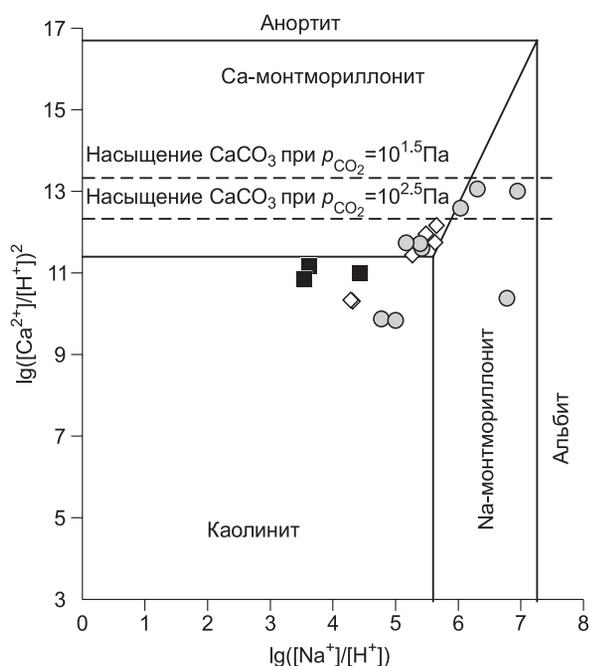
На начальных стадиях воды имеют преимущественно гидрокарбонатный натриевый состав. Так, воды скв. Тос-Булак и родника Сенек, минерализация которых достигает 1.7 г/дм<sup>3</sup>, характеризуются принадлежностью к гидрокарбонатному натриевому типу.

В то же время рассматриваемые воды находятся в состоянии насыщения такими вторичными минералами, как каолинит, Са-монтмориллонит и кальцит, что предопределяет удаление из раствора кальция, гидрокарбонат-иона и накопление соответственно натрия и магния (рис. 4 и табл. 2).

Неглубокое залегание рассматриваемых вод от поверхности земли предопределяет их подверженность процессам испарительного концентрирования, вследствие чего также происходит увеличение концентрации всех химических элементов и, соответственно, величины общей минерализации. Однако при сопоставлении коэффициентов концентрирования химических элементов в водах по отношению к атмосферным осадкам близость их величин отмечается только для сульфат-иона и хлорид-иона (табл. 3). Для остальных ионов типичны меньшие коэффициенты концентрирования, так как происходит удаление этих элементов из раствора в результате вторичного минералообразования, а не их концентрирование.

Вопрос об источниках сульфат-иона и хлорид-иона в водах зоны континентального засоления является весьма дискуссионным. Согласно [Шварцев и др., 2007], основным источником хлора и серы в

водах являются горные породы. При этом, по данным [Войткевич и др., 1977], соотношение серы и хлора в осадочных горных породах отличается на целый порядок. Поэтому пропорциональный рост концентраций сульфат-иона и хлорид-иона в водах, соответственно, и трансформация содовых вод в хлоридно-сульфатные происходит под действием процессов испарительного концентрирования. Рост концентраций соответствующих ионов в водах происходит до достижения произведения растворимости гипса, но ни в одном из рассматриваемых родников не достигается этой стадии. Лишь воды родника Хурегечи-1 близки к состоянию насыщения гипсом. Таким образом, преобладающим процессом формирования



**Рис. 4.** Диаграмма полей устойчивости вторичных минералов с нанесением данных по химическому составу подземных вод Тувинского межгорного прогиба.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

Таблица 2. Индекс насыщенности подземных вод Тувинского прогиба и его обрамления карбонатными, сульфатными и хлоридными минералами

