

6. Савельева О. Л. Меловые океанские аноксические события: обзор современных представлений // Вестн. КРАУНЦ. Науки о земле. 2010. № 1, вып. № 15. С. 45–55.
7. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
8. Scopelliti G., Bellanca A., Erba E. et al. Cenomanian–Turonian carbonate and organic-carbon isotope records, biostratigraphy and provenance of a key section in NE Sicily, Italy: Palaeoceanographic and palaeogeographic implications // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2008. Vol. 265. P. 59–77.
9. Karakitsios V., Tsikos H., van Breugel Y. et al. First evidence for the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event (OAE 2, «Bonarelli» event) from the Ionian Zone, western continental Greece // Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch). 2007. 96. P. 343–352.
10. Grossman E. L. Oxygen Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. P. 181–206.
11. Jenkyns H. C. Geochemistry of oceanic anoxic events // Geochim. Geophys. Geosyst. 2010. Vol. 11, N 3. Article N Q03004.
12. Jenkyns H. C., Gale A. S., Corfield R. M. Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance // Geol. Mag. 131 (1). 1994. P. 1–34.
13. Kolodny Y., Raab M. Oxygen isotopes in phosphatic fish remains from Israel; paleothermometry of tropical Cretaceous and Tertiary shelf waters // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1988. Vol. 64. P. 59–67.
14. Saltzman M. R., Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N. Y., Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. P. 207–232.
15. Jarvis I., Gale A. S., Jenkyns H. C. et al. Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new  $\delta^{13}\text{C}$  carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma) // Geological Magazine. 2006. 143(5). P. 561–608.
16. Stoll H. M., Schrag D. P. High-resolution stable isotope records from the Upper Cretaceous rocks of Italy and Spain: Glacial episodes in a greenhouse planet? // GSA Bull. Feb. 2000. Vol. 112, N 2. P. 308–319.

УДК 550.84.02:550.424.6(476)

## **ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОД ЗОНЫ АЭРАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД ПОДЛЯССКО-БРЕСТСКОГО ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОГО БАСЕЙНА (ТЕРРИТОРИЯ БЕЛАРУСИ)**

**Л. Н. Рябова**

Институт природопользования НАН Беларуси,  
ул. Ф. Скорины 10, 220114 Минск, Республика Беларусь; ryabova@ecology.basnet.by

Формирование химического состава грунтовых вод протекает под влиянием многих факторов, основным из которых является свойства пород зоны аэрации. Зона аэрации - самая верхняя зона земной оболочки между дневной поверхностью и зеркалом грунтовых вод. В породах зоны аэрации в порах, трещинах и других пустотах находятся волосные, пленочные и капиллярные воды и только временно в них просачиваются гравитационные воды [1].

Наиболее существенными процессами в системе порода-вода являются: преобразование химического состава просачивающихся вод за счёт обменных реакций между ионами воды и ионами поглощающего комплекса почв и пород; выщелачивание солей, за счёт чего увеличивается минерализация фильтрующихся через них атмосферных вод; с другой стороны - в зоне аэрации, при неглубоком залегании уровня грунтовых вод, происходит формирование новых минералов или замещения уже имеющихся в них минералов другими, формируются глеевые горизонты. Все эти процессы контролируются рельефом, литологическим, биологическим и антропогенным факторами [2]. На территории Республики Беларусь изучению влияния пород зоны аэрации на химический состав грунтовых вод стали придавать особое значение в связи с широкомасштабными мелиоративными работами, интенсивным развитием промышленности и, как следствие, с загрязнением подземных вод. Однако публикаций, основанных на современных геохимических данных и освещающих различные аспекты состояния пород зоны аэрации на территории республики пока недостаточно.

Цель работы – выявление влияния геохимических параметров пород зоны аэрации Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна на основе новых данных комплексных исследований этой территории на формирование химического состава грунтовых вод, определение степени опасности пород зоны аэрации как вторичного источника загрязнения грунтовых вод нефтепродуктами (далее НП), фенолами, СПАВ и тяжёлыми металлами.

