

**ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
И СОДЕРЖАНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ
В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ ПСЕКУПСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ЗА ПЕРИОД 1928–2011 ГОДОВ**

Мишурина Виталика Михайловна, студентка

Кубанский Государственный университет
350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: vitalika.mishurina@yandex.ru

Объектом исследований является водоносный горизонт верхней чередующейся толщи свиты горячего ключа Псекупского месторождения минеральных вод. Разработка этого горизонта ведётся эксплуатационными скважинами № 58 и № 21/2 и сетью наблюдательных скважин №20, № 20/2, № 58/2, № 58/3. Целью работы является мониторинг изменения основного химического состава и содержания «специфических» микрокомпонентов в минеральных водах скважин № 58 и № 21/2 Псекупского месторождения. В процессе работы осуществлялось изучение изменения химического состава и «специфических» компонентов в минеральной воде скважин № 58, 20, 20/2, 58/2, 58/3, 21/2 верхней чередующейся толщи свиты горячего ключа. А также проводился анализ закономерностей распределения и накопления кремниевой и борной кислоты по геохимическим особенностям и условиям залегания за период 1928–2011 гг. Изучение закономерностей распространения борных вод, изменения их состава и содержания бора в пределах структурных зон показывает, что их ионный и газовый состав, а также концентрации бора подчиняются гидрохимической и гидродинамической зональности. В результате исследования была графически прослежена связь между содержанием борной и кремниевой кислотами. Изучена закономерность распространения борных вод, изменения их состава и содержания бора в пределах структурных зон.

Ключевые слова: специфические компоненты, бор, бальнеологические свойства, кремниевая кислота, закрытость гидрогеологической структуры, химический состав

**ASSESSMENT OF CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITION
AND CONTENT OF SPECIFIC MICRO IN MINERAL WATER PSEKUPS
DEPOSIT FOR THE PERIOD 1928–2011 YEARS**

Mishurina Vitalika M.

Student

Kuban State University

149 Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation

E-mail: vitalika.mishurina@yandex.ru

The object of research is the upper aquifer alternating strata suite goryachy klyuch Psekups deposit of mineral water, under development production wells № 58 and № 21/2 and a network of monitoring wells № 20, № 20/2, № 58/2, № 58/3. The aim is to monitor changes in the basic composition and the content of "specific" micro components in mineral water wells № 58 and № 21/2 Psekups deposit. In operation, carried out the study of chemical composition, and "specific" components in mineral water wells № 58, 20, 20/2, 58/2, 58/3, 21/2 alternating upper strata suite goryachy klyuch, and analyzed the distribution patterns of and accumulation of silica and boric acid on geochemical characteristics and mode of occurrence for the period 1928–2011 years. The study of patterns of distribution of boron treatment, changes in composition and content of boron within the structural zones shows that

their ion and gas content, and the concentration of boron are subject to a hydrochemical and hydrodynamic zoning. The study was graphically traced the relationship between the content of boric and silicic acids, studied the patterns of distribution of boron treatment, changes in composition and content of boron within structural zones.

Keywords: specific components, boron, spa properties, silicic acid, closure of the hydrogeological structure, chemical composition

Псекупское месторождение по своим особенностям является уникальным представителем месторождений сульфидных вод, сформированных в терригенных отложениях палеогена. Среди заключённых в его недрах минеральных богатств особую роль играют минеральные лечебные воды. В связи с возросшим спросом на минеральные лечебные воды проблема изучения изменения их химического состава и мониторинга в пределах месторождения в настоящее время не теряет *актуальности*. Исследования в области закономерностей распределения и формирования минеральных вод Псекупского месторождения имеют важное практическое значение в связи с перспективами их использования для бальнеологических целей.

Специфические компоненты – это вещества, присутствующие в минеральных водах, в большинстве случаев в небольших количествах, не определяющих основного химического состава вод. Однако они имеют огромное значение для лечебной оценки минеральных вод, а часто и для оценки их генезиса. Многие минеральные воды характеризуются повышенным содержанием различных микроэлементов. Некоторым из них принадлежит существенная, а в ряде случаев ведущая роль в механизме лечебного действия этих вод. К микроэлементам, биологическое действие которых установлено с достаточной определенностью относятся *бор*, *кремниевая кислота*, *сероводород*, а также *органические вещества*.

