

УДК 551.464.3 (1-924.71)

РОЛЬ СИСТЕМЫ ВОДА—ПОРОДА В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА РАДОНОВЫХ ВОД ТУЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (г. Новосибирск)

Д.А. Новиков^{1,2}, А.Н. Пыряев^{2,4}, А.А. Максимова^{1,2}, В.П. Сухоруков⁴, А.С. Деркачев²,
А.Ф. Сухорукова¹, Ф.Ф. Дульцев¹, А.В. Черных¹, А.А. Хвощевская³, Н.А. Медешова^{5,6}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

⁴Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

⁵ТОО «Алматы Гидрогеология», 040617, Алматы, ул. Геологическая, 1, Казахстан

⁶Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
050013, Алматы, ул. Сатпаева, 22, Казахстан

Приводятся первые результаты комплексных изотопно-геохимических исследований минеральных радоновых вод Тулинского месторождения (г. Новосибирск) с целью выявления стадии их взаимодействия с вмещающими породами. По геохимическим коэффициентам Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl и SO₄/Cl изученные воды относятся к разновидности трещинно-жильных вод гранитоидов.

Индексы насыщения радоновых вод относительно карбонатных минералов выявили их пересыщение к арагониту, кальциту и доломиту. Также воды насыщены относительно диаспора, феррогидрита, гиббсита и каолинита, что приводит к их осаждению в виде вторичных минеральных фаз. Анализ термодинамических диаграмм с нанесением точек активностей компонентов состава радоновых вод показал, что они также локализуются в основном в полях устойчивости глинистых минералов (каолинит, Na-, Ca-, Mg-монтмориллонит), слоистых силикатов (талк) и цеолитов (ломонтит). Отдельные точки попадают в поля устойчивости силикатов (Mg-хлорит).

Изученные воды Тулинского месторождения являются нейтральными, собственно пресными с содержанием кремния от 6.41 до 9.02 мг/дм³. По результатам термодинамических расчетов, радоновые воды Тулинского месторождения равновесны с карбонатными минералами и с гидрослюдами, что относит их (по классификации С.Л. Шварцева) к кремнисто-натриевому геохимическому типу.

Радоновые воды, стабильные изотопы, уран-изотопное отношение, уран, торий, радий, радон, вода—порода, геохимический тип, Западная Сибирь

ROLE OF THE WATER–ROCK SYSTEM IN THE FORMATION OF THE COMPOSITION OF RADON WATER OF THE TULINSKOE FIELD (Novosibirsk)

D.A. Novikov, A.N. Pyryaev, A.A. Maksimova, V.P. Sukhorukov, A.S. Derkachev,
A.F. Sukhorukova, F.F. Dultsev, A.V. Chernykh, A.A. Khvashchevskaya, N.A. Medeshova

We present the first results of comprehensive isotope-geochemical studies of mineral radon waters of the Tulinskoe field (Novosibirsk), aimed at identifying their stages of interaction with the host rocks. By geochemical coefficients Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si, Si/Na, rNa/rCl, and SO₄/Cl, the studied waters are assigned to fracture–vein waters of granitoids. The indices of carbonate mineral saturation of the radon waters show their oversaturation with aragonite, calcite, and dolomite. The waters are also saturated with diaspore, ferrohydrite, gibbsite, and kaolinite, which leads to the deposition of these minerals as secondary phases. In the thermodynamic diagrams, the points of the activities of the radon water components are localized mainly in the stability fields of clay minerals (kaolinite and Na-, Ca-, and Mg-montmorillonites), layered silicates (talcs), and zeolites (laumontite). A few points fall in the stability field of silicates (Mg-chlorite). The studied waters of the Tulinskoe field are neutral fresh, with Si = 6.41–9.02 mg/dm³. According to the results of thermodynamic calculations, the radon waters of the Tulinskoe field are in equilibrium with carbonate minerals and hydromicas. Following the classification by S.L. Shvartsev, they are assigned to the Si-Na geochemical type.

Radon waters, stable isotopes, uranium isotope ratio, uranium, thorium, radium, radon, water–rock system, geochemical type, West Siberia

ВВЕДЕНИЕ

В науках о Земле существует огромная проблема, связанная с процессами взаимодействия в системе вода—порода. Долгое время вода изучалась гидрогеологами и гидрогеохимиками, а вмещающие породы — литологами и минералогами. Поэтому сформировался разрыв в понимании многих аспектов взаимодействия в этой системе и главное — в геологических результатах такого взаимодействия, что не позволяло полноценно решать многие вопросы гидрогеохимии, геохимии, минералогии, литологии, рудообразования и т. д. При изучении этой системы воды исследуются как наиболее динамичный компонент, участвующий во всех геохимических процессах и несущий информацию о всех изменениях, происходящих в ней.

Радоновые воды являются ярким результатом начальных стадий взаимодействия в системе вода—порода, поскольку радон не мигрирует на значительные расстояния от эманулирующего коллектора. Эти воды активно изучаются и широко проявлены во многих регионах мира. Они значительно различаются по химическому, изотопному составу, возрасту и условиям их нахождения в водоносных горизонтах [Duênas et al., 1998; Horvath et al., 2000; Böhm, 2002; Bertolo, Bigliotto, 2004; Beitollahi et al., 2007; Gurler et al., 2010; Song et al., 2011; Roba et al., 2012; Nikolov et al., 2012; Atkins et al., 2016; Mittal et al., 2016; Seminsky et al., 2017; Telahigue et al., 2018; Poojitha et al., 2020; и др.]. Радон (^{222}Rn) — инертный радиоактивный газ, является одним из дочерних продуктов распада урана (^{238}U) и представляет опасность для населения города. По данным ООН, 98 % среднегодовой дозы ионизирующего излучения человек получает от естественных источников, наиболее распространенным среди которых является радон. С другой стороны, в бальнеологии широко применяется лечение радоновыми ваннами.

Представленное исследование продолжает цикл работ [Новиков и др., 2018; Novikov, Korneeva, 2019; Novikov et al., 2020, 2023a, 2023b; и др.], посвященных изучению особенностей геохимии и механизмов формирования состава радоновых вод Обь-Зайсанской складчатой области, где в связи с особенностями геологического строения образовались условия, благоприятные для обогащения вод радоном. Наиболее остро проблема радона в подземных водах стоит для г. Новосибирск, 70 % территории которого находится в области распространения одноименного гранитоидного массива (рис. 1). Его породы залегают на небольших глубинах и являются источником поступления радиоактивных элементов в подземные воды. Геолого-разведочными работами прошлых лет в пределах Новосибирского гранитного массива и в его окрестностях открыто более десяти месторождений минеральных радоновых вод — Залыцовское, Каменское, Тулинское и др.

Степень изученности радоновых вод Новосибирской городской агломерации (НГА) находится на невысоком уровне, что отмечалось ранее в работах [Посохов, Толстихин, 1977; Вериге и др., 1979; Гусев, Вериге, 1984; Вараксин и др., 1998; Росляков и др., 2013]. В связи с этим целью настоящей работы является получение новых данных по изотопно-геохимическим особенностям радоновых вод (химический состав, суммарная α - и β -активность вод, активность ^{222}Rn , радиоуглеродный возраст ($\delta^{14}\text{C}$) и изотопный состав δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra), минералогическому составу водовмещающих гранитов и выявление роли системы вода—порода в формировании состава вод Тулинского месторождения.

МЕТОДИКА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной статье представлены результаты комплексных изотопно-геохимических исследований природных вод и водовмещающих пород левобережья р. Обь НГА, отобранных во время экспедиционных работ 2019, 2020 и 2022 гг. На Тулинском месторождении минеральных радоновых вод был проведен круглогодичный гидрогеохимический мониторинг с мая 2019 по март 2020 г. Работы по отбору проб горных пород и их геохимическим исследованиям выполнены в 2022 г.

Во время экспедиционных исследований непосредственно на объектах были определены pH, Eh, температура, содержание растворенного O_2 , HCO_3^- с помощью оборудования (мультипараметровый измеритель pH/ОВП/проводимости Hanna HI98195 и оксиметр Hanna HI98198) и полевой гидрогеохимической лаборатории. Измерение содержаний радона в природных водах проводилось на комплексе «Альфарад плюс» в лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН. Последующее лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) проводилось в ПНИЛ гидрогеохимии ИИШП ТПУ (аналитики О.В. Чеботарева, Н.В. Бублий, А.С. Погуца, В.В. Куровская, К.Б. Кривцова, Л.А. Ракул).

Определение изотопного состава вод и растворенного неорганического углерода (Dissolved Inorganic Carbon (DIC)) проводилось в центре коллективного пользования ИГМ СО РАН с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device (для определений δD) и GasBench II (для определений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). Определения про-

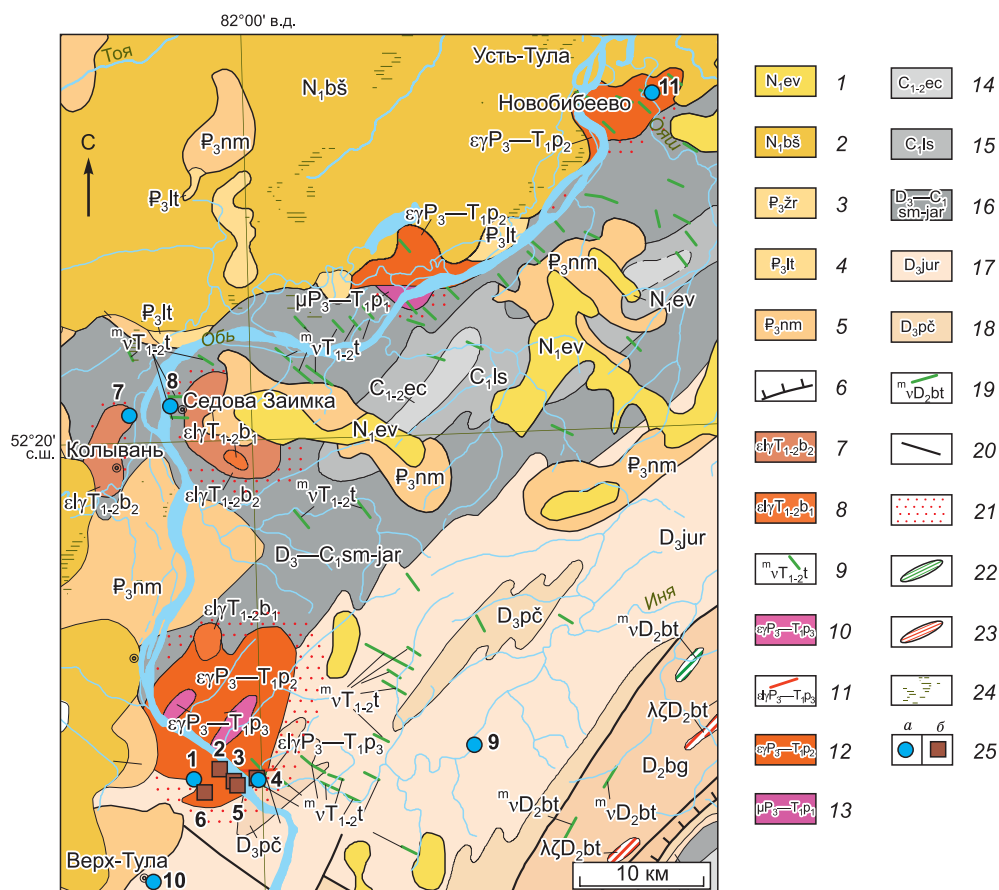


Рис. 1. Местоположение объектов исследования [Бабин и др., 2015].

