

ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ

УДК 550.46:551.49

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТРОНЦИЯ В ПИТЬЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ МОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ

© 2023 г. А. И. Малов^{1,*}

Представлено академиком РАН В.И. Осиповым 17.05.2023 г.

Поступило 17.05.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принято к публикации 23.05.2023 г.

Оценки факторов концентрирования стронция в подземных водах выполнялись в различных регионах мира, однако, как правило, анализы и интерпретации проводились для всей совокупности гидрохимических данных, без разделения проб воды с высоким и низким содержанием стронция. Поэтому корреляции часто были приблизительными. В данном исследовании обобщен новый подход к использованию нетрадиционных индикаторов, в том числе изотопов углерода и урана, для изучения участков, перспективных для питьевого водоснабжения. Пробы воды были разделены на два кластера по содержанию стронция: 1) более 7 мг/л, 2) менее 7 мг/л, и целью было понять особенности формирования концентраций Sr по каждому кластеру в отдельности. Установлено, что в пробах первого кластера наблюдается высокая корреляция Sr и общей минерализации наряду с корреляцией Sr с SO_4^{2-} , что может быть связано с высокими концентрациями Sr в карбонатах с высоким содержанием гипса и целестина. Сказываются также процессы деоломитизации и наличие восстановительных условий в водоносных горизонтах. Увеличение концентраций Sr за счет апвеллинга солоноватой воды не подтверждается. В пробах второго кластера низкие концентрации Sr связываются с окислительными условиями в водоносных горизонтах. Корреляции между Sr и общей минерализацией не обнаружено, вследствие низких и дискретно распределенных концентраций гипса и целестина в карбонатах. Отсутствует эффект деоломитизации. Апвеллинг солоноватой воды, наоборот, может оказывать существенное влияние на увеличение концентраций Sr.

Ключевые слова: подземные воды, стронций, гидрохимия, изотопы углерода, датирование

DOI: 10.31857/S2686739723601035, EDN: IOTAOX

1. ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды – один из основных компонентов окружающей среды, без которого невозможно существование живых организмов, в том числе и человека. В первую очередь всем необходима пресная питьевая вода. В настоящее время, в связи с ростом населения и соответствующим ростом антропогенного воздействия, считается, что подземные воды лучше защищены от загрязнения окружающей среды по сравнению с поверхностными и должны использоваться в первую очередь. Однако благодаря своей динамичности, они активно участвуют в глобальных круговоротах воды на Земле, взаимодействуя с

остальными компонентами – горными породами и минералами, газами, органическим веществом – и закономерно изменяя при этом свой состав. В пресных подземных водах в различных концентрациях обнаруживают около 80 химических элементов, а также органические вещества, газы и микрофлору [1]. Наибольшие трудности в решении проблемы питьевого водоснабжения вносят элементы, предельно допустимые концентрации которых близки к их концентрациям в пресных подземных водах, в частности стронций ($Sr > 7.0$ мг/л).

Исследования накопления Sr в подземных водах особенно актуальны, поскольку подземные воды с высокими его содержаниями преобладают в карбонатных водоносных горизонтах, наиболее эффективно используемых для водоснабжения населения благодаря высоким фильтрационным свойствам водовмещающих пород [2]. Несмотря на большое количество выполненных исследований, проблема остается, и например в США

¹Федеральный исследовательский Центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова Уральского отделения Российской академии наук, Архангельск, Россия

*E-mail: malovai@yandex.ru

2.2 миллиона человек получают воду с высокой концентрацией Sr из общественных систем водоснабжения [3]. Высокие концентрации Sr были установлены сравнительно недавно и в водоносном комплексе карбонатных отложений на северо-западе России [4]. Однако осталось непонятным, почему в рядом расположенных скважинах, пробуренных на участках протяженностью в несколько километров, существует значительный разброс концентраций Sr от 0.7 до 50 мг/л. На наш взгляд, одна из причин этого связана с тем, что при выполнении исследований анализа и интерпретации проводились для всего набора гидрохимических данных, не разделяя пробы воды с высокими и низкими концентрациями Sr. Такой подход ведет к ослаблению корреляционных связей и размывает выявление четких закономерностей.

Также нужно отметить, что установлены и положительные эффекты, связанные с воздействием низких концентраций Sr на человека [5]. Поэтому мы выделили два кластера подземных вод: 1) с концентрацией Sr ниже 7 мг/л и 2) с концентрацией Sr выше 7 мг/л и поставили цель разобраться в специфических особенностях формирования высоких и низких концентраций Sr в этих двух кластерах, анализируя гидрохимические и изотопные данные, а также результаты термодинамического анализа и датирования подземных вод для каждого кластера по отдельности.