Номер на карте	Место отбора	Индекс насыщенности					
		кальцитом	доломитом	магнезитом	гипсом	ангидритом	галитом
<b>Группа 1. Воды континентального засоления</b>							
1	Скважина Тос-Булак	0.67	2.13	0.17	-1.50	-1.72	-6.32
2	Родник Сенек верхний (выход № 2)	-0.32	-0.04	-1.01	-1.75	-1.97	-6.94
	Родник Сенек верхний (выход № 4)	-0.30	-0.10	-1.08	-1.72	-1.94	-6.97
3	Скважина у оз. Как-Холь	0.22	0.43	-1.08	-0.76	-0.98	-5.93
4	Родник на южном берегу оз. Дус-Холь (Сватиково)	0.48	1.71	-0.06	-0.79	-1.01	-5.31
6	Скважина на южном берегу оз. Дус-Холь	0.55	1.67	-0.17	-1.00	-1.22	-5.70
<b>Группа 2. Воды выщелачивания солей</b>							
5	Родник на восточном берегу оз. Дус-Холь	0.45	1.47	-0.27	-0.77	-0.99	-5.33
7	Родник Хурегечи-1 (нижний)	0.48	0.70	-1.07	-0.01	-0.23	-5.02
	Родник Хурегечи-2 (верхний)	0.97	1.81	-0.45	-0.84	-1.06	-5.00
	Родник Хурегечи-3 (верхний)	0.75	1.33	-0.71	-0.74	-0.96	-5.03
	Родник Хурегечи-4 (верхний)	-0.59	-1.05	-1.75	-0.93	-1.15	-4.62
8	Родник у оз. Чедер	0.36	0.91	-0.74	-0.78	-1.00	-5.37
9	Родник Торгалыг	-0.86	-2.03	-2.47	-1.30	-1.52	-4.63
10	Родник Дус-Даг	-1.33	-3.20	-3.16	-0.25	-0.47	-0.61
11	Родник Шуйский	-0.11	-0.78	-1.96	-1.94	-2.16	-4.22
<b>Группа 3. Воды растворения и окисления рудных минералов</b>							
12	Родник Улаатай (нижний)	0.68	2.34	0.37	-0.97	-1.19	-8.80
	Родник Улаатай (верхний)	0.48	1.88	0.12	-0.81	-1.03	-8.48
13	Родник Утгуг-Дуруг	0.26	1.40	-0.15	-0.91	-1.13	-7.67
14	Родник Ажиг Суг	-4.36	-7.82	-4.74	0.26	0.04	-7.95

химического состава вод зоны континентального засоления является взаимодействие вод преимущественно с алюмосиликатными горными породами с наложенными процессами испарительного концентрирования.

При формировании химического состава вод второй группы определяющая роль принадлежит процессам растворения уже не алюмосиликатных минералов, как в предыдущем случае, а сульфатных и хлоридных солей, которые встречаются в водовмещающих отложениях [Сугоракова, Ойдуп, 2010]. При этом химический тип вод зависит от состава растворяющихся солей. Так, родник на восточном берегу оз. Дус-Холь принадлежит к  $Cl-SO_4-Na-Mg$  химическому типу. Соотношения  $rCl/rNa^+$  и  $rSO_4^{2-}/rMg^{2+}$  в этих водах равны 1.1 и 1.0 соответственно, что свидетельствует о том, что источниками основных ионов являются такие соли, как галит, кизерит и эпсомит. В родниках Хурегечи-1 (нижний)  $Cl-SO_4-Na-Ca$  типа и Хурегечи-3 (верхний)  $Cl-Na-Ca$  типа, где соотношения  $rCl/rNa^+$  и  $rSO_4^{2-}/rCa^{2+}$  также близки к единице, основными источниками ионов являются галит, гипс или ангидрит. В остальных водах  $Cl-Na$  типа величина отношения  $rCl/rNa^+$  равна 1.0, что свидетельствует о поступлении в воды хлорид-иона и иона натрия за счет растворения галита. Лишь родник у оз. Чедер характеризуется  $Cl-Ca-Na$  составом и соотношением  $rCl/rNa^+ = 2.3$ , что позволяет предполагать наличие, кроме галита, дополнительного источника хлорид-иона, в качестве которого, судя по величине коэффициента  $(rCl-rNa)/rCa = 1$ , может быть хлорид кальция. Однако, в отличие от родника Дус-Даг, который приурочен к залежи солей и имеет минерализацию 314 г/дм<sup>3</sup>, остальные родники приурочены к терригенным отложениям с вкраплениями указанных солей. Вследствие этого при взаимодействии с ними воды наследуют их состав, но характеризуются относительно невысокой минерализацией до 4.4 г/дм<sup>3</sup>.