1 — евсинская свита (N_1ev); 2 — бещеульская свита ($N_1bš$); 3 — журавская свита ($P_3žr$); 4 — лагернотовская свита (P_3lt); 5 — номихайловская свита (P_3nm); 6 — надвиг; барлакский гранит-лейкогранитовый мезоабиссальный комплекс: 7 — вторая фаза: биотитовые мелкозернистые порфировидные монцолейкограниты ($elyT_{1-2}b_2$); 8 — первая фаза: биотитовые среднезернистые монцолейкограниты, лейкограниты ($elyT_{1-2}b_1$); 9 — дайки габбро-долеритов; приобский монцодиорит-граносиенит-гранитовый мезоабиссальный комплекс: 10 — третья фаза: биотитовые мелкозернистые монцограниты ($elyP_3-T_1p_3$); 11 — вторая фаза: монцограниты, граносиениты, граниты, амфибол-биотитовые и биотитовые среднезернистые гранодиориты ($elyP_3-T_1p_2$); 12 — третья фаза: дайки спессартитов, кварцевых монцодиорит-порфиров ($elyP_3-T_1p_1$); 13 — первая фаза: монцодиориты, диориты, кварцевые монодиориты и кварцевые диориты ($elyP_3-T_1p_1$); 14 — ельцовская свита ($C_{1-2}ec$); 15 — лагерносадская свита (C_1ls); 16 — саламатовская и ярская свиты нерасчлененные ($D_3-C_1sm-jar$); 17 — юргинская свита (D_3jur); 18 — пачинская свита ($D_3pč$); 19 — штоки, дайки долеритов, габбро-долеритов (mvd_2bt); 20 — разломы; 21 — контактовые роговики и ороговикованные породы; 22 — штоки габбро-долеритов; 23 — штоки кварцевых диорит-порфиров; 24 — болота; 25 — пробы изученных объектов: a — вод; b — горных пород. 1 — Тулинское месторождение; 2 — затопленный карьер Горский; 3 — выходы гранитов в пойме р. Обь; 4 — карьер Борок; 5 — выход коренных пород в Бугринской роще; 6 — затопленный карьер Тулинский; 7 — карьер Скалинский; 8 — проявление Седова Займка; 9 — Инские источники; 10 — Святой источник; 11 — проявление Новобибеевское.

водились согласно известным методикам [Epstein, Mayeda, 1953; Nelson, 2000; Evans et al., 2008; Kopeck et al., 2019] относительно мировых стандартов: VSMOW2; SLAP2; GISP — для анализа δD и $\delta^{18}O$; NBS-18, NBS-19 — для анализа $\delta^{13}C_{DIC}$. Ошибка определения изотопного состава стандартов по углероду и кислороду — не более 0.1 ‰, по водороду — не более 2 ‰. Данные по общей α - и β -активности природных вод, а также активностях ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra получены после предварительной радиохимической пробоподготовки на альфа-спектрометре ALPHA-ENSEMBLE-8 (Ametek, ORTEC, США); гамма-спектрометрической системе, сконструированной на базе колодезного коаксиального HPGe ППД с низкофоновым криостатом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA фирмы EURISYS MEASURES (Франция) и альфа-бета-радиометре для измерений малых активностей УМФ-2000 с кремниевым детектором (НПО «Доза», Россия). Водовмещающие породы изучались методами поляризационной микроскопии в ИНГГ СО РАН (Новосибирск) и ИСП МС в химико-аналитическом центре «Плазма» (Томск).

Бальнеологическая оценка минеральных радоновых вод Тулинского месторождения дана согласно [ГОСТ 54316-2020..., 2020].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогеологические особенности. В геоморфологическом отношении Тулинское месторождение радоновых вод расположено на Заобской расчлененной равнине с врезанной в нее долиной р. Обь, в строении которой на данном участке выделяется третья надпойменная терраса. Абсолютные отметки вышеперечисленных геоморфологических элементов лежат в пределах 135—140 м.

Месторождение приурочено к внутренней области Новосибирского гранитоидного массива ($\epsilon\gamma P_3 - T_1 P_2$), перекрытого кайнозойскими отложениями. В гидрогеологическом разрезе выделяются два водоносных комплекса (рис. 2). Верхний объединяет поровые воды четвертичных отложений, локализованные в голоценовом ($a_3 Q_{IV}$) аллювиальном водоносном горизонте и водоносных горизонтах краснодубровской ($L, la_{I-II} kd$) и кочковской свит ($a, le_2 k\check{c}$). Нижний включает трещинно-жильные воды гранитоидов главной фазы Новосибирского массива [Бабин и др., 2015].

В верхнем комплексе водовмещающими породами являются супеси, суглинки и пески мелкозернистые, полимиктовые, общая мощность которых, по данным бурения скважин, варьирует на месторождении от 28.0 до 43.8 м. Воды нижнего комплекса залегают в зонах экзогенной трещиноватости гранитов желтовато-серых, среднезернистых, порфировидных, биотит-роговообманковых. Породы комплекса изучены на максимальную глубину (до 111.5 м) в скв. 2-45. Выявлены две разноориентированные системы трещин: одна — под углом 20—30°, другая — под углом 50—60° относительно оси зерна. Трещиноватость гранитов усиливается снизу вверх: так, на глубине 70 м в скв. 10-213 были вскрыты монолитные граниты, а на глубине 28 м выявлен структурный элювий гранитов мощностью 9 м, включающий фракции от щебня до глины. Этот объект распространен локально в северо-западной части месторождения.

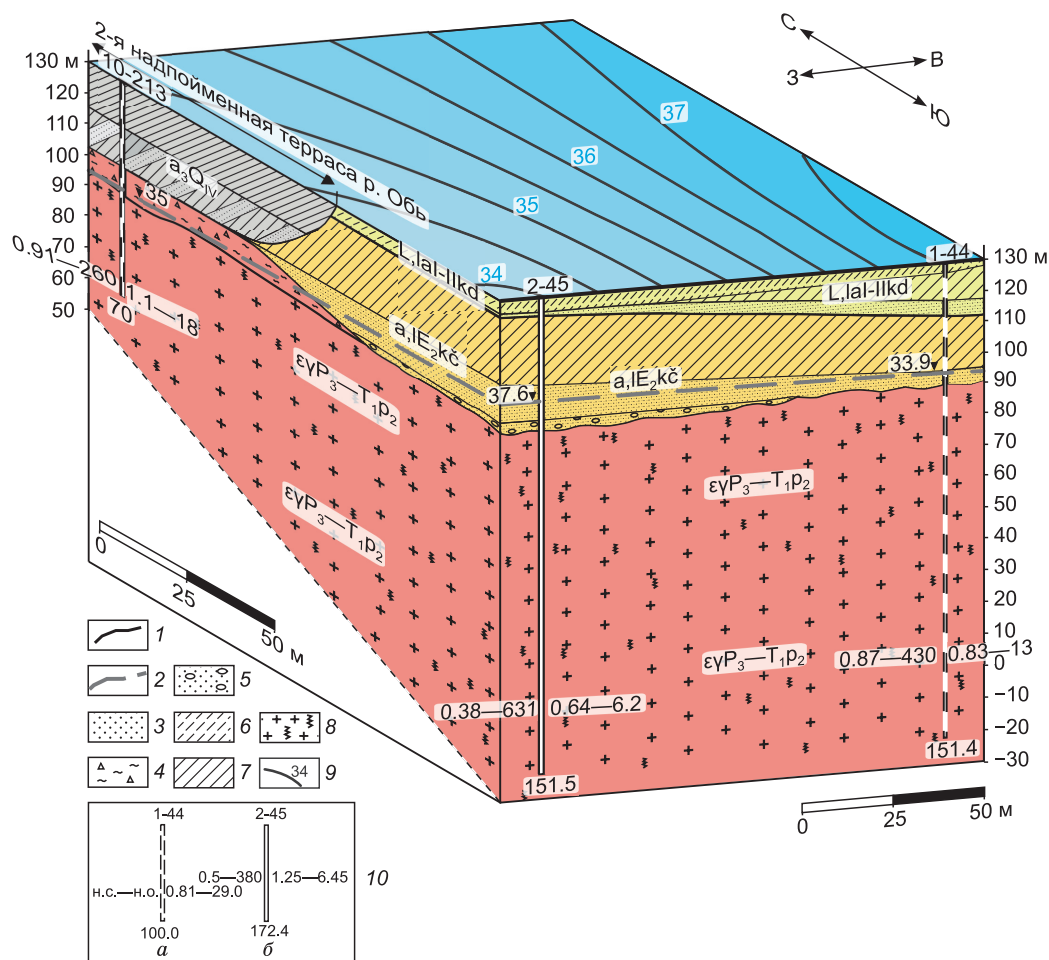


Рис. 2. Гидрогеологический разрез Тулинского месторождения минеральных радоновых вод.

1 — границы водоносных горизонтов; 2 — уровень подземных вод, м; 3 — пески; 4 — структурный элювий гранитов; 5 — песок песчано-гравийно-галечниковый; 6 — супеси; 7 — суглинки; 8 — граниты трещиноватые; 9 — гидроизогипсы, м; 10 — скважины: а — эксплуатационная, б — поисковая. Цифры: сверху — номер скважины, внизу — глубина, м. Цифры слева: минерализация воды (г/дм³), активность радона в воде (Бк/дм³); цифры справа: дебит (л/с)—понижение (м). Н.с. — нет состава, н.о. — не обнаружено.