Поскольку изучению миграции и накоплению микрокомпонентов в подземных водах Псекупского месторождения посвящено сравнительно мало работ, в данной работе экспериментального характера сделана попытка выяснить условия накопления и миграции некоторых микрокомпонентов в подземных водах определенного состава путем сопоставления показателей распределения этих микрокомпонентов в подземной воде.

По своим свойствам *бор* не имеет аналогов среди других элементов и ни с одним из них не входит в изоморфные связи. Как в физическом, так и в химическом отношении бор проявляет свойства, присущие неметаллам. В соединениях с кислородом и фтором выступает как типичный кислотообразующий элемент. Бор, как и кремний, относится к литофильным элементам, не способным к самостоятельному существованию в природе. Известное сходство в поведении кислородных соединений бора и кремния проявляется в их склонности в присутствии воды давать ортокислоты, представляющие собой молекулярный тип соединений [1–3]. Одним из важнейших соединений бора в воде является ортоборная кислота (H_3BO_3), которая в геохимии бора играет важную роль как форма его миграции. Она является конечным продуктом разложения многих соединений бора и, с другой стороны, исходной формой для образования различных боратов.

Слабопроницаемая верхняя чередующаяся толща ($P_1^2 gk_3$) свиты горячего ключа Псекупского месторождения вскрыта и опробована почти всеми пробуренными на месторождении скважинами.

Данные опытно-фильтрационных работ свидетельствуют о низкой водообильности этой толщи. Удельные дебиты скважин при нестационарном режиме фильтрации не превышали 0,01–0,5 дм³/с, водопроницаемость составляет 3–5 м²/сут. В целом проницаемость верхней чередующейся толщи закономерно увеличивается сверху вниз по разрезу. Положение статических уровней в большинстве случаев ниже поверхности земли. Особое внимание в связи с уникальными *бальнеологическими свойствами* привлекли скважины № 58 и № 21/2, каптирующие верхнюю чередующуюся толщу.

Анализ данных по химическому составу воды скважины № 58 с 1928 г. по 2011 г. Говорит о весьма незначительном изменении общей минерализации в сторону ее увеличения – с 4,85 до 5,23 г/л [9]. Содержание натрия и калия, хлорида и гидрокарбонатов дает небольшое колебание в ту или иную сторону, оставаясь без больших изменений. В содержании сульфата не наблюдается почти никаких изменений. Содержание сероводорода в воде на протяжении 84 лет колеблется в пределах от 1 до 4,5 мг/л. Температура воды в скважине остаётся почти неизменной (рис. 1).

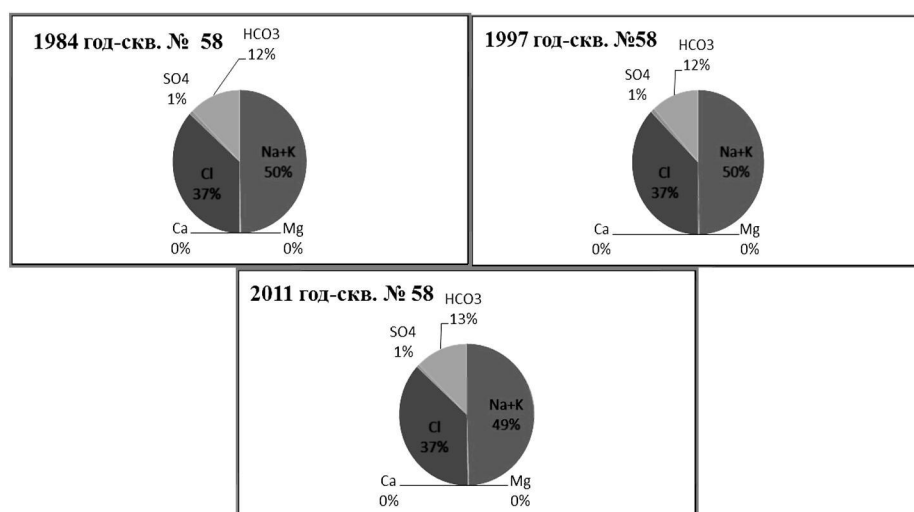


Рис. 1. Диаграммы изменения химического состава воды в скважине № 58 с 1984 по 2011 гг.