*Объекты и методы исследования.* Подляско-Брестский гидрогеологический бассейн является частью более крупного Мазовецко-Люблинского бассейна подземных вод. В пределах Беларуси ему соответствует белорусская часть Подляско-Брестской впадины. Водоносные горизонты и комплексы четвертичных отложений характеризуются наибольшей пестротой и разнообразием литологического состава, фрагментарностью площадного распространения, выклиниваниями и размывами водовмещающих пород. В водоносных горизонтах четвертичных отложений формируется около 30 % возобновляемых ресурсов пресных подземных вод [3].

В геоморфологическом плане территория Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна приурочена в основном к пониженной части в рельефе и характеризуется широким развитием сильно заболоченных аллювиальных, озёрных, озёрно-аллювиальных и водно-ледниковых равнин с разнообразными формами эоловой аккумуляции [4].

В основу работы легли геохимические данные, полученные в разные годы при выполнении заданий БРФФИ-Брест и Госпрограммы освоения месторождений полезных ископаемых и развития минерально-сырьевой базы Беларуси на 2011-2015 гг. и на период до 2020 г. Отбор проб отложений зоны аэрации и грунтовых вод частично осуществлялся автором, по 52 скважинам (194 пробы) осуществлялся сотрудниками филиала «Белорусская гидрогеологическая экспедиция» Государственного предприятия «НПЦ по геологии». Использовалось шнековое бурение, диаметр бурения 135 мм. Химические анализы выполнялись в филиале «Центральная лаборатория» ГП «НПЦ по геологии», имеющей аккредитацию на проведение таких работ.

*Результаты и обсуждения.* Генетический тип, количественные вариации в отложениях содержания частиц различной размерности и их минерального состава определяют геохимическую специфику пород зоны аэрации Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна. Песчаные отложения различного генезиса в районе исследований занимают наиболее обширные пространства. В гранулометрическом

составе этих отложений играют значительную роль фракции 0,5-0,25 мм. В составе минералов этих фракций преобладают кварц и полевые шпаты. Лёгкие части фракции 0,25-0,1; 0,1-0,075 и 0,075-0,01 мм характеризуются довольно бедным минеральным составом: кварц, К-На-полевые шпаты, плагиоклазы, в небольших количествах присутствуют биотит, мусковит, обломки кремния. Тяжёлые части фракций мельче 0,25 мм обычно содержат 22-27 минеральных видов, но наибольшее значение в минеральном составе этих фракций имеют гранаты, роговая обманка и ильменит. Среди глинистых минералов (фракции мельче 0,001 мм) преобладают гидрослюды смешанного состава с преобладанием гидробиотитового компонента. Максимальные количества глинистых минералов характерны для моренных и лёссовидных отложений и минимальное – песчаных.

Песчаные отложения отличаются низким содержанием органического углерода - 0,5-2,4 %, высокой кислотностью, они имеют малое количество обменных оснований и низкую ёмкость поглощения. Супесчаные и суглинистые отложения, характеризуются более высоким содержанием органического углерода - 1,0-3,5%, в гумусовых горизонтах значительно выше содержание обменных оснований и ёмкость поглощения. В этом же генетическом ряду отложений отмечается последовательное уменьшение содержания кремнезёма и увеличение полуторных оксидов, кальция и магния (табл. 1)

Химический состав отложений зоны аэрации Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна свидетельствует о неоднородности геохимического поля, что связано как с особенностями литологического состава, так и, в большей мере, со степенью техногенных нагрузок (табл. 2). Содержания водорастворимых соединений колеблются в широких пределах, значения коэффициентов вариации изменяются в пределах от 136 % до 387 %. Медианные концентрации этих соединений ниже почти в 1,5 раза, чем их средние значения, что связано с наличием проб, лежащих в пределах экстремально высоких (для зоны аэрации) содержаний.