Исследования были выполнены на 17 пробах пресных подземных вод, отобранных из водоносного горизонта карбонатных отложений верхнего подъяруса казанского яруса верхней перми (P_2kz_1). Участок находится на расстоянии 30–40 км от морского побережья, на берегах реки Мезень, на абсолютных отметках 6–28 м. Глубина скважин 40–60 м.

Общая минерализация (M) подземных вод составила 410–979 мг/л, pH 7.06–8.03, Eh от –121 до +155, $\delta^{13}C$ от –8.6 до –15.8‰, ^{14}C 29.53–74.47 pmc, концентрация U 0.027–1.88 мкг/л, отношение изотопов U $^{234}U/^{238}U$ 1.12–3.94, время нахождения в водоносном горизонте (калиброванный радиоуглеродный возраст по моделям Pearson и Mook) от “современного” (12 проб) до 4370 лет, концентрация Sr 0.76–40 мг/л. В восьми скважинах концентрации Sr оказались ниже 7 мг/л, в девяти – выше 7 мг/л (причем в двух скважинах с “современным” возрастом подземных вод). Методика изотопно-химических определений изложена в [6, 7].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Высокие концентрации стронция. Было установлено наличие высоких концентраций Sr

(7–40 мг/л) во всем интервале значений TDS подземных вод. Они повышались с увеличением M от 410 до 979 мг/л при одновременном снижении pH от 8.03 до 7.06. Крайнов и соавт. [1] также пришли к выводу, что содержание Sr в пресных водах уменьшается с увеличением их щелочности. Однако корреляция между высокими концентрациями Sr и M ($R^2 = 0.82$) оказалась значительно выше, чем корреляция высоких концентраций Sr и pH ($R^2 = 0.44$). Возможно, это отражает малое количество Sr, перешедшего в воду из карбонатных пород, растворение которых способствует буферизации pH до нейтральных значений [3].

На этом основании была ожидаемой повышенной корреляция снижения недосыщенности воды по отношению к гипсу и особенно целестину в сторону увеличения TDS ($R^2 = 0.64$ и 0.73 соответственно) по сравнению с корреляцией в сторону уменьшения pH ($R^2 = 0.49$ и 0.45 соответственно). Логична и повышенная корреляция между увеличением содержания Sr в воде и снижением недосыщенности воды по отношению к целестину в отличие от гипса ($R^2 = 0.74$ и 0.48 соответственно). Связь между значениями Sr и индексами насыщения (SI) для кальцита и доломита не столь очевидна ($R^2 = 0.35$ и 0.18 соответственно), хотя в сторону уменьшения pH пересыщение воды по отношению к кальциту и доломиту уменьшалось от 0.4 и 1 до –0.2 и –0.6 ($R^2 = 0.93$ и 0.88 соответственно). Концентрации радиоуглерода (pmc) также показали снижение недосыщенности воды по целестину и увеличение ее пересыщения по стронцианиту с увеличением времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте ($R^2 = 0.34$ и 0.65 соответственно).

Высокие концентрации Sr также коррелировали с основными ионами, кроме Ca^{2+} ($R^2 = 0.16$). Особенно выделялись Mg^{2+} и HCO_3^- ($R^2 = 0.7$). Отмечена тенденция к увеличению миллиграмм-эквивалентных концентраций Mg^{2+} с увеличением M ($R^2 = 0.52$) и практически отсутствием корреляции между Ca^{2+} и M ($R^2 = 0.23$). Мы также обнаружили: 1) снижение концентрации Ca^{2+} в течение времени пребывания подземных вод в водоносном горизонте с одновременным увеличением концентраций Sr и Mg^{2+} и 2) линейное увеличение молярных отношений $Mg^{2+} : Ca^{2+}$ и экспоненциальное увеличение молярных отношений Sr : Ca^{2+} .

На основании этих результатов можно сделать вывод, что влияние увеличения концентрации Mg^{2+} на увеличение концентрации Sr, по-видимому, опосредовано и отражает снижение концентрации Ca^{2+} (рис. 1), которое, возможно, в какой-то мере компенсируется увеличением концентрации Sr. Многие исследователи связывают

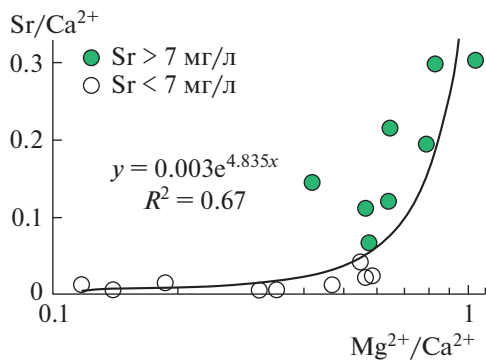


Рис. 1. График зависимости Sr: Ca²⁺ от Mg²⁺: Ca²⁺, показывающий экспоненциальное увеличение концентрации Sr одновременно с увеличением концентрации Mg²⁺ и снижением концентрации Ca²⁺ в подземных водах вследствие процесса дедоломитизации.