Основываясь на данных заключений о химическом составе воды скважины № 58 и согласно «Основным критериям оценки химического состава вод» (В.В. Иванов, 1982), начиная с 1961 г., вода характеризовалась как *маломинерализованная слабощелочная холодная минеральная вода гидрокарбонатно-хлоридного натриевого состава*.

Следует отметить то, что в период с 1961 по 1990 гг. присутствие специфических бальнеоактивных компонентов в данной воде не было установлено. Поэтому эта вода относилась к питьевым лечебно-столовым водам «без специфических» компонентов и свойств. Начиная с 1991 г., в соответствии с анализом и квалификационной оценкой химического состава воды ФГУ «Пятигорский ГНИИК ФМБА РОССИИ», химический состав воды в скважине характеризуется как *среднеминерализованная, борная минеральная вода гидро-*

карбонатно-хлоридного натриевого состава, слабощелочной реакции среды. По температурному режиму относится к группе тёплых источников. Содержание биологически активного компонента – борной кислоты (в пересчете на H_3BO_3) – колеблется в основном диапазоне 33–41 мг/л (критерий – 35 мг/л).

Увеличение содержания бора связано, во-первых, со снижением водоотбора, во-вторых, со снижением уровня реки Псекупс и, в-третьих, – с уменьшением годового количества осадков в последние пять лет по сравнению с многолетними данными. На рисунке 2 чётко прослеживается связь между содержанием борной и кремниевой кислотами. При увеличении содержания борной кислоты уменьшается содержание кремниевой и наоборот. При уменьшении водоотбора концентрация бора увеличивается, а кремниевой кислоты уменьшается. На графике отмечено незначительное трендовое увеличение минерализации с 1993 г. при значительном сокращении объёмов добычи (рис. 2).

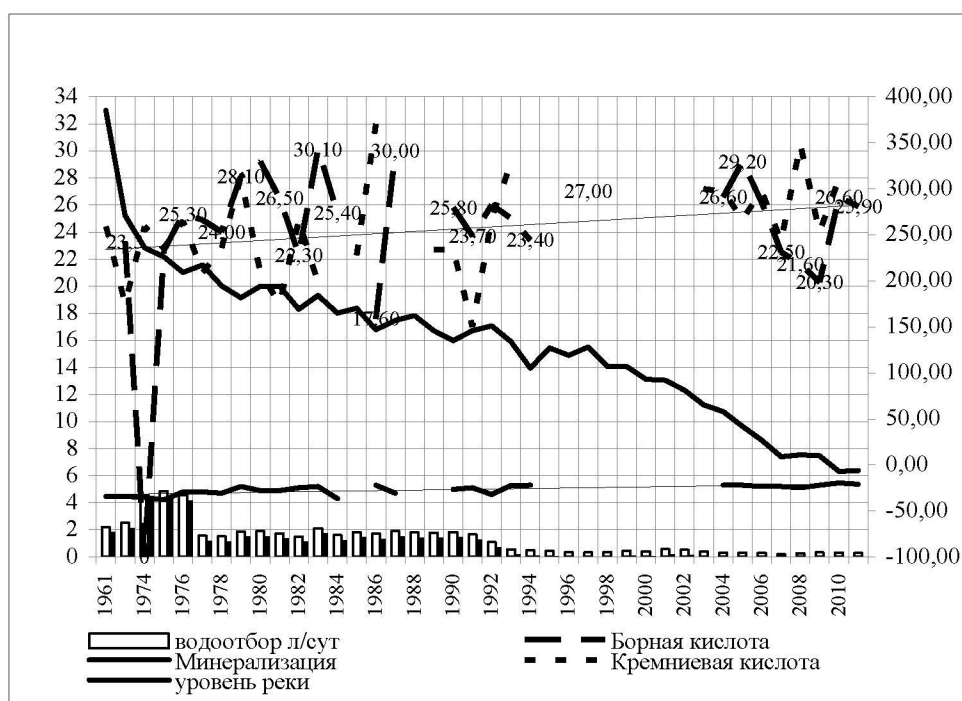


Рис. 2. Графики изменения содержания борной и кремниевой кислоты в зависимости от водоотбора и гидрометеорологических факторов с 1961 по 2011 гг. по скважине № 58

Непрерывным условием для накопления и сохранения бора в водах является продолжительность седиментационного периода, закрытость гидрогеологической структуры, обуславливающей застойный режим. Для формирования и сохранения борных вод важными являются определенные этапы палео-гидрогеологического развития территорий. В результате этих этапов образовались региональные водоупоры (толщи глин, гипсо-ангидритов), создающие условия гидрогеологической закрытости структуры [6].