Таблица 1 – Среднее содержание макрокомпонентов в генетических типах пород зоны аэрации Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна, %

Тип отложений	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Дюнно-песчаные	96,10	1,39	0,56	0,22	0,24	0,21	0,25	0,63	-
Флювиогляциальные	91,88	3,33	0,94	0,22	0,41	0,28	0,35	0,82	-
Аллювиальные	87,98	3,36	1,32	0,26	0,55	0,59	0,39	0,92	0,12
Лёссовидные	86,39	5,99	1,56	0,32	0,48	1,79	1,19	1,72	0,31
Моренные	83,50	6,13	2,27	0,59	1,24	0,72	0,87	2,07	0,31

Примечание: - концентрация ниже чувствительности метода.

Микроэлементный состав отложений зоны аэрации отличается более стабильными показателями их концентрации, коэффициенты вариации менее 100 %, за исключением циркония. Медианные содержания микроэлементов в большинстве случаев выше средних значений, что связано с ограниченным количеством проб, концентрации которых имеют экстремально высокие значения.

Профильное распределение химических соединений и микроэлементов в отложениях зоны аэрации во многом определяется их гранулометрическим составом, наличием суглинистых прослоек в песчаных отложениях. В отложениях зоны аэрации в пределах флювиогляциальных равнин, сложенных песками (скв. БРЕ-37, БРЕ-43), содержание водорастворимых соединений и микроэлементов уменьшается

вглубь по профилю. В скважине БЕР-127, где с глубины 3,6 м песчаные отложения сменяются более тяжёлыми по составу, отмечается увеличение содержания нитратов, сульфатов, хлоридов, никеля, кобальта, ванадия, титана, хрома и бора. В этой скважине на глубине 6,5 м установлена концентрация НП 3,15 мг/кг. В скважине КОБ-78 на глубине 0,3–1,6 м почвенно-растительный слой подстилается меловыми отложениями, которые сменяются песчаными. В этом слое отложений (1,6–3,2 м) установлены максимальные концентрации нитратов (12,4 мг/кг), сульфатов (18,5), хлоридов (26,9 мг/кг). На моренной равнине в отложениях зоны аэрации (скв. КОБ-84) максимальное содержание нитратов (8,6 мг/кг), сульфатов (8,2), хлоридов (37,8) и НП (17,27 мг/кг) определено в супесчаных отложениях на глубине 0,2–3,1 м.

Таблица 2 – Статистические показатели определяемых ингредиентов в отложениях зоны аэрации Брестской обл., n = 508

Ингредиент	Среднее	Ошибка среднего (±)	Минимум	Максимум	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,9	0,6	не обн.	84,1	4,4	9,3	136
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,3	0,1	не обн.	15,0	0,1	1,3	387
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23,2	2,3	не обн.	312,7	15,4	35,2	152
Cl <sup>-</sup>	32,3	4,2	не обн.	858,6	21,5	63,5	197
Ni	12,3	0,3	0,7	30	10	4,9	40
Co	9,9	0,6	0,7	50	7	8,8	89
V	18,4	0,8	2,0	70	10	13,1	71
Mn	171,7	4,9	30,0	500	200	76,6	45
Ti	892,4	30,7	70,0	2 000	1 000	480,7	54
Cr	48,4	1,4	10,0	100	50	21,9	45
Pb	9,4	0,3	3,0	30	10	4,0	42
Zr	81,0	5,7	7,0	500	30	89,9	111
Cu	9,1	0,4	3,0	50	7	6,0	66
Zn	23,5	0,7	1,0	111	22	10,8	46
B	11,3	0,3	3,0	30	10	4,9	43

В нижних водовмещающих слоях зоны аэрации (в водной вытяжке) определялись 17 элементов, содержание НП, СПАВ и фенолов. Ниже чувствительности метода исследований были определены концентрации ванадия, марганца, стронция, бария, скандия, лития, бора. Концентрация хрома во всех исследованных образцах составила <0,02 мг/дм<sup>3</sup>, молибдена и мышьяка – <0,005, ртути – <0,0005 мг/дм<sup>3</sup>. Из 69 образцов в 17 % отмечено присутствие СПАВ и фенолов, наличие НП зафиксировано во всех пробах.