этот процесс с дедоломитизацией карбонатных пород [3, 8, 9].

Корреляция высоких концентраций Sr с HCO₃⁻ также значима (R² = 0.69) в связи с тем, что HCO₃⁻ является основным компонентом пресных вод, определяющим их М до 0.7 г/л (R² = 0.99). Однако в более минерализованных водах его “вытесняют” SO₄²⁻ и Cl⁻ [10]. Кроме того, концентрация Ca²⁺ увеличивается пропорционально концентрации HCO₃⁻ также примерно до значений М около 0.7 г/л, затем его “вытесняет” Na⁺ [5]. Поэтому с учетом установленной зависимости между увеличением концентраций Sr, Cl⁻ и Na⁺ с М и тенденцией к увеличению концентраций Sr с увеличением содержания Na⁺ и Cl⁻ (R² = 0.46 и 0.38 соответственно), на первый взгляд более уместно говорить о заметном эффекте подъема солоноватых вод, содержащих Sr, из более глубоких частей водоносного горизонта. Солоноватые воды водоносного комплекса карбонатных отложений нижнего подъяруса казанского яруса верхней перми имеют среднюю минерализацию 3.1 г/л и

Na–Ca–Mg–HCO₃–SO₄-состав. Воды слабощелочные (рН 7.3), среднее содержание стронция 9 мг/л [11]. Нетрудно подсчитать, что для достижения М смеси 0.7–0.98 г/л необходимо смешивание 1 части солоноватой (3.1 г/л) воды с 4–8 частями пресной воды (0.41 г/л). Однако для достижения концентрации Sr в смеси 7 мг/л его концентрация в воде с М 0.41 г/л уже должна быть 6.5–6.75 мг/л. То есть влияние апвеллинга солоноватой воды значимо в плане повышения М смеси и незначительно в отношении влияния на увеличение концентраций Sr.

Тенденция роста концентраций Sr с увеличением SO₄²⁻ (R² = 0.5) и значительное увеличение концентраций SO₄²⁻ с увеличением М свидетельствуют о формировании высоких концентраций Sr в подземных водах в основном за счет растворения гипса и целестина. Наблюдаемое преобладание подземных вод с высоким содержанием Sr в восстановительных условиях, подтвержденное распределением изотопов урана (рис. 2), связано с затрудненным водообменом и относительно слабым промыванием водовмещающих пород, в результате чего здесь сохраняются включения целестина.

Закономерность этой тенденции подтверждается и преобладанием высоких концентраций Sr в скважинах, расположенных на низких отметках рельефа, особенно – в приречных низинах (рис. 3).

2.2. Низкие концентрации стронция. В пробах воды с низкими концентрациями Sr (<7 мг/л) М увеличивалась от 469 до 780 мг/л при снижении рН от 7.9 до 7.45, т.е. в более узких интервалах значений по сравнению с пробами воды с высокими концентрациями Sr. Кроме того, низкие концентрации Sr не коррелировали с рН или М (R² = 0.09 в обоих случаях). Их неизменность имела место в среднем на уровне 2.6 мг/л. Воды с низким содержанием Sr характеризовались повышенной насыщенностью по целестину с SI от –3.9 до –2.9 и гипсу с SI от –2.9 до –1.8, причем Sr не коррелировал со значениями SI для целестина и гипса. По

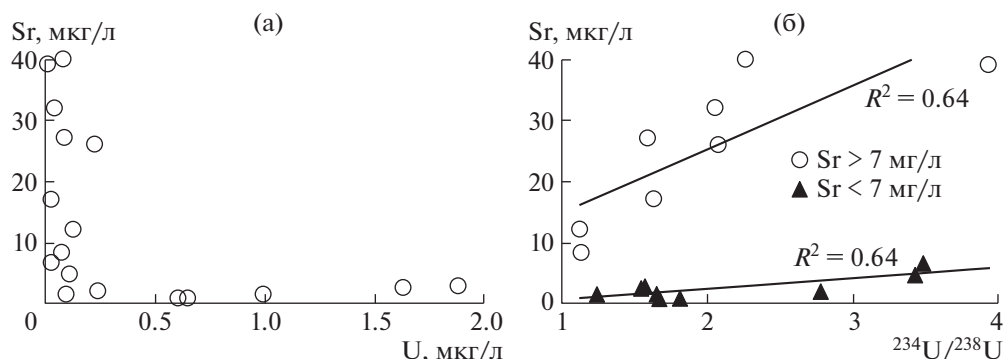


Рис. 2. Диаграммы зависимости Sr от U (а) и ²³⁴U/²³⁸U (б) в пресных подземных водах изучаемой территории.