Распределение бора в подземных водах отдельных структур и горизонтов зависит от степени проницаемости и скорости движения вод. Верхняя чере-

дующаяся толща представлена чередованием отложений алевролитов, аргиллитов и песчаников. Причем доля глинистых отложений составляет до 5 %. Мощность толщи достигает 250–300 м.

Повышенное содержание бора в водоносном горизонте слабопроницаемой верхней чередующейся толщи в скважинах, вскрывающих горизонт в интервалах от первых десятков до 100–150 м, подтверждает факт высокой бороносности глин в осадочных породах. Эти породы сформировались в осадочных толщах окраинных частей краевых прогибов, формировавшихся в геосинклинальных условиях. Псекупское месторождение расположено на южном борту Западно-Кубанского прогиба, наложенного на структуры Абино-Гунайского синклинория. Наличие бороносных вод вблизи русла реки Псекупс подтверждает гипотезу А. М. Овчинникова (1967 г.) о том, что многие крупные разломы являются местами скопления микроэлементов, поступающих с подземными водами с больших водоносных систем (рис. 3).

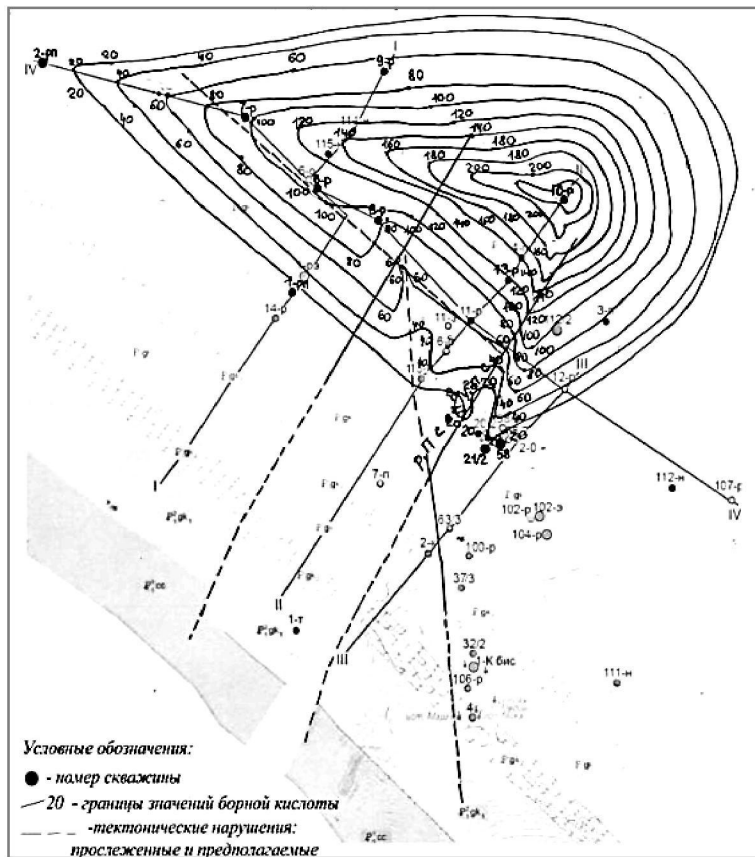


Рис. 3. Схема распространения содержания борной кислоты в минеральных водах горизонта верхней чередующейся толщи свиты горячего ключа, 1982 г.

Снижение водоотбора по горизонту и ухудшение гидрометеорологических условий привели к образованию зоны с малопромываемым с застойным режимом.

В 1961–1971 гг., когда все скважины работали на полном самоизливе, суммарный водоотбор по горизонту не превышал 7000 м³/год. В последующие годы с уменьшением водопотребителей и переводом работы скважин на крановый режим, годовой водоотбор по горизонту уменьшился до 136,57 м³ (2011 г.).