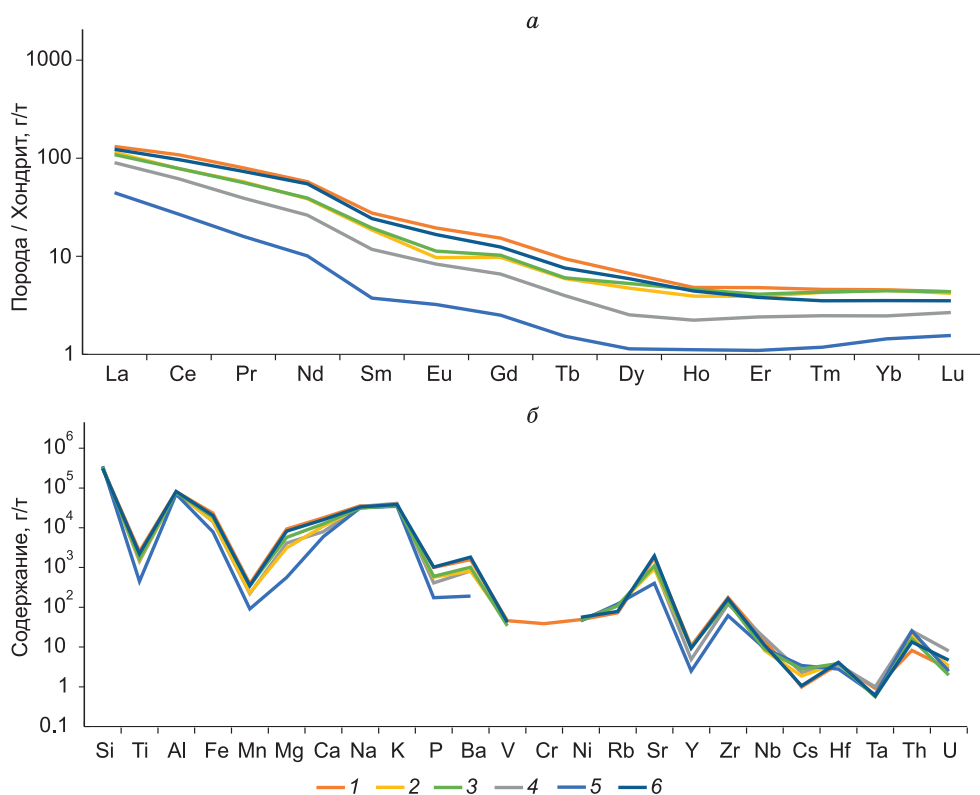


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ (а) и микрокомпонентов (б) в водовмещающих породах Новосибирского гранитного массива.

1 — биотит-амфиболовый гранит (карьер Борок); 2 — субщелочной двуполевошпатовый гранит; 3 — биотит-амфиболовый гранит (Тулинское месторождение); 4 — субщелочной двуполевошпатовый порфировидный гранит; 5 — лейкогранит; 6 — биотит-амфиболовый порфировидный гранит.

Установлена гидравлическая взаимосвязь изученных водоносных комплексов, что проявляется в гидродинамическом плане единой пьезометрической поверхностью с установившимися уровнями в скважинах на глубинах от 33.9 до 37.6 м. Месторождение обводнено неравномерно по разрезу с величинами удельных дебитов скважин, полученных в ходе гидравлических испытаний, в пределах от 0.06 до 0.13 л/с.

Особенности геохимии водовмещающих пород. На изученной территории гранитоиды представлены второй фазой приобского комплекса (P_3-T_1) и первой фазой барлакского комплекса (T_{1-2}). Многофазный приобский комплекс имеет сравнительно простой породный состав. Диориты, кварцевые диориты, их умеренно щелочные аналоги составляют первую фазу и имеют ограниченное развитие. Главная фаза представлена граносиенитами и умеренно щелочными биотит-роговообманковыми гранитами с директивными текстурами [Федосеев и др., 2014]. Вторая фаза приобского комплекса слагает крупный Новосибирский массив, расположенный в черте города, его выходы представлены на участках Горский, Тулинский, Бугринский. Опробованные породы второй фазы представлены биотитовыми и биотит-амфиболовыми гранитами, субщелочными двуполевошпатовыми гранитами, реже лейкогранитами. Биотит-амфиболовые граниты содержат около 25 % кварца, по 20—35 % калиевого полевого шпата и плагиоклаза, содержание биотита и роговой обманки незначительное — около 2—5 об. %. В качестве аксессуарных минералов присутствуют сфен, апатит и циркон. Структура пород преимущественно равномерно-зернистая, гипидиоморфная, с размером зерен 2—3 мм, реже порфировидная, с размером вкрапленников до 15 мм. Содержание кремнезема варьирует от 66 до 71 мас. %, реже до 75 мас. % в лейкогранитах. Содержание $Na_2O + K_2O$ лежит в интервале 8.1—9.5 мас. %. Спектры редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах данного комплекса достаточно однообразны и характеризуются пологой формой с резким понижением в области тяжелых РЗЭ (рис. 3). Европиевая аномалия на спектрах отсутствует. Породы характеризуются в целом невысоким содержанием урана (преимущественно 1—3 г/т), содержанием тория преимущественно 1—16 г/т. В отдельных образцах лейкогранитов (вероятно, дайковых телах) участка Горский содержание урана достигает 8 г/т, тория — 25 г/т (см. рис. 3).

Особенности гидрогеохимии. Химический состав радоновых вод Тулинского месторождения (скв. № 2-45, интервал опробования 130—140 м) характеризуется $SO_4-HCO_3 Na-Mg-Ca$ составом (рис. 4)

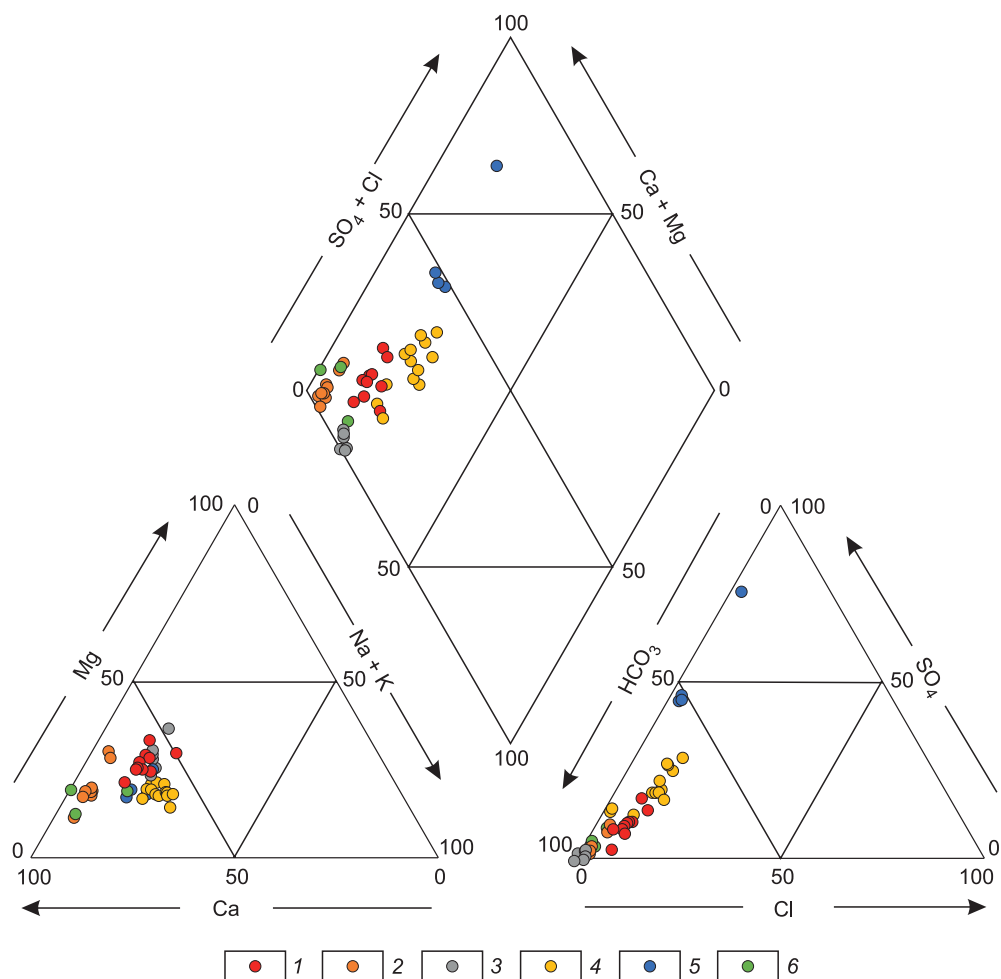


Рис. 4. Диаграмма Пайпера состава природных вод изучаемого региона.

1 — Тулинское месторождение, 2 — Инские источники, 3 — Святой источник; проявления: 4 — Борок, 5 — Скалинское, 6 — Седова Заимка.

с величиной общей минерализации, варьирующей от 720 до 910 мг/дм³, содержанием кремния 6.41—9.02 мг/дм³. Геохимические параметры (рН, Eh и O₂) контролируются в первую очередь условиями залегания природных вод и характером их водообмена, что хорошо иллюстрируется полученными данными. Воды характеризуются рН от нейтральных до слабощелочных (7.3—7.7), окислительной геохимической обстановкой с Eh 169.1—250.0 мВ и содержанием O_{2раств.} 2.86—7.37 мг/дм³ (таблица).

Средние величины геохимических коэффициентов у минеральных вод составляют: Ca/Na = 3.5, Ca/Mg = 3.3, Ca/Si = 16.1, Mg/Si = 5.0, Na/Si = 4.7, Si/Na = 0.2, rNa/rCl = 1.4 и SO₄/Cl = 2.0. Имеющиеся данные позволяют их относить к геохимической разновидности трещинно-жильных вод гранитоидов. Для более широкого освещения геохимических особенностей были привлечены материалы по пяти проявлениям радоновых вод, находящихся в контрастных гидрогеологических обстановках Обь-Зайсанской складчатой области (Инские источники, Святой источник, Борок, Скалинское и Седова Заимка). Трещинно-жильные воды проявлений Борок и Скалинское закономерно тяготеют к области гранитоидов на основных диаграммах геохимических коэффициентов (рис. 5). Незначительно отличаются от них и воды фонового по составу Святого источника, характеризующего преимущественно терригенный состав коллекторов, которые входят в группу вод зоны региональной трещиноватости.

Воды зоны региональной трещиноватости, изученные в с. Верх-Тула, можно разделить на две разновидности. Первая представлена водами Святого источника и одной скважиной. Они отличаются от вод Тулинского месторождения HCO₃ Na-Mg-Ca типом, величиной общей минерализации от 587 до 731 мг/дм³, восстановительными параметрами среды (Eh от -27.8 до -157.4 мВ) и низким содержанием O_{2раств.} 0.3—2.1 мг/дм³. По сравнению с водами Тулинского месторождения фоновые воды характеризуются более высокими отношениями Mg/Si = 6.3; Na/Si = 6.0; rNa/rCl = 16.4; SO₄/Cl = 4.4 и более низки-

ми $\text{Ca}/\text{Na} = 2.6$; $\text{Ca}/\text{Mg} = 2.6$; $\text{Ca}/\text{Si} = 15.5$ при неизменном отношении $\text{Si}/\text{Na} = 0.2$. Это говорит о значимо равных условиях накопления натрия и магния за счет процессов взаимодействия с терригенными (преимущественно алюмосиликатными) вмещающими породами. Изученные воды из второй скважины в с. Верх-Тула (№ 10 на рис. 1) отличаются окислительной геохимической обстановкой с $E_h +81.8$ мВ, повышенным содержанием $\text{O}_{2\text{раств.}}$ до 5.5 мг/дм³ и имеют признаки антропогенного загрязнения. Это проявляется в высоких концентрациях (мг/дм³): Ni и Zn до 0.019 ; Cu до 0.0044 ; Hg до $2.3 \cdot 10^{-5}$ и др.