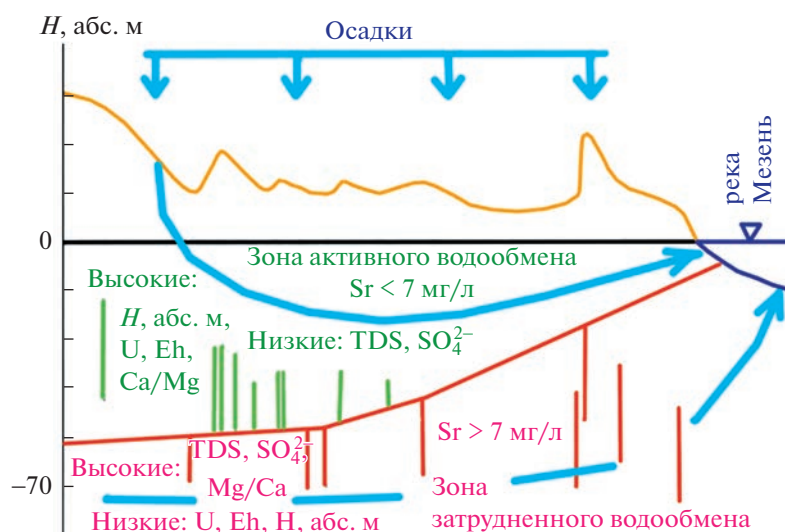


Рис. 3. Концептуальная модель формирования высоких и низких концентраций Sr в пресных подземных водах на Северо-Западе России вблизи морского побережья.

кальциту, доломиту и стронцианиту вода была пересыщенной; по мере уменьшения ее пересыщения содержание Sr в воде также уменьшалось.

Низкие концентрации Sr также не коррелировали с компонентами ионного состава подземных вод. Концентрации большинства ионов в подземных водах с низким содержанием Sr были заметно ниже, чем в подземных водах с высоким содержанием Sr. Исключение составляли HCO_3^- и Ca^{2+} . Концентрации SO_4^{2-} были особенно низкими, а корреляция между Sr и SO_4^{2-} отсутствовала ($R^2 = -0.1$), что свидетельствует о формировании концентраций Sr в этих водах за счет относительно редких включений гипса и целестина. Концентрации Cl^- и Na^+ также были понижены, что свидетельствует о меньшем влиянии подтока соленоватой воды из более глубоких частей водоносного горизонта. Однако расчеты смешивания, аналогичные приведенным выше, показали, что смесь с $M = 0.76$ г/л может быть получена путем смешивания одной части соленоватой (3.1 г/л) воды с восемью частями пресной воды (0.47 г/л). Для достижения концентрации Sr в смеси 2.6 мг/л его концентрация в воде с $M = 0.47$ должна быть 1.8 г/л; поэтому апвеллинговое влияние соленоватых вод на повышение концентрации Sr существенно (44%). Процессы дедоломитизации практически не повлияли на увеличение содержания Sr (рис. 1). Наблюдаемое преобладание подземных вод с низким содержанием Sr в окислительных условиях, подтверждаемое распределением изотопов урана (рис. 2), связано с активным водообменом и промыванием водовмещающих пород, в результате чего здесь растворяются включения целестина.

Таким образом, основные факторы, влияющие на формирование высоких концентраций Sr в пресных подземных водах, а именно: 1) восстановительные условия в водоносном горизонте, 2) значительное увеличение концентраций SO_4^{2-} при повышении M, свидетельствующее о прогрессирующем растворении гипса и целестина, 3) дедоломитизация с относительным уменьшением концентрации Ca^{2+} в воде, частично компенсируемое повышением концентрации Sr — отсутствуют в подземных водах с низким содержанием Sr.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом высокая корреляция Sr и M наряду с корреляцией Sr и M со значениями индексов насыщения для целестина и гипса могут быть связаны с формированием высоких концентраций Sr в воде карбонатных пород при относительно высоких и равномерно распределенных концентрациях гипса и целестина, доступных для растворения и выщелачивания. Также на высокие концентрации Sr влияют процессы дедоломитизации и восстановительные условия в водоносных горизонтах.