В скважине № 21/2 за период с 1928 по 2012 г. произошло некоторое увеличение минерализации воды. Оно происходило за счет возрастания количества натрия и хлоридов. Количество гидрокарбонатов остается почти неизменным. В содержании сульфата наблюдается увеличение в 1945 г. А также в 1997 г. в остальные же годы количество SO₄ остается практически неизменным. Это связано с уменьшением водоотбора из скважины и говорит о наличии в каптированном интервале слоя. Слой содержит менее минерализованную воду, обладающую несколько большим напором по сравнению со смежными каптированными водоносными слоями. Количество сероводорода за весь период эксплуатации находится в зависимости от дебита (рис. 4).

В скважине 21/2 присутствие борной кислоты обнаружено на протяжении всего периода эксплуатации. Химический состав воды характеризуется как среднеминерализованная, слабосульфидная, борная минеральная вода гидрокарбонатно-хлоридного натриевого состава и слабощелочной реакции среды [12]. По температурному признаку относится к группе теплых источников (рис. 5). Содержание биологически активных компонентов – борной кислоты (в пересчете на H₃BO₃) – достигает 96–111,6 мг/л (критерий – 35 мг/л).

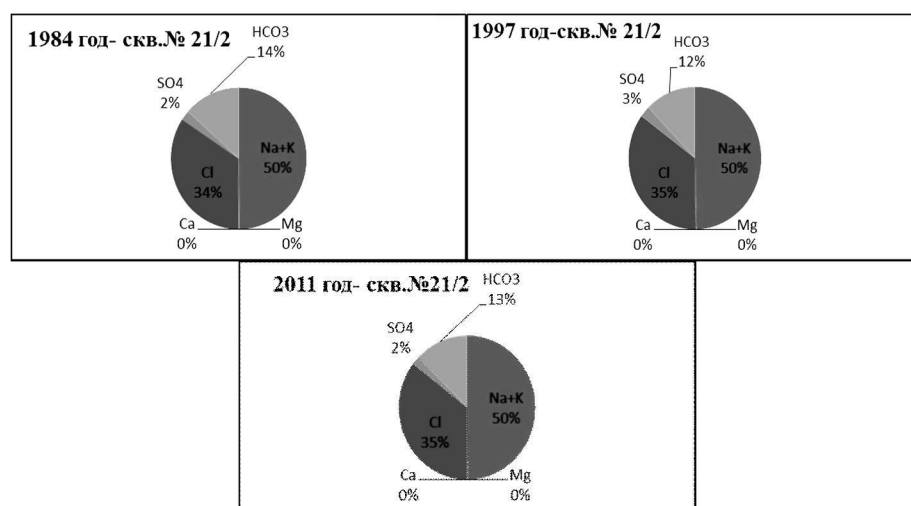


Рис. 4. Диаграммы изменения химического состава воды в скважине № 21/2 с 1984 по 2011 г.

Фактический материал подтверждает, что высокие концентрации бора в водах Псекупского месторождения приурочены к зонам замедленного водообмена, характеризующимися достаточно стабильным давлением, температурами. В этих зонах создаются условия не только для образования, но и сохранения борных вод. А так как верхняя чередующаяся толща представлена чередованием отложений алевролитов, аргиллитов и песчаников. При этом доля глинистых отложений составляет до 85 %, то повышенное содержание бора подтверждает факт высокой бороносности глин в осадочных породах [13].

Изучение закономерностей распространения борных вод, изменения их состава и содержаний бора в пределах структурных зон показывает, что их ионный и газовый состав, а также концентрации бора подчиняются гидрохимической и гидродинамической зональности. Связь между содержанием борной и кремниевой кислотами была прослежена графически. При увеличении содержания борной кислоты уменьшается содержание кремниевой, и наоборот. При уменьшении водоотбора концентрация бора увеличивается, а кремниевой кислоты уменьшается.

Ионный состав воды скважин № 58 и № 21/2 характеризуется стабильным постоянством. Однако наблюдается существенное увеличение количества борной кислоты как «специфического» компонента. В результате этого химический состав воды в скважине № 58 с 1990 г. характеризуется как *средне-неминерализованная, борная минеральная вода гидрокарбонатно-хлоридного натриевого состава, слабощелочной реакции среды*.