Изучение микрокомпонентного состава минеральных радоновых вод Тулинского месторождения показало, что с ростом общей минерализации в растворе накапливаются такие химические элементы, как Fe (с 0.002 до 0.31 мг/дм³), Zn (с 0.000002 до 0.008 мг/дм³), Mn (с 0.00003 до 0.005 мг/дм³), Cu (с 0.0002 до 0.005 мг/дм³), Ti (с 0.0003 до 0.0014 мг/дм³), Sc (с 0.0004 до 0.0011 мг/дм³), Ni (с 0.0005 до 0.001 мг/дм³), Co (с 0.00004 до 0.0002 мг/дм³), Y (с 0.000002 до 0.00002 мг/дм³). На спектре их распределения (рис. 6) наиболее высокие содержания (мг/дм³) установлены: Si до 9.02 , Sr до 0.92 , B до 0.47 , Fe до 0.31 , I до 0.24 , Br до 0.22 , Ba до 0.06 , U до 0.02 , Li до 0.02 , а низкие: Al до $2.0 \cdot 10^{-6}$, Zn до $1.8 \cdot 10^{-6}$, Ga до $9.5 \cdot 10^{-7}$, Ge до $2.4 \cdot 10^{-6}$, Y до $2.0 \cdot 10^{-6}$, Pd до $2.1 \cdot 10^{-7}$, Sn до $1.5 \cdot 10^{-7}$, Hf до $3.1 \cdot 10^{-7}$, Th до $9.6 \cdot 10^{-7}$. Сравнивая распределения химических элементов изученных вод с водовмещающими их породами, можно утверждать, что воды наследуют их состав.

Для оценки степени накопления в минеральных радоновых водах Тулинского месторождения химических элементов были рассчитаны коэффициенты концентрации, отражающие отношение содержа-

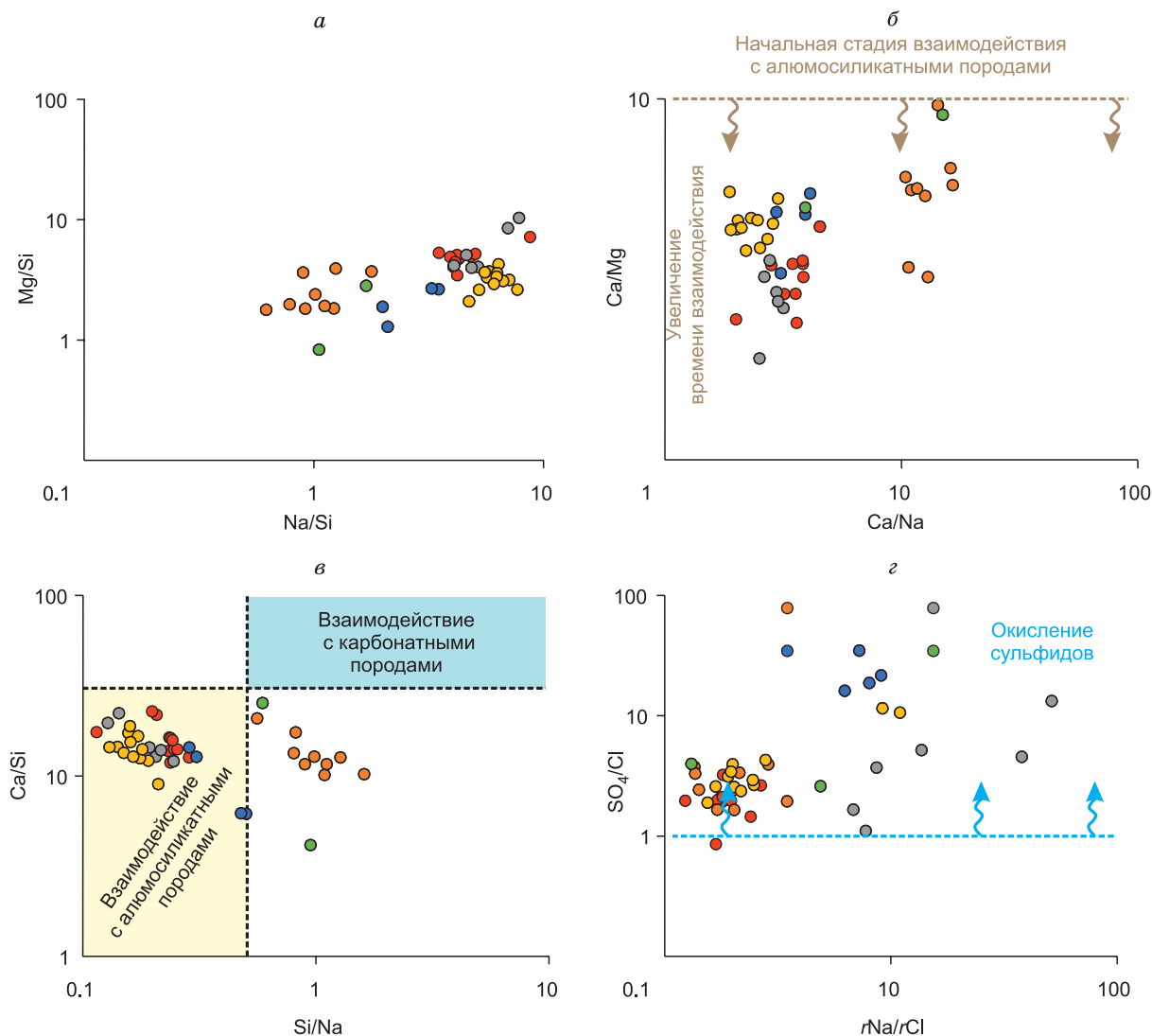


Рис. 5. Геохимическая типизация вод Тулинского месторождения и объектов сравнения по коэффициентам Mg/Si — Na/Si (а), Ca/Mg — Ca/Na (б), Ca/Si — Si/Na (в) и SO_4/Cl — $r\text{Na}/r\text{Cl}$ (г).

Усл. обозн. см. на рис. 4.

Химические особенности радоновых вод Обь-Зайсанской складчатой области

Дата отбора	Месторождение	pH	Eh, мВ	O ₂ раств., мг/дм ³	²²² Rn, Бк/дм ³	П.ок., мг/дм ³	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si	M	Химический тип*
Трещинно-жильные воды гранитоидов (группа I)																
13.05.2019	Тулинское месторождение	7.8	191.0	6.15	11	0.65	537	67	32	141	41	37	2.40	8.63	910	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
30.05.2019	»	7.5	250.0	3.56	173	1.43	586	52	36	112	46	56	2.15	6.41	890	HCO ₃ Na-Mg-Ca
27.06.2019	»	7.5	169.1	2.86	218	0.12	530	54	28	148	34	33	2.23	6.79	828	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
01.08.2019	»	7.4	197.3	3.65	98	1.00	460	96	30	112	39	35	2.25	8.14	774	»
03.09.2019	»	7.6	231.1	6.75	247	0.64	482	47	18	108	31	31	2.13	7.67	720	»
09.10.2019	»	7.5	197.8	6.65	160	0.12	530	54	28	148	34	33	2.23	6.48	828	»
12.11.2019	»	7.6	197.3	7.14	218	0.34	561	25	29	121	38	31	2.13	7.47	807	HCO ₃ Na-Mg-Ca
11.12.2019	»	7.6	190.5	7.31	217	—	522	57	29	115	40	32	2.40	8.20	799	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
21.01.2020	»	7.6	214.3	6.71	87	—	500	61	29	130	37	34	2.10	8.25	852	»
12.02.2020	»	7.6	196.2	6.00	107	0.38	393	69	35	101	42	28	2.24	7.98	724	Cl-SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
18.03.2020	»	7.6	185.2	5.78	276	0.32	454	59	30	107	31	38	2.70	9.02	721	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
09.08.2019	Скалинное проявление	6.9	84.6	3.80	673	1.42	67	215	6	120	22	29	5.06	8.34	787	SO ₄ Ca
09.08.2019	»	6.9	150.5	4.60	515	1.46	140	106	7	105	22	27	4.10	8.22	773	HCO ₃ -SO ₄ Ca
05.08.2020	»	7.0	167.0	4.49	154	1.76	98	73	4	63	19	20	4.45	10.21	282	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg
05.08.2020	»	7.0	164.5	3.75	259	1.60	98	77	4	62	13	21	4.47	9.96	279	HCO ₃ -SO ₄ -Ca
21.05.2019	Проявление Борок	8.3	261.0	9.30	17	1.60	378	96	38	101	22	50	4.20	6.98	688	Cl-SO ₄ -HCO ₃ Mg-Na-Ca
21.05.2019	»	8.1	225.0	10.58	19	1.60	371	107	32	109	25	41	4.00	0.89	689	SO ₄ -HCO ₃ Na-Mg-Ca
21.05.2019	»	8.3	256.3	10.90	4	1.00	378	90	34	102	19	54	3.90	7.07	681	Cl-SO ₄ -HCO ₃ Mg-Na-Ca
21.05.2019	»	8.0	233.0	9.61	12	1.20	366	89	35	102	25	38	3.10	5.89	657	HCO ₃ Ca
21.05.2019	»	8.3	246.5	11.21	1	1.00	348	82	28	90	21	45	3.60	6.70	617	»
21.05.2019	»	8.3	244.7	11.43	8	1.60	388	58	25	99	22	35	2.70	5.96	629	»
21.05.2019	»	8.5	215.8	11.10	16	1.40	386	61	5	95	18	32	5.00	5.03	602	»
21.05.2019	»	7.8	222.3	9.42	55	1.65	364	54	5	84	18	36	3.90	6.92	565	»
06.07.2020	»	7.6	194.3	3.61	45	0.96	319	111	36	97	26	44	4.65	7.74	660	HCO ₃ -SO ₄ Ca
06.07.2020	»	8.2	195.1	8.55	38	1.12	308	113	29	94	24	37	3.86	6.70	619	»
06.07.2020	»	7.6	184.7	3.91	88	2.08	320	118	28	95	22	50	6.24	10.53	663	HCO ₃ -SO ₄ Ca-Na
06.07.2020	»	7.9	201.7	7.53	51	0.96	352	77	41	101	22	41	4.50	6.56	652	HCO ₃ Ca
06.07.2020	»	8.0	150.2	7.14	57	0.80	272	116	34	91	21	43	3.92	7.11	605	HCO ₃ -SO ₄ Ca