Результаты статистической обработки геохимических данных нижних слоёв зоны аэрации показали, что наибольшие средние концентрации тяжёлых металлов в водной вытяжке характерны для отложений аллювиального горизонта (aIV). В этих же отложениях зафиксированы максимальные концентрации в водной вытяжке НП – 0,2690 мг/дм<sup>3</sup>, концентрации СПАВ и фенолов достигают 0,0280 и 0,006 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Это связано с небольшими мощностями зоны аэрации, сложенными лёгкими по гранулометрическому составу отложениями и обладающими благоприятными условиями для миграции техногенных компонентов на глубину.

В целом, полученные геохимические данные свидетельствуют, что в зоне аэрации происходят активные процессы загрязнения за счёт вертикальной миграции. Свидетелями, маркирующими эти процессы, выступают компоненты техногенного происхождения – НП, фенолы, СПАВ и тяжёлые металлы.

Таблица 3 - Содержание определённых ингредиентов в водовмещающих отложениях (водная вытяжка) Подляско-Брестского гидрогеологического бассейна, мг/дм<sup>3</sup>

Статистический показатель	Влажность, %	Ni	Co	Pb	Cu	Zn	Cd	НП
Водоносный верхнеплейстоценово-голоценовый аллювиальный горизонт (aIV), n = 9								
Среднее значение	14,89	0,0086	0,0028	0,0104	0,0079	0,0261	0,00084	0,1000
Ошибка среднего, (±)	1,86	0,0039	0,0009	0,0014	0,0037	0,0105	0,00014	0,0274
минимум	7,29	0,0020	0,0010	0,0050	0,0022	0,0047	0,00070	0,0440
максимум	21,61	0,0321	0,0090	0,0500	0,0323	0,0924	0,00180	0,2690
медиана	16,33	0,0035	0,0019	0,0092	0,0032	0,0123	0,00070	0,0610
Коэффициент вариации, %	110	41	68	105	40	47	84	61
Водоносный поозёрский озёрно-аллювиальный горизонт (laIIIpz), n = 13								
Среднее значение	19,38	0,0051	0,0019	0,0092	0,0047	0,0105	0,0007	0,0672
Ошибка среднего, (±)	2,19	0,0007	0,0002	0,0007	0,0009	0,0023	0,0000	0,0127
минимум	8,83	0,0020	0,0007	0,0050	0,0021	0,0044	0,0007	0,0000
максимум	32,20	0,0100	0,0029	0,0133	0,0148	0,0363	0,0007	0,1760
медиана	18,01	0,0045	0,0023	0,0092	0,0034	0,0067	0,0007	0,0590
Коэффициент вариации, %	41	49	45	28	71	81	0	68
Водоносный поозёрский аллювиальный горизонт (aIIIpz), n = 2								
Среднее значение	14,18	0,0056	0,0028	0,0065	0,0057	0,0079	0,0007	0,1345
Водоносный сожский надморенный флювиогляциальный горизонт (fIIsz <sup>s</sup> ), n = 33								
Среднее значение	16,32	0,0066	0,0030	0,0095	0,0065	0,0243	0,0008	0,0829
Ошибка среднего, (±)	1,14	0,0017	0,0004	0,0035	0,0012	0,0044	0,00009	0,0040
минимум	5,52	0,0020	0,0013	0,0030	0,0022	0,0054	0,0007	0,0510
максимум	39,34	0,0583	0,0148	0,0321	0,0378	0,1526	0,0033	0,1520
медиана	17,28	0,0044	0,0023	0,0053	0,0044	0,0182	0,0007	0,0790
Коэффициент вариации, %	37	205	102	55	139	148	84	33
Водоносный днепровский надморенный флювиогляциальный горизонт (fIIId <sup>s</sup> ), n = 13								
Среднее значение	14,21	0,0059	0,0022	0,0096	0,0063	0,0073	0,0007	0,0741
Ошибка среднего, (±)	1,66	0,0003	0,0002	0,0007	0,0007	0,0009	0,0000	0,0045
минимум	7,08	0,0040	0,0014	0,0060	0,0037	0,0042	0,0007	0,0480
максимум	29,43	0,0077	0,0032	0,0156	0,0123	0,0133	0,0007	0,1020
медиана	12,24	0,0054	0,0022	0,0095	0,0058	0,0058	0,0007	0,0750
Коэффициент вариации, %	42	21	26	27	41	47	0	22