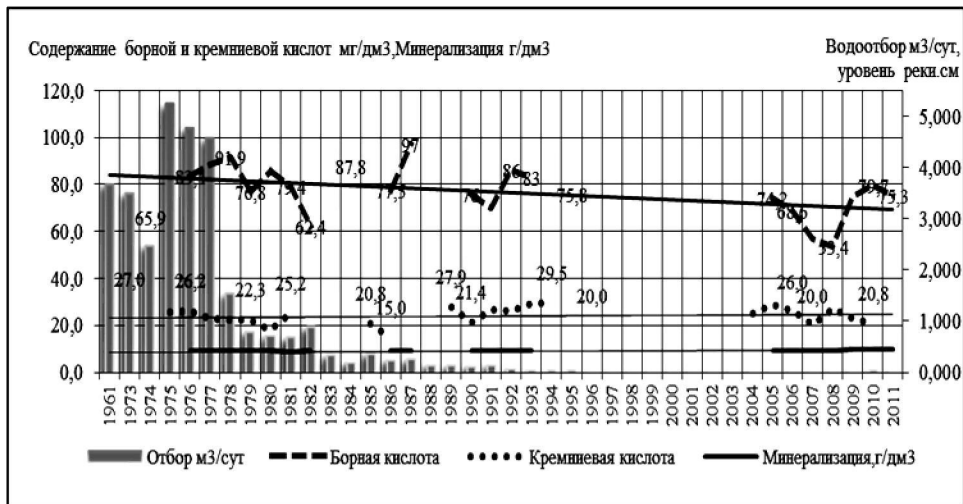


Рис. 5. Графики изменения содержания борной и кремниевой кислоты в зависимости от водоотбора и гидрометеорологических факторов с 1961 по 2011 г. по скважине № 21/2

Увеличение содержания *бора* связано, во-первых, со снижением водоотбора, во-вторых, со снижением уровня реки Псекупс и, в-третьих, – с уменьшением годового количества осадков в последние пять лет по сравнению с многолетними данными. Данные по режиму эксплуатации и гидрохимические профили, построенные во временном интервале, скважин № 58 и 21/2 свидетельствуют о стабильности их гидродинамического и гидрохимического режима (рис. 6).