20.05.2020	Проявление Седова Занмка	7.6	10.2	3.32	150	0.48	259	16	3	72	12	0.34	0.75	15.06	364	HCO ₃ Ca
19.06.2020	»	7.6	-40.2	3.62	201	1.15	311	15	6	73	15	19	0.86	17.63	444	»
19.06.2020	»	7.5	28.4	5.24	14	0.83	349	34	9	110	12	7	1.57	4.34	532	»
Среднее значение		7.7	181.1	6.63	135	1.06	369	76	24	103	26	34	3.22	7.84	666	—
Воды зоны региональной трещиноватости карбонатно-терригенных по составу водовмещающих пород (группа II)																
27.08.2019	Инские источники	7.5	197.2	7.09	66	0.34	283	13	6	82	13	5	0.44	6.47	421	HCO ₃ Mg-Ca
27.08.2019	»	7.4	202.3	8.88	56	0.50	317	16	5	94	10	7	0.37	5.38	460	»
27.08.2019	»	8.3	184.4	10.12	8	0.37	273	11	4	72	13	6	0.44	5.62	389	»
27.08.2019	»	7.1	206.1	6.76	65	1.50	290	32	8	86	15	7	0.31	4.14	447	SO ₄ -HCO ₃ Mg-Ca
07.11.2019	»	7.5	194.8	10.09	92	0.70	330	8	5	84	15	5	0.55	8.20	447	HCO ₃ Mg-Ca
07.11.2019	»	8.3	211.2	10.72	11	0.34	299	6	3	77	14	7	0.55	7.62	413	»
07.11.2019	»	7.1	201.8	6.75	127	0.50	390	12	7	100	17	10	0.48	8.61	536	»
24.06.2020	»	7.2	211.2	8.05	5	5.10	354	13	3	82	26	6	0.51	7.05	502	»
24.06.2020	»	7.1	214.0	5.69	130	0.51	354	32	10	92	27	9	0.92	6.88	548	»
03.06.2019	Святой источник, с. Верх-Тула	7.4	-45.0	0.52	28	1.70	512	12	7	80	42	32	1.12	4.07	686	HCO ₃ Na-Mg-Ca
27.06.2019	»	7.5	-64.0	1.06	16	0.36	445	5	1.10	80	28	27	1.52	6.62	587	»
24.02.2020	»	7.5	-27.7	2.02	—	1.39	520	20	5	96	37	30	1.37	4.31	714	»
23.06.2020	»	7.5	-50.7	1.21	17	1.18	503	14	1.08	100	28	36	1.69	6.95	695	»
07.07.2020	»	7.6	-55.2	1.96	11	2.40	470	8	7	90	28	34	1.54	7.04	650	»
03.08.2021	»	7.5	-46.6	1.28	—	1.80	503	19	4	96	35	32	1.47	6.90	710	»
Среднее значение		7.5	102.3	5.48	49	1.25	390	15	5	87	23	17	0.89	6.39	547	—

Примечание. Прочерк — отсутствие данных. П.ок. — перманганатная окисляемость. М — минерализация.

* Название химического типа дано по классификации С.А. Шукарева [1934] (в формулу добавлены макрокомпоненты с содержанием > 10 %-экв.).

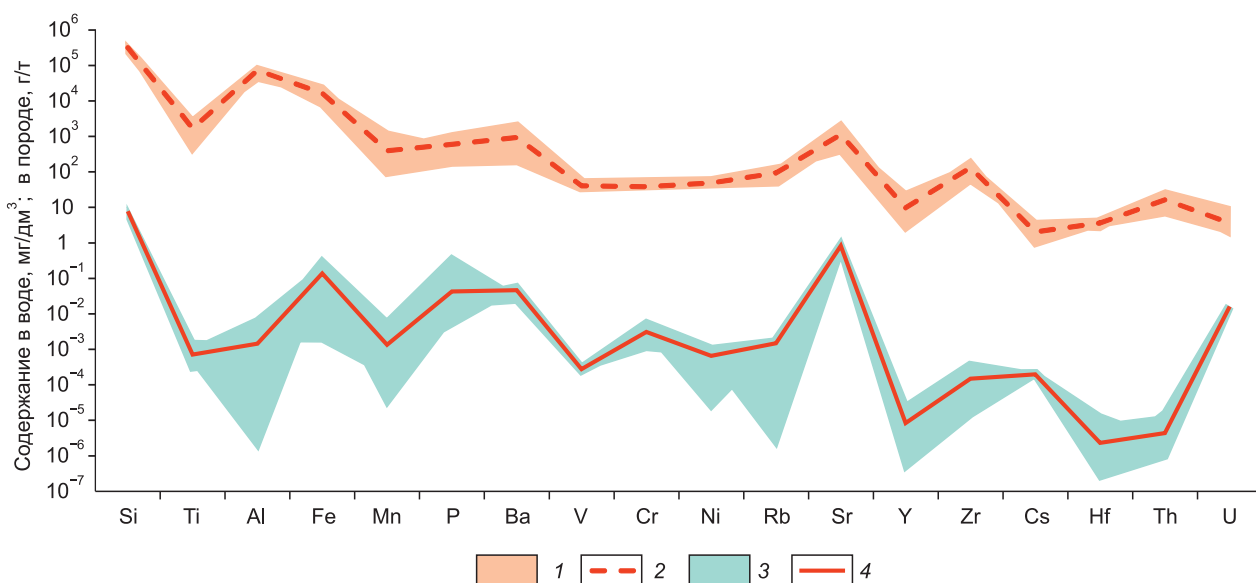


Рис. 6. Спектры распределения микрокомпонентов в водах Тулинского месторождения и во вмещающих их породах.

1 — химический состав пород, 2 — среднее по породам, 3 — химический состав вод, 4 — среднее по водам.

ний элементов в воде к вмещающим породам или к кларку литосферы и коэффициенты водной миграции, по [Перельман, 1975]. Согласно рассчитанным коэффициентам концентрации установлено, что в водах в большей мере накапливаются I (0.13), Br (0.05), Se (0.03), B (0.03) и Te (0.01). Это коррелируется с рассчитанными коэффициентами водной миграции: очень сильной интенсивностью обладают: I (159.6), Br (59.1), Se (40.2), B (13.1) и Te (12.1), сильной: U (7.9), Sr (3.8), средней: Li (0.55), Mo (0.52), Pd (0.24), Sb (0.34), Ba (0.11) и слабой (инертной): As (0.089), P (0.070), Sc (0.051), W (0.049), Cs (0.044), Cr (0.041), Si (0.034), Sn (0.034), Zn (0.032), Cu (0.031), Rb (0.019), Ni (0.016), Pb (0.013), Co (0.005), Fe (0.004), V (0.004), Ge (0.004), Mn (0.002), Zr (0.001), Hf (0.0006), Th (0.0006), Y (0.0004), Ti (0.0002), Ga (0.0002), Al ($2.2 \cdot 10^{-5}$).

Радионуклидный состав природных вод. Результаты радиохимических исследований природных вод представляют большой интерес, особенно для месторождений минеральных вод. Активность ^{222}Rn в водах Тулинского месторождения варьирует в диапазоне от 173 до 276 Бк/дм³, что позволяет отнести их к классам очень слаборадоновых и слаборадоновых, по классификации Н.И. Толстихина [Посохов, Толстихин, 1977]. Суммарная α -активность вод не превышает 891 мБк/дм³, а β -активность 80 мБк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах в следующих пределах (мг/дм³): ^{238}U от 0.015 до 0.017 и ^{226}Ra до $4.93 \cdot 10^{-10}$. Впервые в водах Тулинского месторождения изучено распределение тория (^{232}Th), концентрации которого составили от $9.59 \cdot 10^{-7}$ до $1.58 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. Априори считалось, еще со времен В.И. Вернадского, что Th и продукты его распада в воде присутствуют в столь ничтожно малых количествах, которые нельзя было зафиксировать. Как писал великий естествоиспытатель: «...торий стоит вне геохимии воды, торий не входит в водный режим Земли...» [Вернадский, 1997, с. 153]. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах варьирует в интервале от $5.81 \cdot 10^{-5}$ до $9.42 \cdot 10^{-4}$, что является ожидаемым для окислительных геохимических обстановок. Активность изотопов урана и радия (мБк/дм³) составляет: ^{234}U — 706, ^{238}U — 196, ^{226}Ra — 18 и ^{228}Ra — 20. Уран-изотопное отношение (γ) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в минеральных радоновых водах не превышает 3.6.

Для сравнения: в трещинно-жильных водах гранитоидов проявлений Борок и Скалинское активность ^{222}Rn варьирует от 16—88 до 154—474 Бк/дм³. Суммарная β -активность вод составляет в первом случае 281 мБк/дм³, а во втором — 5384 мБк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах в следующих пределах (мг/дм³): ^{238}U от 0.009—0.210 до 0.94—1.40; ^{232}Th от $1.00 \cdot 10^{-6}$ — $9.62 \cdot 10^{-5}$ до $3.93 \cdot 10^{-5}$ — $2.16 \cdot 10^{-3}$, а содержание ^{226}Ra в среднем от $2.69 \cdot 10^{-9}$ до $1.42 \cdot 10^{-7}$ соответственно. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах варьирует в интервале от $9.71 \cdot 10^{-5}$ — $1.15 \cdot 10^{-3}$ до $4.20 \cdot 10^{-5}$ — $1.78 \cdot 10^{-3}$. Активность изотопов урана и радия в водах проявлений Борок и Скалинское составляет (мБк/дм³) соответственно: ^{234}U — 2208 и 399, ^{238}U — 902 и 140, ^{226}Ra — 98.3 и 5174.1, ^{228}Ra — 71.3 и 1412.2. Уран-изотопное отношение (γ) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ изменяется в небольшом интервале и составляет 2.45—2.85, что говорит о схожих глубинах циркуляции радоновых вод.

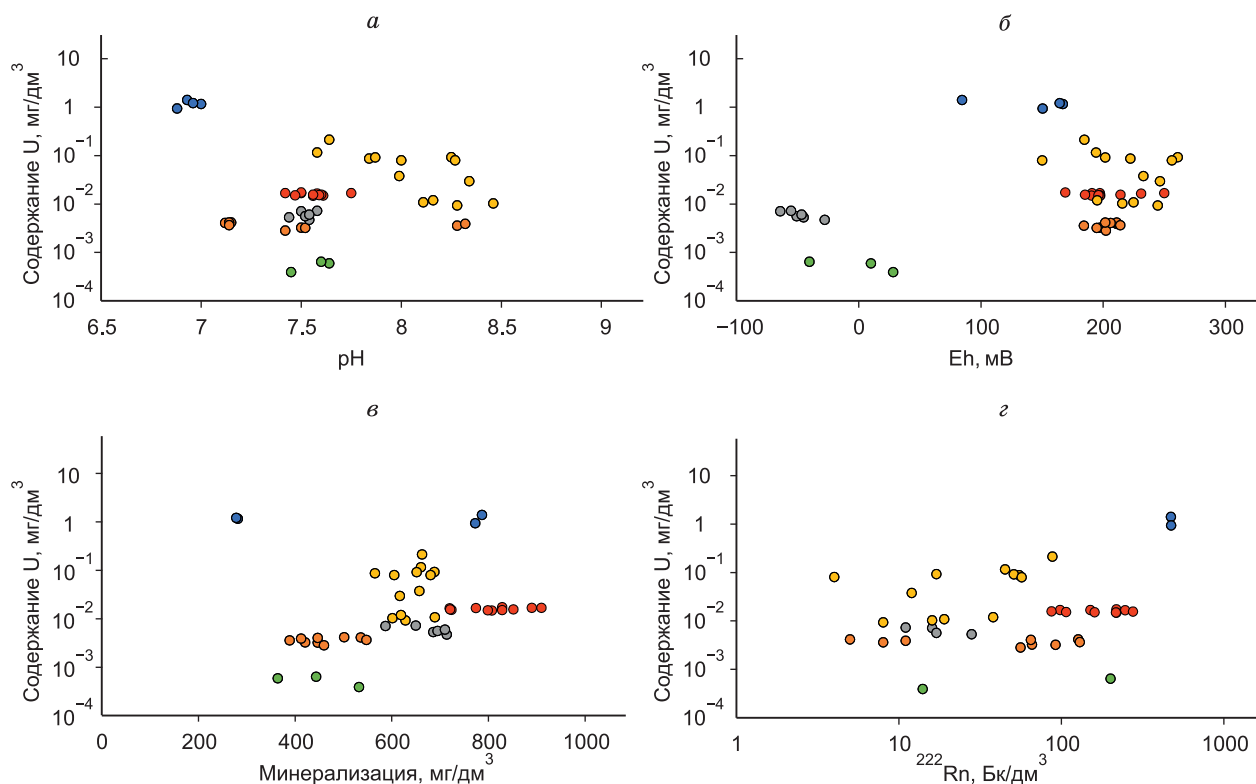


Рис. 7. Зависимость содержания урана от pH (а), Eh (б), общей минерализации (в), активности радона (г).