Отсутствие корреляции Sr и M наряду с отсутствием корреляции Sr и M со значениями индексов насыщения для целестина и гипса можно связывать с формированием низких концентраций Sr в воде осадочных отложений с относительно низкими и дискретно распределенными концентрациями доступного для растворения и выщелачивания гипса и особенно целестина, и возможно — сорбированного и ионнообменного Sr. Существенное влияние на рост концентраций Sr имеет апвеллинг соленоватых вод.

Таким образом, основные показатели, от которых зависит концентрирование Sr в подземных водах, контрастно различаются в двух выбранных нами кластерах, что можно использовать при выборе мест сооружения водозаборных скважин с целью организации питьевого водоснабжения. Благоприятными, в частности, будут участки развития пресных подземных вод Са–НСО₃-состава, с пониженными значениями М и повышенными значениями Eh.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-10004, <https://rscf.ru/project/23-27-10004/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Фундаментальные, прикладные и экологические аспекты. М: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
2. Всеволожский В.А. Основы гидрогеологии. М: Изд-во МГУ, 2007. 448 с.
3. Musgrove M. The occurrence and distribution of strontium in U.S. groundwater // *Applied Geochemistry*. 2021. V. 126. № article 104867.
4. Малов А.И. Подземные воды Юго-Восточного Беломорья: формирование, роль в геологических процессах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 234 с.
5. Höllriegel V. Other Environmental Health Issues: Strontium in the Environment and Possible Human Health Effects. In: Jerome Nriagu (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*. Elsevier, 2019. P. 797–802.
6. Malov A.I. Evolution of the groundwater chemistry in the coastal aquifers of the south-eastern White Sea area (NW Russia) using ¹⁴C and ²³⁴U-²³⁸U dating // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 616–617. P. 1208–1223.
7. Malov A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. Model of the Lomonosov diamond deposit as a water–rock system: Migration Species, Groundwater Saturation with Rock-Forming and Ore Minerals, and Ecological Assessment of Water Quality // *Geochemistry International*. 2017. V. 55. P. 1118–1130.
8. Plummer L.N. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer // *Water Resources Research*. 1977. V. 13. P. 801–812.
9. Back W., Hanshaw B.B., Plummer L.N., Rahn P.H., Rightmire C.T., Rubin M. Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ¹⁴C dating in a regional carbonate aquifer // *Geological Society of America Bulletin*. 1983. V. 94. P. 1415–1429.
10. Limantseva O.A., Ryzhenko B.N. Model for Sr accumulation in the Carboniferous deposits of the Moscow artesian basin // *Geochemistry International*. 2008. V. 46. P. 935–944.
11. Иванова Н.И. Закономерности распределения стронция в подземных водах и вмещающих породах водоносного горизонта юго-восточной части Северодвинского артезианского бассейна // *Вестник МГУ. Геология*. 2014. Т. 69. № 4. С. 258–266.

FEATURES OF THE FORMATION OF HIGH STRONTIUM CONCENTRATIONS IN DRINKING GROUNDWATER NEAR THE SEA COAST

A. I. Malov^{a, #}

^aN. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russian Federation

[#]E-mail: malovai@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS V.I. Osipov May 17, 2023

Estimates of strontium concentration factors in groundwater have been carried out in various regions of the world, however, as a rule, analyzes and interpretations were carried out for the entire set of hydrochemical data, without separating water samples with high and low strontium content. Therefore, correlations were often approximate. This study summarizes a new approach to the use of non-traditional tracers, including carbon and uranium isotopes, to study areas that are promising for drinking water supply. Water samples were divided into two clusters according to the content of strontium: 1) more than 7 mg/l, 2) less than 7 mg/l, and the goal was to understand the features of the formation of Sr concentrations for each cluster separately. It was found that in the samples of the first cluster there is a high correlation of Sr and total mineralization, along with a correlation of Sr with SO₄²⁻, which may be due to high concentrations of Sr in carbonates with a high content of gypsum and celestite. The dedolomitization processes and the presence of reducing conditions in aquifers also have an effect. An increase in Sr concentrations due to upwelling of brackish water is not confirmed. In samples from the second cluster, low concentrations of Sr are associated with oxidative conditions in aquifers. No correlation was found between Sr and total mineralization due to low and discrete concentrations of gypsum and celestite in carbonates. There was no effect of dedolomitization. The upwelling of brackish water, on the contrary, can have a significant effect on the increase in Sr concentrations.

Keywords: groundwater, strontium, hydrochemistry, carbon isotopes, dating