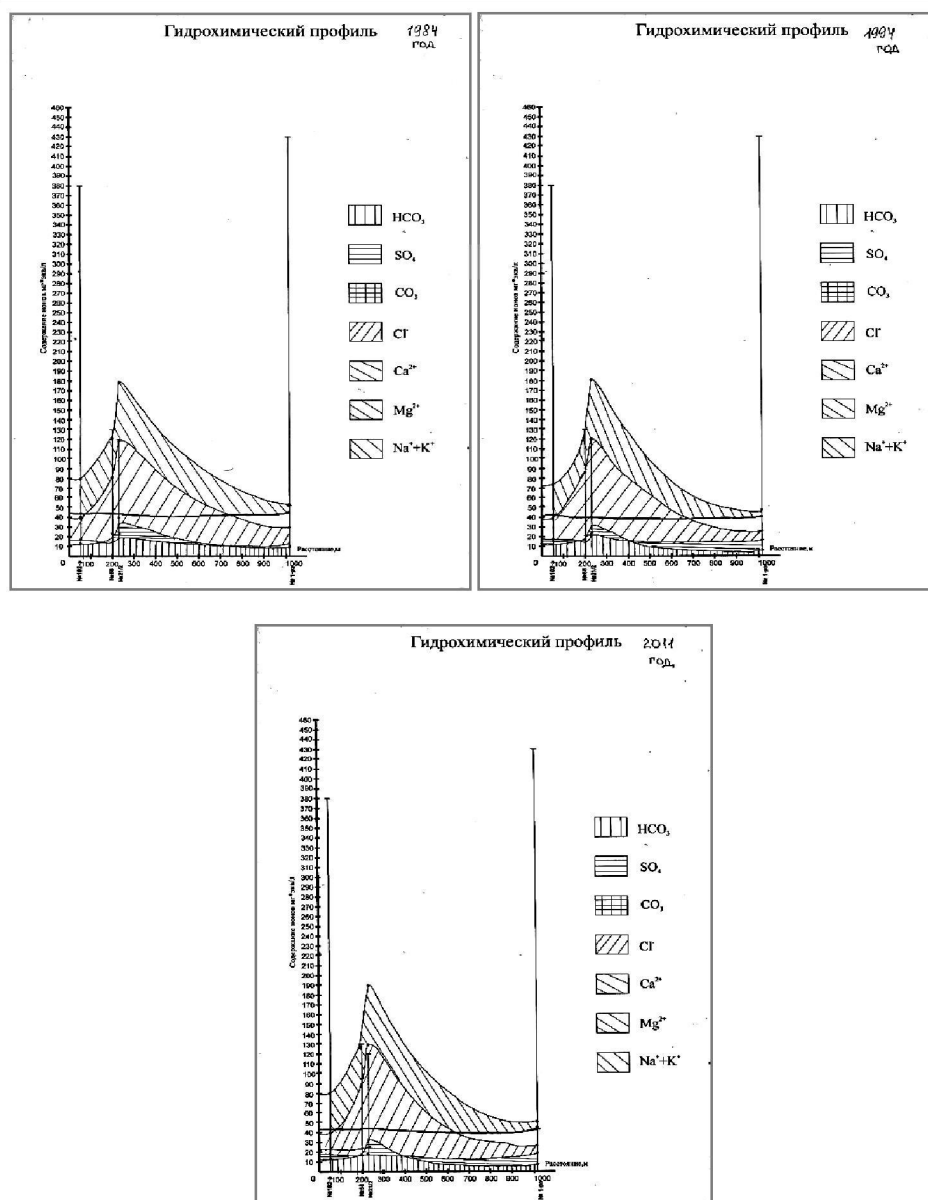


Рис. 6. Гидрохимические профили по скважинам, которыми вскрыта и опробована верхняя чередующаяся толща свиты горячего ключа, 1984–2011 гг.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-05-00857-а), Министерства образования и науки РФ, соглашения № 14.В37.21.0582, № 14.В37.21.1258.

Список литературы

1. Боголюбов В. М. Проблемы изучения борных минеральных вод / В. М. Боголюбов // Т. 39. Труды института. – Москва, 1979.
2. Борисов А. И. Материалы к обоснованию допустимого уровня содержания бора в питьевой воде / А. И. Борисов // Гигиена и санитария. – № 1. – 1976. – С. 3–8.
3. Валяшко М. Г. Геохимия бора / М. Г. Валяшко // Бор, его соединения и свойства. – Киев : Академия наук УССР, 1960. – С. 7–24.

4. Валишко М. Г. О связи форм выделения боратов из растворов с величиной pH / М. Г. Валишко, Г. К. Года // Неорганическая химия. – 1960. – Т. 5, № 6. – С. 1316–1327.
5. Врублевский М. И. О содержании бора в некоторых минеральных источниках Кавказа / М. И. Врублевский // Научный бюллетень Ленинского университета. – 1948. – № 20.
6. Горбов А. Ф. Геохимия бора / А. Ф. Горбов. – Москва : Недра, 1976. – 207 с.
7. Котов В. С. Минеральные воды Краснодарского края / В. С. Котов // Фонды ПГО «Краснодар термнефть». – 1953.
8. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах / С. Р. Крайнов. – Москва : Недра, 1980. – 214 с.
9. Машукова Л. И. Отчеты о ведении объектного мониторинга минеральных вод и лечебных грязей на месторождениях, разрабатываемых ООО «Краснодарской ГГРЭС» / Л. И. Машукова, С. Х. Бжассо / Псекупское месторождение минеральных вод, Горячеключевской участок. – ГГРЭС, 1968–2010.
10. Перельман А. И. Геохимия : учебник / А. И. Перельман. – Москва : Высшая школа, 1989. – 528 с.
11. Петрова Н. Г. Формы миграции бора в минеральных водах Кавказа / Н. Г. Петрова, С. Л. Шварцев, К. П. Сафронова, С. А. Юшков // Труды Центрального научно-исследовательского Института курортологии и физиотерапии. – Москва, 1981. – С. 31–51.
12. Рахманин Ю. А. К вопросу о допустимом уровне содержания бора в питьевых водах / Ю. А. Рахманин, Т. А. Николаева, В. П. Плугин // Материалы III съезда гигиены и санитарии врачей. – Тбилиси, 1969.
13. Тагеева Н. В. Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями / Н. В. Тагеева, С. Г. Цейтлин // Доклады Академии наук СССР. – 1942. – № 4–5.
14. Хардер Г. Геохимия бора / Г. Хардер. – Москва : Недра, 1965. – 136 с.
15. Швец В. М. Роль органических веществ подземных вод в миграции и концентрации йода, брома и бора / В. М. Швец // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института гидрогеологии и инженерной геологии. – 1970. – Вып. 33. – С. 13–95.