Усл. обозн. см. на рис. 4.

В водах фонового состава (Святой источник в с. Верх-Тула) активность ^{222}Rn варьирует от 7 до 28 Бк/дм³. Суммарная α -активность вод составляет 327 мБк/дм³, а β -активность 20 мБк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах в следующих пределах (мг/дм³): ^{238}U от 0.005 до 0.007; ^{232}Th от $3.01 \cdot 10^{-7}$ до $8.00 \cdot 10^{-6}$, а содержание ^{226}Ra не превышает $2.46 \cdot 10^{-10}$. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах варьирует в интервале от $6.38 \cdot 10^{-5}$ до $4.29 \cdot 10^{-3}$. Следует отметить, что несмотря на более низкие и сопоставимые концентрации ^{238}U и ^{232}Th в водах из скважин с. Верх-Тула составляют $3.80 \cdot 10^{-6}$ и $8.00 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ соответственно, а отношения $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ достигают 1.84—2.96. Активность изотопов урана и радия (мБк/дм³) в водах Святого источника составляет: ^{234}U — 147, ^{238}U — 115, ^{226}Ra — 9 и ^{228}Ra — 7, уран-изотопное отношение (γ) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ не превышает 1.3, что говорит об их неглубокой циркуляции.

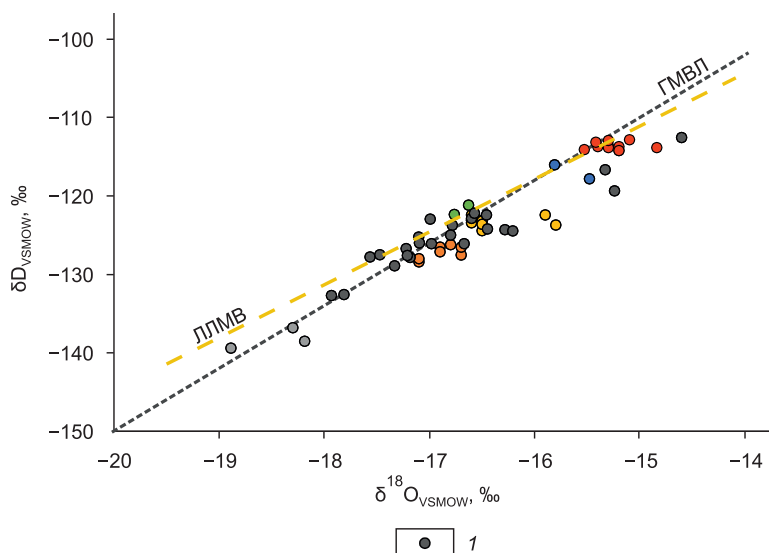
Изученные воды находятся преимущественно в окислительных условиях. Поэтому среди радионуклидов наибольшей миграционной способностью обладает уран. Выявлена довольно интересная картина в его распределении в зависимости от рассматриваемых геохимических разновидностей природных вод (рис. 7). В настоящее время максимальные концентрации урана установлены в радоновых водах Скалинского проявления, где они составляют 0.94—1.40 мг/дм³ [Novikov et al., 2021]. На втором месте по степени обогащенности ураном закономерно стоят воды Тулинского месторождения и проявления Борок с содержаниями $9.30 \cdot 10^{-3}$ —0.21 мг/дм³ [Сухорукова, 2022; Деркачев и др., 2022]. Воды фонового состава, представленные Святым источником, содержат $4.73 \cdot 10^{-3}$ — $7.26 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ урана [Novikov et al., 2023a]. Наиболее низкие концентрации среди рассмотренных проявлений установлены в водах Инских источников — $2.83 \cdot 10^{-3}$ — $4.16 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ [Новиков и др., 2022б] и проявления Седова Заимка — $3.91 \cdot 10^{-4}$ — $6.39 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ [Новиков и др., 2022в].

Изотопный состав водорода, кислорода вод и DIC. На рисунке 8 представлены данные по изотопному составу вод Тулинского месторождения радоновых вод в сопоставлении с другими ранее изученными объектами Новосибирской области [Новиков и др., 2022а; 2022б, 2022в]. Также на рисунке приведены глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ) [Craig, 1961; Hoefs, 2018] и локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ) [Новиков и др., 2022а].

Для отдельных объектов изотопный состав вод существенно различается. Воды Тулинского месторождения имеют самые тяжелые значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD среди всех перечисленных объектов: от -15.5 до

Рис. 8. Изотопный состав вод Тулинского месторождения и аналогичных объектов (источников радоновых вод) Новосибирской области. ГЛМВ, по [Craig, 1961], ЛЛМВ, по [Новиков и др., 2022a].

1 — Новобибеевское проявление. Остальные усл. обозн. см. на рис. 4.



–14.8 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и от –114 до –113 ‰ для δD . Изотопный состав вод других представленных объектов несколько легче: для вод Скалинского проявления $\delta^{18}\text{O}$ варьирует от –15.8 до –15.5 ‰ при δD от –118 до –116 ‰; воды проявлений Борок и Седова Займка имеют близкие изотопные составы кислорода и водорода ($\delta^{18}\text{O}$ от –16.8 до –15.8 ‰ при δD от –124 до –121 ‰); радоновые воды Инских источников имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ от –17.1 до –16.7 ‰ при δD от –128 до –126 ‰. Самый легкий изотопный состав характерен для вод Святого источника, где значения $\delta^{18}\text{O}$ составляют от –18.9 до –18.2 ‰ при δD от –139 до –137 ‰.

Несмотря на определенные различия изотопного состава вод различных объектов, соответствующие им точки на рис. 8 располагаются очень близко к ГЛМВ и ЛЛМВ, что свидетельствует об их метеорном происхождении [Boral et al., 2019; Aydin et al., 2020]. Различие значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD отдельных месторождений может быть обусловлено несколькими факторами. Наиболее вероятным представляется географический фактор, т. е. существенное удаление областей питания индивидуальных объектов и связанное с этим различие изотопного состава питающих осадков [Ферронский, Поляков, 2009; Boral et al., 2019]. Еще одним важным фактором могут служить различия в сезонности питания отдельных месторождений и различия вкладов осадков разных сезонов. Несмотря на то, что для неглубокозалегающих подземных вод зоны активного водообмена характерен усредненный изотопный состав вод атмосферных осадков за весь сезон [Ферронский, Поляков, 2009], вполне вероятным может быть различие в накоплении и поглощении грунтом атмосферных осадков отдельных сезонов, связанное с особенностями рельефа и его проницаемостью для вод. Например, для областей питания с выраженным накоплением осадков холодного времени года следует ожидать смещения изотопного состава подземных вод к области более легких значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Смещение акцента питания подземных вод к осадкам теплого периода года, напротив, приведет к утяжелению значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Соответственно, для вод Тулинского месторождения следует предполагать предпочтительность питания атмосферными осадками теплого периода года. Альтернативным фактором влияния можно также предположить и высотный эффект [Dansgaard, 1964], однако в Новосибирской области перепад высот крайне мал, и существенного влияния на изотопный состав атмосферных осадков он бы не оказал.

Для отдельных точек на рис. 8 наблюдается смещение относительно ГЛМВ и ЛЛМВ. Сдвиги точек относительно ГЛМВ принято описывать расчетными величинами: дейтериевым эксцессом d [Dansgaard, 1964] — при сдвигах влево и изотопным кислородным сдвигом KC [Craig, 1961] — при сдвигах вправо. Обе величины выражаются в ‰. В нашем случае для большинства точек эти величины не превышают значение аналитической погрешности (0.3 ‰ по кислороду и 2.0 ‰ по водороду). Для отдельных точек Тулинского месторождения, проявлений Инские источники, Борок и Скалинское, значения KC достигают 0.5—0.9 ‰. Скорее всего, это обусловлено проявлением эффекта испарения вод до их инфильтрации [Chafouq et al., 2018; Newman et al., 2020].

Изотопный состав неорганического углерода, растворенного в водах Тулинского месторождения. На рисунке 9 представлена изотопно-концентрационная характеристика (ИКХ) водорастворенного неорганического углерода (ВНУ) для вод Тулинского месторождения радоновых вод и соответствующих родственных объектов Новосибирской области. Как было показано в работах [Пыряев и др., 2022, 2023], ИКХ является высокочувствительным инструментом, позволяющим произвести идентификацию отдельных источников/водоемов даже при близких изотопных составах их вод.

Содержание ВНУ определяли как мольную сумму трех форм угольной кислоты, присутствующей в водном растворе: $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Содержание отдельных диссоциатов угольной кислоты определяли титриметрически. Соответственно, изотопный состав углерода представлен для общей смеси всех трех

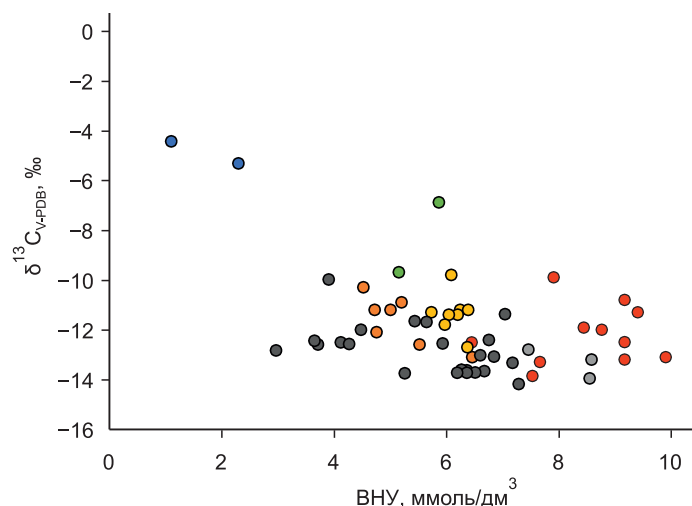


Рис. 9. Изотопно-концентрационная характеристика ВНУ для вод Тулинского месторождения радоновых вод в сопоставлении с водами аналогичных объектов Новосибирской области.