Основным источником рассматриваемых ионов в водах могут быть такие минералы, как гипс, ангидрит, галит и др. Согласно анализу термодинамического равновесия, воды не насыщены указанными минералами и в рассматриваемых условиях эти минералы могут только растворяться. В то же время воды находятся в состоянии насыщения каолинитом, Са- и Na-монтмориллонитами, кальцитом, доломитом. Таким образом, в системе отсутствуют геохимические барьеры для накопления таких ионов, как сульфат-ион и хлорид-ион. Вместе с тем процессы вторичного минералообразования способствуют вы-

Таблица 3. Коэффициенты концентрирования химических элементов в подземных водах Тувинского межгорного прогиба и его обрамления относительно атмосферных осадков

Номер на карте	Место отбора	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
<b>Группа 1. Воды континентального засоления</b>							
1	Скважина Тос-Булак	61	112	100	22	197	101
2	Родник Сенек верхний (выход № 2)	22	66	68	15	89	34
	Родник Сенек верхний (выход № 4)	21	64	67	16	78	32
3	Скважина у оз. Как-Холь	10	392	215	33	48	115
4	Родник на южном берегу оз. Дус-Холь (Сватиково)	30	515	518	33	264	205
6	Скважина на южном берегу оз. Дус-Холь	20	290	344	28	149	122
Среднее значение		28	240	219	24	137	101
<b>Группа 2. Воды выщелачивания солей</b>							
5	Родник на восточном берегу оз. Дус-Холь	26	390	583	44	238	172
6	Родник Хурегечи-1 (нижний)	16	901	855	144	111	250
7	Родник Хурегечи-2 (верхний)	14	279	828	50	54	259
	Родник Хурегечи-3 (верхний)	15	324	799	55	53	253
	Родник Хурегечи-4 (верхний)	14	188	1479	74	141	360
8	Родник у оз. Чедер	11	191	819	85	191	111
9	Родник Торгалыг	12	180	1272	29	20	398
10	Родник Дус-Даг	3	2249	156792	443	130	48705
11	Родник Шуйский	3	100	2071	14	6	652
Среднее значение		12	284	967	55	90	273
<b>Группа 3. Воды растворения и окисления рудных минералов</b>							
12	Родник Улаатай (нижний)	68	302	9	33	465	4
	Родник Улаатай (верхний)	61	392	15	38	462	5
13	Родник Уттуг-Дуруг	35	384	17	26	297	26
14	Родник Ажиг Суг	–	2773	8	128	1081	34
Среднее значение		55	963	12	56	576	17
Атмосферные осадки		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

ведению с новообразующейся минеральной фазой таких ионов, как гидрокарбонат-ион, кальций и магний, увеличение концентраций которых с ростом минерализации не происходит.

Формирование вод растворения и окисления рудных минералов определяется, прежде всего, процессами взаимодействия с алюмосиликатными минералами горных пород. Химический состав вод этой группы свидетельствует о наличии дополнительного источника серы, которым являются водовмещающие отложения, обогащенные сульфидными минералами [Сугоракова, Ойдуп, 2010]. В данных условиях происходит переход серы из горных пород в раствор в форме сульфат-иона в результате процесса окисления сульфидных минералов кислородом, содержащимся в подземных водах. Этот процесс может быть описан следующей реакцией:



Согласно этой реакции, окисление сульфидов должно сопровождаться повышением кислотности рассматриваемых вод. Однако последние характеризуются средним значением pH, равным 7.2. Столь высокие величины pH могут быть объяснены процессами нейтрализации кислотности ионами OH<sup>-</sup>, образующимися при гидролизе алюмосиликатов. Таким образом, в большинстве рассматриваемых вод масштабы процесса гидролиза алюмосиликатов сопоставимы с масштабами окисления сульфидных минералов.

Лишь в одной точке среди рассматриваемых вод наблюдается весьма низкое значение pH: в водах родника Ажиг Суг величина pH составляет 3.2. Столь высокая кислотность этих вод обусловлена преобладанием процессов окисления сульфидов относительно процессов гидролиза алюмосиликатных минералов. При этом в водах этого родника отмечается максимальная концентрация кремния, которая составляет 42.4 мг/дм<sup>3</sup>. Это свидетельствует о значительных масштабах растворения алюмосиликатных минералов, что также подтверждается высокой соленостью этих вод.