Исследуемые грунтовые воды по химическому составу и соотношению ионов классификации относятся, в основном, к гидрокарбонатно-кальциевому типу, где доминируют анион  $\text{HCO}_3^-$  (в среднем  $137,5 \text{ мг/дм}^3$ ) и катион  $\text{Ca}^{2+}$  (в среднем  $34,4 \text{ мг/дм}^3$ ). Общая минерализация варьирует в широких пределах и составляет в среднем  $415,5 \text{ мг/дм}^3$ . Выявлена достоверно значимая корреляционная зависимость между величиной минерализации и содержанием  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = +0,64$ ) (рис. 1) и между  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = +0,55$ ) (рис. 2).

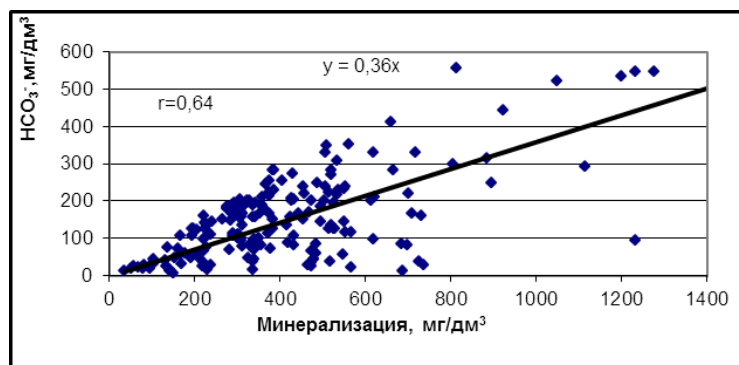


Рисунок 1 – График зависимости минерализации грунтовых вод от содержания гидрокарбонат-иона

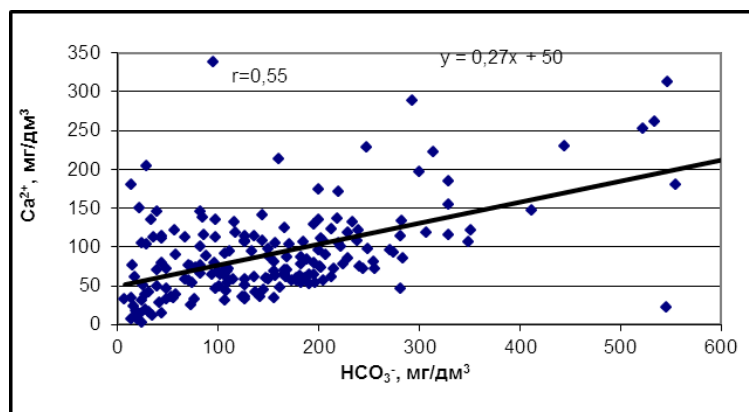


Рисунок 2 – График зависимости между содержанием в грунтовых водах кальция и гидрокарбонат-иона

Это является ещё одним доказательством зональной направленности геохимических процессов в системе порода-вода, направленных на выщелачивание карбонатного материала. Общий гидрохимический фон исследуемой территории осложняется локальными гидрохимическими аномалиями, сформированными за счёт как природных факторов, так и за счёт антропогенного вмешательства.