Усл. обозн. см. на рис. 4, 8.

состав углерода гидрокарбонат-иона и при необходимости использовать соответствующий коэффициент фракционирования при переходе CO_2 в газовую фазу [Zhang, 1995].

Из рисунка 9 видно, что ВНУ для изученных вод существенно варьирует как по его содержанию в водах, так и по изотопному составу. Самое низкое содержание ВНУ характерно для вод Скалинского проявления — до 3 ммоль/л. Эти же пробы имеют и самый тяжелый изотопный состав углерода — от -4 до -6 ‰. Следующими по изотопному составу углерода следуют воды Седовой Заимки со значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -6 до -10 ‰ при содержаниях ВНУ от 5 до 6 ммоль/л. Оставшиеся воды в наибольшей степени обогащены как самим ВНУ (от 4 до 10 ммоль/л), так и его легким изотопом, т. е. имеют наиболее легкий изотопный состав — от -10 до -14 ‰.

Полученная ИКХ всех изученных вод указывает на их питание углеродом из внешних источников. Как было показано в работе [Das et al., 2005], концентрация ВНУ в дождевой воде, образуемая при поглощении атмосферной углекислоты, не превышает 10 мкмоль/л. Авторы работы [Górka et al., 2011] на примере атмосферных осадков в городской черте Вроцлава (Польша) показали, что содержание гидрокарбонат-иона в них за год наблюдений не превышало 0.1 ммоль/л. В нашем случае концентрация ВНУ была выше указанных реперных значений как минимум на порядок. По сути, наименее измененными по содержанию ВНУ относительно атмосферных осадков можно рассматривать воды Скалинского проявления. Для всех других вод концентрация ВНУ явно указывает на захват водами при их инфильтрации дополнительной углекислоты, источники которой можно оценить по изотопному составу водорастворенного углерода.

Изотопный состав ВНУ для изученных вод — вполне ординарный для поверхностных и грунтовых вод неглубоких водоносных горизонтов [Das et al., 2005], где происходит захват биогенной и диффузионной углекислоты и дальнейшее ее участие в процессах выветривания карбонат-силикатных пород и газообмена с окружающей атмосферой, также приводящее к вариациям изотопного состава ВНУ [Mickler et al., 2019]. Соответствующие пропорции источников и процессы преобразования изотопного состава ВНУ определяют фиксируемое при анализе значение $\delta^{13}\text{C}$. В нашем случае с высокой долей вероятности можно сказать об участии большого количества биогенной углекислоты в формировании ВНУ для большинства изученных вод. В меньшей степени это проявляется для вод Седовой Заимки, где изотопный состав углерода углекислоты близок к атмосферному с учетом коэффициента фракционирования при переходе воздушного CO_2 из газовой в водную фазу [Zhang et al., 1995]. Воды Скалинского проявления, очевидно, в наименьшей степени насыщались биогенной углекислотой и участвовали в выветривании карбонатсодержащих пород.

Самое важное наблюдение, полученное из анализа рис. 8 и 9, заключается в сопоставлении изотопной характеристики самих вод с изотопно-концентрационной характеристикой ВНУ. Из рисунка 8 видно, что воды Тулинского месторождения и Скалинского проявления имеют очень близкие изотопные составы вод, в то время как их изотопно-концентрационные характеристики разительно отличаются: изотопно-тяжелый ВНУ с невысоким содержанием для вод Скалинского месторождения и изотопно-легкий ВНУ с содержанием почти на порядок большим для Тулинского месторождения.

Проведенный комплекс изотопных исследований позволил четко идентифицировать воды отдельных месторождений, используя совмещение изотопной характеристики самих вод с изотопно-концентрационной характеристикой ВНУ. Изотопный состав вод указывает на их метеорно-инфильтрационное происхождение. При инфильтрации для большинства из них характерен захват биогенной углекислоты.

Взаимодействие в системе вода—горная порода позволяет наиболее полно изучить механизмы формирования вод и вторичного минералообразования, источники поступления химических элементов в раствор и роль различных факторов в формировании состава вод [Шварцев, 2012].

Полученные результаты по формам миграции химических элементов позволяют дать прогнозную оценку по направленности процессов аутигенного минералообразования в системе вода—порода. На рисунке 10 показаны зависимости индексов насыщения радоновых вод к ряду минеральных фаз относительно их общей минерализации и pH для карбонатных (арагонит, кальцит, доломит, гунтит, магнезит, родохрозит, смитсонит, стронцианит, витерит) и сульфатных минералов (ангидрит, барит, целестин, гипс, К-ярозит), гидроксидов (бемит, диаспор, гиббсит, феррогидрит), оксидов (куприт), а также алюмо-силикатов (галлуазит, имоголит, каолинит).

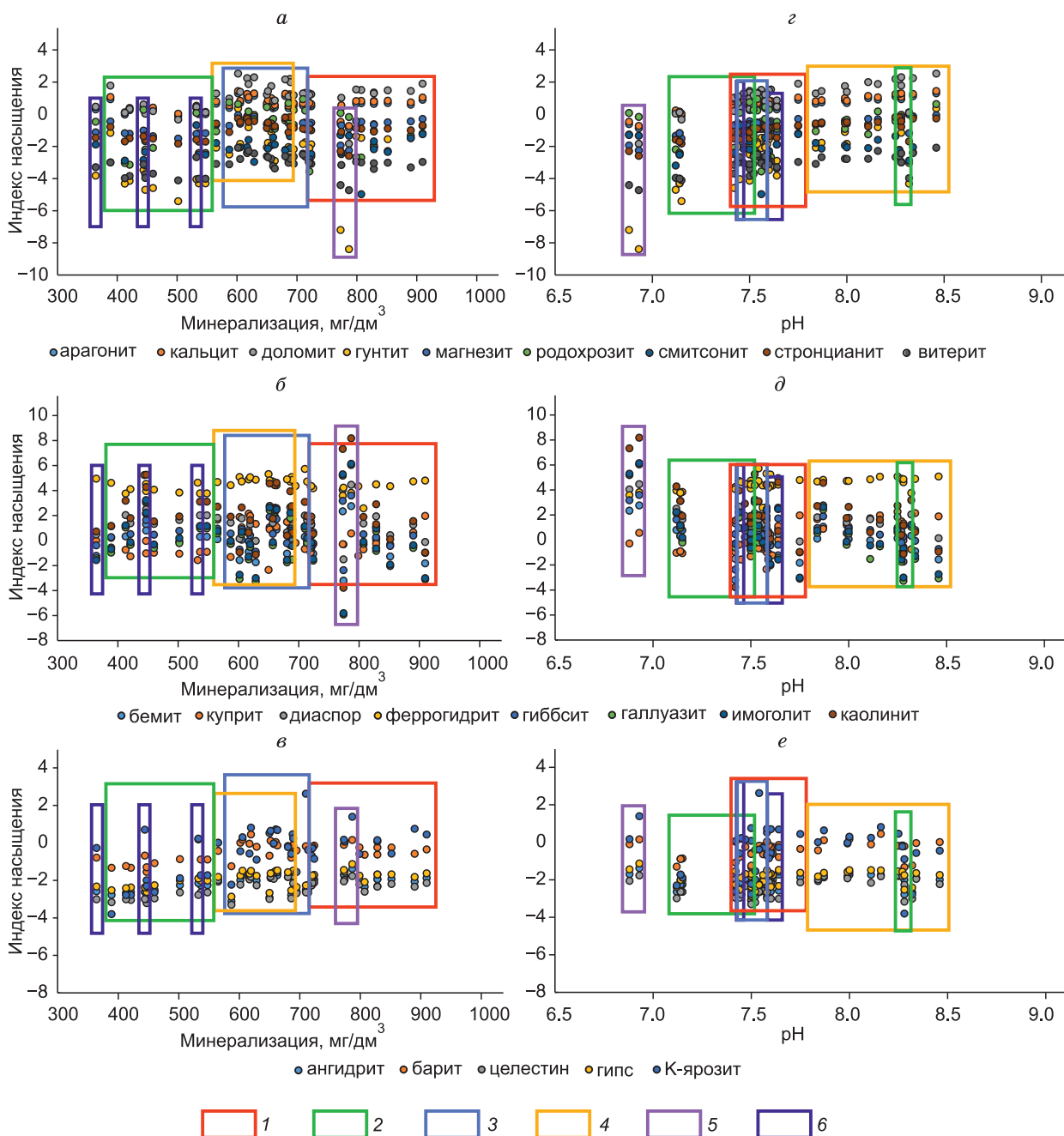


Рис. 10. Индексы насыщения радоновых вод к ряду минеральных фаз относительно их общей минерализации и pH.

1 — Тулинское месторождение; 2 — Инские источники; 3 — Святой источник; проявления: 4 — Борок, 5 — Скалинское, 6 — Седова Заимка. а—е — пояснения см. в тексте.

Индексы насыщения радоновых вод относительно карбонатных минералов выявили их пересыщение к арагониту, кальциту и доломиту во всех изученных объектах, кроме вод Скалинского проявления (см. рис. 10, а). Такая ситуация вполне логична, так как на изучаемой территории повсеместно распространены карбонатные отложения, из которых в результате их растворения и гидролиза алюмосиликатов в раствор поступают Ca^{2+} и Mg^{2+} . Также воды пересыщены относительно диаспора, феррогидрита, гиббсита, имоголита и каолинита (см. рис. 10, б), что может приводить к их осаждению в виде вторичных минеральных фаз. Индексы насыщения к ангидриту, бариту, целестину, гипсу и К-ярозиту увеличиваются с ростом величины общей минерализации радоновых вод (см. рис. 10, в), при этом пересыщение установлено только относительно последнего, к остальным минералам изученные воды недонасыщены, что указывает на малое количество растворимых сульфатных минеральных фаз в водовмещающих породах. Установлено, что с ростом величины pH (рис. 10, г—е) возрастают индексы насыщения радоновых вод относительно основных карбонатных минералов.

В настоящей работе изучены умеренно и собственно пресные воды с величиной общей минерализации от 389 до 910 мг/дм³ и pH от 6.9 до 8.5, которые представляют радоновые воды инфильтрационного генезиса. Практически все воды насыщены по отношению к карбонатным минералам, что предполагает осаждение кальцита, доломита и магнезита в виде вторичной минеральной фазы. При этом воды Скалинского проявления являются повсеместно ненасыщенными к ним (рис. 11). Анализ термодинамических диаграмм [Novikov, 2020] с нанесением точек активностей компонентов состава радоновых вод показал, что они локализуются в основном в полях устойчивости глинистых минералов (каолинит, Na-, Ca-, Mg-монтмориллонит), слоистых силикатов (талек) и цеолитов (ломонтит). Отдельные точки попадают в поля устойчивости силикатов (Mg-хлорит).