Активно протекающие процессы окисления сульфидных минералов определяют формирование сульфатных вод с высоким отношением  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ , его величина составляет от 24.5 до 379.5. Однако рассматриваемые воды не достигают насыщения гипсом и ангидритом. Исключением является родник Ажиг Суг, воды которого насыщены гипсом, что обусловлено в большей степени высокой активностью сульфат-иона. Также, согласно анализу степени насыщенности вторичными минералами, рассматриваемые воды находятся в состоянии насыщения Са-монтмориллонитом, доломитом и в меньшей степени кальцитом и магнезитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На территории Тувинского межгорного прогиба имеется множество выходов подземных солоноватых и рассольных вод. Совокупность различных природно-климатических и гидрогеологических особенностей территории Тувинского прогиба предопределила формирование здесь вод различного химического состава.

Соленость опробованных в пределах Тувинского прогиба и его горного обрамления вод изменяется в основном от 1 до 6 г/дм<sup>3</sup>, лишь в одной точке минерализация воды составляет 315 г/дм<sup>3</sup>. Величина рН изменяется от 3.2 до 8.1. Ионный состав вод также разнообразен, однако преобладают воды с высокой долей сульфат-иона и хлорид-иона. В катионном составе вод наряду с доминированием натрия отмечается высокая доля ионов магния.

Учитывая особенности взаимодействия вод с горными породами, ландшафтно-климатические условия разгрузки, специфику химического состава вод и водовмещающих отложений, интенсивность водообмена, рассматриваемые воды нами разделены на три группы: воды континентального засоления, воды выщелачивания солей и воды растворения и окисления рудных минералов.

Согласно анализу механизмов формирования химического состава рассматриваемых вод, наряду с испарением преобладающим процессом является взаимодействие в системе вода—порода: воды растворяют первичные минералы вмещающих пород, с которыми они неравновесны и формируют вторичные минеральные фазы, с которыми они находятся в состоянии равновесия. На ранних стадиях взаимодействия вод с горными породами происходит полный переход химических элементов в раствор. На более поздних стадиях этому препятствуют процессы удаления химических элементов со вторичной фазой, что характерно для всех рассматриваемых вод. Воды насыщены каолинитом, Са- и Na-монтмориллонитами и кальцитом, в отдельных точках — доломитом и гипсом, но не насыщены галитом. Приуроченность некоторых вод к степному и лесостепному ландшафтам также определила значительное влияние на их химический состав процессов испарительного концентрирования.

Таким образом, специфика химического состава рассматриваемых вод обусловлена влиянием нескольких процессов. Так, для вод континентального засоления определяющим является испарительное концентрирование, для вод растворения и окисления рудных минералов — взаимодействие в системе вода—алюмосиликатные минералы и окисление сульфидов, а для вод выщелачивания солей — растворение эвапоритовых минералов. Совокупность всех перечисленных факторов и процессов обусловила формирование в пределах Тувинского прогиба и его горного обрамления столь разнообразных по химическому составу и солености подземных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

**Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Борисов В.Н., Шоуакар-Сташ О., Фрейш Ш., Шабо Ф., Кононов А.М.** Изотопный состав (H, O, Cl, Sr) подземных рассолов Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (3), с. 291—304.

**Аракчаа К.Д., Камбалина М.Г.** Перспективы освоения Дус-Дагского месторождения каменной соли Республики Тыва // Вест. Тувинского государственного университета. Естественные и сельскохозяйственные науки, 2014, № 2 (21), с. 99—104.

**Болонин А.В., Никифоров А.В., Лыхин Д.А., Сугоракова А.М.** Чайлюхемское флюорит-барий-стронций-редкоземельное карбонатитовое рудопроявление (Западный Саян) // Геология рудных месторождений, 2009, т. 51, № 1, с. 20—37.

**Букаты М.Б.** Геология и геохимия подземных рассолов западной части Сибирской платформы: Автореф. дис... д.г.-м.н. Томск, 1999, 42 с.

**Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г.** Краткий справочник по геохимии. М., Недра, 1977, 183 с.

**Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.

**Геологическая карта.** Сибирский федеральный округ. Республика Тыва. М-б 1:2 000 000 // Ю.С. Глухов. Красноярск, Красноярскгеолсъёмка, 2002.

**Дучков А.Д., Рычкова К.М., Лебедев В.И., Каменский И.Л., Соколова Л.С.** Оценки теплового потока Тувы по данным об изотопах гелия в термоминеральных источниках // Геология и геофизика, 2010, т. 51, (2), с. 264—276.

**Зверев В.П.** Роль подземных вод в миграции химических элементов. М., Недра, 1982, 182 с.

**Каменский Г.Н.** Зональность грунтовых вод и почвенно-географические зоны // Труды лаборатории гидрогеологических проблем. Т. VI. М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 5—21.

**Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Аракчаа К.Д., Хвашевская А.А.** Геохимия углекислых вод природного комплекса Чойган (северо-восток Тувы) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (11), с. 1635—1648.

**Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.** Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М., ЦентрЛитНефтеГаз, 2012, 672 с.

**Кустов Ю.И.** Минеральные воды центральной части Азиатского материка в пределах Республики Тува // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных. Материалы II Международной научно-практической конференции. Абакан, ООО «Кооператив “Журналист”», 2015, с. 139—144.

**Никифоров А.В., Болонин А.В., Сугоракова А.М., Попов В.А., Лыхин Д.А.** Карбонатиты Центральной Тувы: геологическое строение, минеральный и химический состав // Геология рудных месторождений, 2005, т. 47, № 4, с. 360—382.

**Ойдуп Ч.К., Копылова Ю.Г., Шацкая С.С.** Гидроминеральные ресурсы в подземных источниках Тувинского прогиба // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: опыт и перспективы использования в целях профилактики заболеваний, лечения и реабилитации больных. Материалы II Международной научно-практической конференции. Абакан, ООО «Кооператив “Журналист”», 2015, с. 99—103.

**Пиннекер Е.В.** Рассолы Ангаро-Ленского бассейна. М., Наука, 1966, 332 с.

**Пиннекер Е.В.** Минеральные воды Тувы. Кызыл, Тув. кн. изд-во, 1968, с. 39—43.

**Сугоракова А.М., Ойдуп Ч.К.** Краткий очерк геологического строения и металлогении Тувы на основе современных данных. Кызыл, Изд-во ИКОПР СО РАН, 2010, с. 3—7.

**Шварцев С.Л., Новиков Д.А.** Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (8), с. 1008—1020.

**Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева Е.А., Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е.** Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода. Т.2. Система вода—порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007, 389 с.

**Cary L., Petelet-Giraud E., Bertrand G., Kloppmann W., Aquilina L., Martins V., Hirata R., Montenegro S., Pauwels H., Chatton E., Franzen M., Aurouet A., Lasseur E., Picot G., Guerrot C., Fléhoc C., Labasque T., Santos J.G., Paiva A., Braibant G., Pierre D.** Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach // Sci. Total Environ., 2015, v. 530—531, p. 411—429.

**Hem J.D.** Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Washington, USA Govt. Printing Office, 1970, 364 p.

**Ma F., Yang Y. S., Yuan R., Cai Z., Pan S.** Study of shallow groundwater quality evolution under saline intrusion with environmental isotopes and geochemistry // Environ. Geol., 2007, v. 51, № 6, p. 1009—1017.

**Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V.** Chemical composition of natural waters and brines as a result of hydrogeochemical processes in water-rock-gas systems // Geochem. Int., 2012, v. 50, № 13, p. 1101—1150.

**Shahsavari A.A., Khodaei K., Asadian F., Nakhaei M., Sardar A., Moradi A., Hatefi R., Zamanzadeh S.M.** Determination of origin and distribution of saline water in the aquifer of Kharg Island, Iran // Arabian J. Geosci., 2015, v. 8, № 5, p. 3129—3137.

**Van Weert F., Van Der Gun J., Reckman J.** Global overview of saline groundwater occurrence and genesis. Report nr. GP 2009-1, Utrecht, 2009, 107 p.