References

1. Bogolyubov V. M. Problemy izucheniya bornykh mineralnykh vod [Problems of studying the boron mineral waters]. *T. 39. Trudy instituta* [Vol. 39. Proceedings of the Institute], Moscow, 1979.
2. Borisov A. I. Materialy k obosnovaniyu dopustimogo urovnya soderzhaniya bora v pitevoy vode [Materials to substantiate of the permissible level of boron in drinking water]. *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and Sanitation], 1976, no. 1, pp. 3–8.
3. Valyashko M. G. Geokhimiya bora [Geochemistry of boron]. *Bor, ego soedineniya i svoystva* [Boron and its compounds, and properties] Kiev, Ukrainian SSR Academy of Sciences Publ. House, 1960, pp. 7–24.
4. Valyashko M. G., Gode G. K. O svyazi form vydeleniya boratov iz rastvorov s velichinoy pH [On the relationship between the form of separation of borate solution with the value of pH]. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic Chemistry], 1960, vol. 5, no. 6, pp. 1316–1327.
5. Vrublevskiy M. I. O soderzhanii bora v nekotorykh mineralnykh istochnikakh Kavkaza [The content of boron in some mineral springs of the Caucasus]. *Nauchnyy Byulleten Leninskogo universitetata* [University Science Bulletin Leninsky], 1948, no. 20.
6. Gorbov A. F. *Geokhimiya bora* [Geochemistry boron], Moscow, Nedra Publ., 1976. 207 p.
7. Kotov V. S. Mineralnye vody Krasnodarskogo kraya [Mineral waters of the Krasnodar Region]. *Fondy PGO «Krasnodar termneft»* [Funds PGE "Krasnodar Termneft"], 1953.
8. Kraynov S. R. *Geokhimiya redkikh elementov v podzemnykh vodakh* [Geochemistry of trace elements in groundwater], Moscow, Nedra Publ., 1980. 214 p.
9. Mashukova L. I., Bzhasso S. Kh. Otchety o vedenii obektnogo monitoringa mineralnykh vod i lechebnykh gryazey na mestorozhdeniyakh, razrabatyvaemykh ООО «Krasnodarskoy GGRES» [Reports on the conduct of objective monitoring of mineral water and mud on the fields developed by Ltd. "Krasnodar GGRES"]. *Psekupskoe mestorozhdenie mineralnykh vod. Goryacheklyuchevskoy uchastok* [Psekupsk deposit of mineral waters. Goryacheklyuchevskiy plot], GGRES, 1968–2010.
10. Perelman A. I. *Geokhimiya* [Geochemistry], Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 52 p.
11. Petrova N. G., Shvartsev S. L., Safronova K. P., Yushkov S. A. Formy migratsii bora v mineralnykh vodakh Kavkaza [Forms of migration of boron in mineral waters of Caucasus]. *Trudy Tsentralnogo nauchno-issledovatel'skogo Instituta kurortologii i fizioterapii* [Proceedings of the Central Research Institute of Balneology and Physiotherapy], Moscow, 1981, pp. 31–51.
12. Rakhmanin Ju. A., Nikolaeva T. A. Plugin V. P. *K voprosu o dopustimom urovne soderzhaniya bora v pitevykh vodakh* [The question of an acceptable level of boron in drinking

waters]. *Materialy III sezda gigieny i sanitarii vrachey* [Proceedings of III Congress of Hygiene and Sanitation Doctors], Tbilisi, 1969.

13. Tageeva N. V., Tseytlin S. G. *Ftor i bor v prirodnykh vodakh i ikh svyaz s neftyanymi mestorozhdeniyami* [Fluoride and boron in natural waters and their relation to the oil fields]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Proceedings of USSR Academy of Sciences], 1942, no. 4–5.

14. Kharder G. *Geokhimiya bora* [Geochemistry of boron], Moscow, Nedra Publ., 1965. 136 p.

15. Shvets V. M. *Rol organicheskikh veshchestv podzemnykh vod v migratsii i kontsentratsii yoda, broma i bora* [Bulls and other role of organic substances in the groundwater migration and concentration of iodine, bromine and boron]. *Trudy Vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta gidrogeologii i inzhenernoy geologii* [Proceedings of the All-Union Scientific Research Institute of Hydrogeology and Engineering Geology], 1970, issue 33, pp. 13–95.