Гидрокарбонатно-кальциевый характер грунтовых вод по-разному проявляется в зависимости от литогенного фактора, количественным выражением которого являются показатели минерализации и содержания ионов. Полученные данные свидетельствуют, что существуют различия в солевом составе вод, формирующихся в зонах развития различных по литологии отложений и почв. Содержание значительного количества органического вещества и торфа в отложениях обуславливает формирование в грунтовых водах практически бескислородной слабовосстановительной об-

становки, в которой железо в форме  $Fe^{2+}$  способно накапливаться в значительных количествах. Широкими колебаниями отличаются также концентраций элементов. На незаболоченных, суходольных участках формируются грунтовые воды с высоким содержанием кислорода (до 10–12 мг/дм<sup>3</sup>), относительно низким содержанием свободной углекислоты (до 20–30 мг/дм<sup>3</sup>), повышенными величинами окислительно-восстановительного потенциала Eh (от +300 до +360 мВ) и относительно низким содержанием железа (от «не обн.» до 0,5–0,6 мг/дм<sup>3</sup>) [5].

В зависимости от пород зоны аэрации в ряду: песчаные – супесчаные и суглинистые отложения – торф последовательно увеличиваются средние значения минерализации грунтовых вод и составляют соответственно 304,5 мг/дм<sup>3</sup>, 451,8 и 585,5 мг/дм<sup>3</sup>. В грунтовых водах, залегающих в песчаных отложениях, отмечаются самые низкие минимальные показатели минерализации – 61,2 мг/дм<sup>3</sup>.

*Выводы.* Ведущие геохимические процессы в системе порода-вода направлены на выщелачивание карбонатного материала. Химический состав грунтовых вод преимущественно гидрокарбонатный кальциевый и магниевый-кальциевый и определяется в основном свойствами пород зоны аэрации. На миграцию компонентов в системе «порода-вода» оказывает влияние как физико-химическое состояние, элементный состав твёрдой фазы и раствора, так и неоднородность в проницаемости пород для растворителя. Общий гидрохимический фон исследуемой территории осложняется локальными гидрохимическими аномалиями, сформированными за счёт как природных факторов, так и за счёт антропогенного вмешательства.

В зоне аэрации происходят активные процессы загрязнения за счёт вертикальной миграции компонентов техногенного происхождения, что ведет к формированию вторичного источника загрязнения грунтовых вод НП, фенолами, СПАВ и тяжёлыми металлами.

Наиболее широко распространены гидрогеохимические поля грунтовых вод с минерализацией от 0,3 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, при этом выделяются области распространения вод с различной минерализацией. Их расположение хорошо согласуется с характером отложений пород зоны аэрации. Грунтовые воды с минерализацией менее 0,3 г/л в основном приурочены к областям широкого развития аллювиальных и водно-ледниковых отложений, представленных главным образом песками. На этом фоне выделяются площади распространения грунтовых вод с минерализацией менее 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, связанных с высокоподнятыми участками водно-ледниковых равнин и вторых надпойменных террас, сложенных хорошо промытыми песками. В районах с распространением обширных болотных массивов минерализация грунтовых вод достигает более 0,6 мг/дм<sup>3</sup>.

### **Библиографические ссылки**

1. Пашкин Е. М., Каган А. А., Кривоногова Н. Ф. Словарь по гидрогеологии и инженерной геологии. М.: Изд-во КДУ, 2011. 952 с.
2. Никаноров А. Н., Посохов Е. В. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 232 с.
3. Кудельский А. В., Пашкевич В. И., Капора М. С. Гидрогеология // Геология Беларуси. Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2001. С. 635-653.
4. Гречаник Н. Ф., Матвеев А. В., Богдасаров М. А. Рельеф территории Подляско-Брестской впадины. Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2013. 154 с.
5. Волчек А. А., Шпендик Н. Н., Рябова Л. Н. Актуальные проблемы природопользования Брестской области. Минск: Беларус. навука, 2010. 265 с.