Трещинно-жильные воды гранитоидов Тулинского месторождения, помимо общего насыщения к карбонатным минералам, отличаются довольно плотным расположением точек на диаграммах стабильности натриевых (каолинит), кальциевых (ломонтит) и магниевых (талек) алюмосиликатов. Среди причин неравновесности системы вода—порода присутствует вынос подземными водами продуктов реакции гидролиза, при которой образуется гидроксильная группа OH^- , уравнивающая заряд подвижных катионов. При этом практически вся образующаяся при гидролизе щелочность нейтрализуется формируемыми кислотными продуктами. Прежде всего, это углекислый газ, который, взаимодействуя с гидроксильными группами, формирует гидрокарбонат-ион, что и подтверждается фактическими данными.

Изученные воды Тулинского месторождения являются нейтральными, собственно пресными с содержанием кремния от 6.41 до 9.02 мг/дм³. По результатам термодинамических расчетов, воды равновесны не только с карбонатными минералами, но и с гидрослюдами. В связи с этим можно предположить, что воды Тулинского месторождения относятся к кремнисто-натриевому геохимическому типу, по [Шварцев, 2012]. К этому же типу относятся и воды из проявлений Скалинское, Борок и Седова Заимка. Воды Инских и Святого источников относятся к алюминиево-кремнистому геохимическому типу, так как выявлено равновесие с каолинитом, а также по значениям pH воды нейтральные пресные.

Установлено, что минеральные новообразования формируются из раствора строго определенного химического состава в соответствующей геохимической среде. Решающее влияние на результат гидролиза силикатов оказывает содержание в радоновых водах соединений кремния. Более низкие концентрации приводят к образованию каолинита, более высокие — к образованию хлоритов [Novikov, 2020].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. В гидрогеологическом разрезе Тулинского месторождения минеральных радоновых вод геолого-разведочными работами установлено два водоносных комплекса. Первый представлен поровыми водами четвертичных отложений, локализованными в голоценовом аллювиальном водоносном горизонте и водоносных горизонтах краснодубровской и кочковской свит. Второй включает трещинно-жильные воды гранитоидов главной фазы Новосибирского массива.

2. Минеральные воды собственно пресные $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ Na-Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 720 до 910 мг/дм³ и содержанием кремния 6.41—9.02 мг/дм³. Они характеризуются pH от нейтральных до слабощелочных (7.3—7.7), окислительной геохимической обстановкой с Eh 169.1—250.0 мВ и содержанием $\text{O}_{2\text{ расств.}}$ 2.86—7.37 мг/дм³. Средние величины геохимических коэффициентов у минеральных вод составляют: Ca/Na = 3.5; Ca/Mg = 3.3; Ca/Si = 16.1; Mg/Si = 5.0; Na/Si = 4.7; Si/Na = 0.2; rNa/rCl = 1.4 и $\text{SO}_4/\text{Cl} = 2.0$. Имеющиеся данные позволяют их относить к геохимической разновидности трещинно-жильных вод гранитоидов.

3. Установленная активность ^{222}Rn варьирует в диапазоне 160—276 Бк/дм³; содержание: ^{238}U от 0.015 до 0.017 мг/дм³, ^{232}Th от $9.59 \cdot 10^{-7}$ до $1.58 \cdot 10^{-5}$ и ^{226}Ra до $4.93 \cdot 10^{-10}$. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах варьирует в интервале от $5.81 \cdot 10^{-5}$ до $9.42 \cdot 10^{-4}$. Суммарная α -активность вод не превышает 891 мБк/дм³,

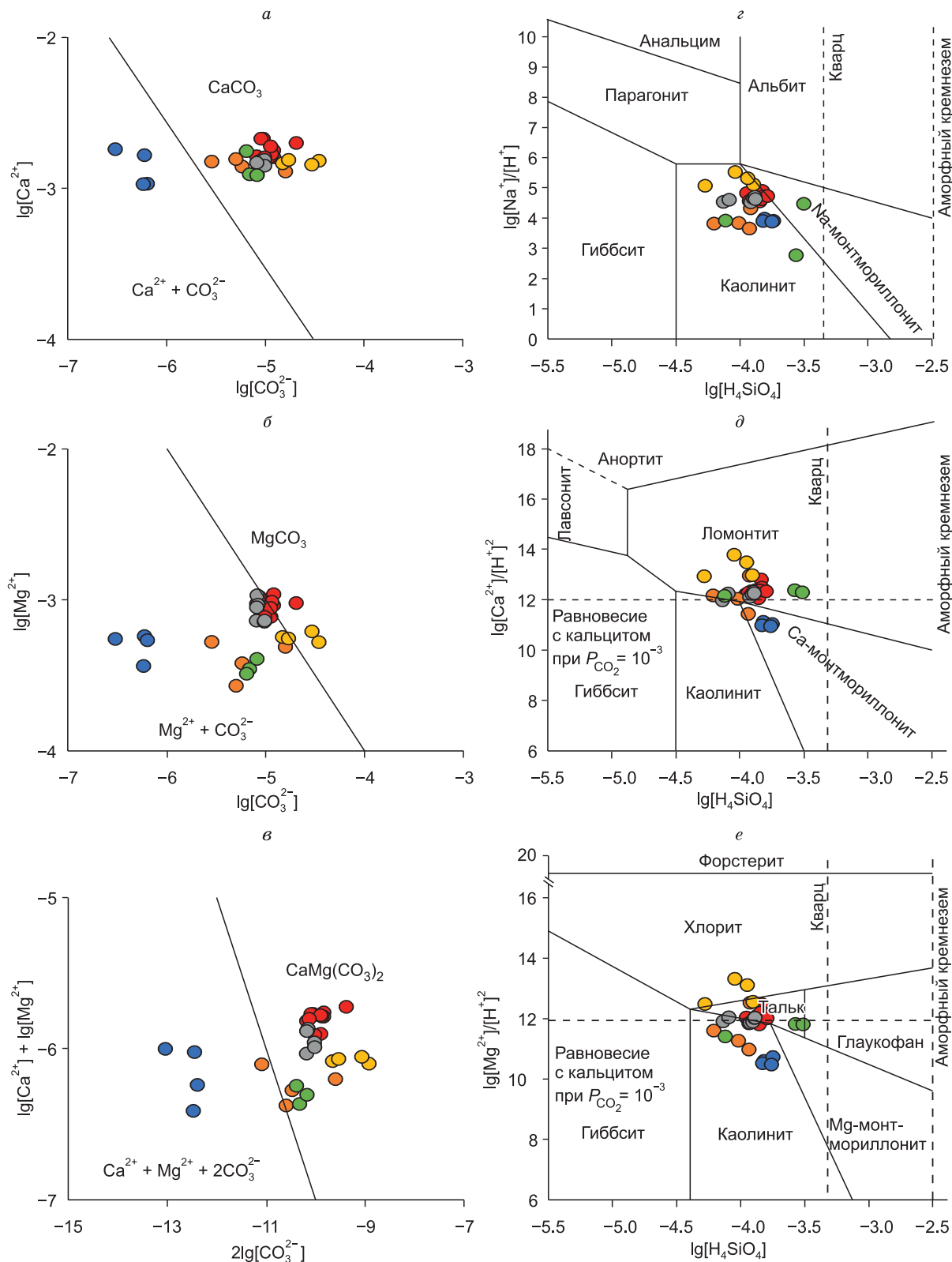


Рис. 11. Диаграммы стабильности карбонатных (а—в) и алюмосиликатных (з—е) минералов при стандартных условиях с нанесением точек состава радоновых вод.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

а β -активность 80 мБк/дм³. Активность изотопов урана и радия (мБк/дм³) составляет: ²³⁴U — 706, ²³⁸U — 196, ²²⁶Ra — 18 и ²²⁸Ra — 20. Уран-изотопное отношение (γ) ²³⁴U/²³⁸U в минеральных радоновых водах не превышает 3.6.

4. По изотопному составу воды имеют метеорно-инфильтрационное происхождение. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах меняется от –15.4 до –15.1 ‰, δD от –114.2 до –112.8 ‰, при значениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ от –13.9 до –9.9 ‰. Установлена независимость режима питания вод от кратковременных сезонных климатических изменений.

5. По результатам термодинамических расчетов, радоновые воды Тулинского месторождения равновесны не только с карбонатными минералами, но и с гидрослюдами. Основными контролирующими факторами вторичного минералообразования на этой стадии выступают кремнезем, поступающий в раствор при растворении первичных алюмосиликатных минералов, входящих в состав гранитов (калиевый полевой шпат и плагиоклаз) и рН среды. В связи с этим (по классификации С.Л. Шварцева) их следует отнести к кремнисто-натриевому геохимическому типу.

Полевые и аналитические работы по изучению химического состава природных вод выполнены при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014 и № FSWW-2023-0008, аналитические работы по исследованию геохимических особенностей горных пород, изотопного состава водорода, кислорода вод и DIC — при поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

ЛИТЕРАТУРА

Бабин Г.А., Черных А.И., Головина А.Г., Жигалов С.В., Долгушин С.С., Ветров Е.В., Кораблева Т.В., Бодина Н.А., Светлова Н.А., Федосеев Г.С., Хилько А.П., Епифанов В.А., Лоскутов Ю.И., Лоскутов И.Ю., Михаревич М.В., Пихутин Е.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-44 — Новосибирск. Объяснительная записка. СПб, ВСЕГЕИ, 2015, 392 с. + 4 вкл.

Вараксин Ю.Н., Свиридов В.Г., Росляков Н.А., Афанасьев А.Т., Вавилихин Г.А., Васильев И.П., Виниченко В.И., Леонов А.Н., Марус А.И., Михантьева Л.С., Нестеренко Г.В., Самсонов Г.Л., Сердюк З.Я. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Т. II. Полезные ископаемые. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1998, 254 с.

Вериго Е.К., Быкова В.В., Гусев В.К. Заельцовское месторождение радоновых вод (Новосибирское Приобье) // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири, 1979, т. 14, с. 47—51.

Вернадский В.И. Труды по радиогеологии. М., Наука, 1997, 319 с.

ГОСТ 54316-2020 «Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия». Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. М., Стандартинформ, 2020, 49 с.

Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. Новосибирск, Наука, 1984, с. 99—107.

Деркачев А.С., Максимова А.А., Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Сухорукова А.Ф., Черных А.В., Хвощевская А.А. Природа радиоактивности дренажных вод карьеров Новосибирской области // Горные науки и технологии, 2022, т. 7, № 3, с. 216—230, doi: 10.17073/2500-0632-2022-3-216-230.

Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика, 2018, т. 9, № 4, с. 1255—1274, doi: 10.5800/GT-2018-9-4-0394.

Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Максимова А.А., Пыряев А.Н., Фаге А.Н., Хвощевская А.А., Деркачев А.С., Черных А.В. Первые результаты комплексных изотопно-гидрогеохимических исследований Новобибеевского проявления радоновых вод // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2022а, т. 333, № 1, с. 57—72, doi: 10.18799/24131830/2022/1/3447.

Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Сухорукова А.Ф., Вакуленко Л.Г., Пыряев А.Н., Максимова А.А., Деркачев А.С., Фаге А.Н., Хвощевская А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Мельгунов М.С., Калинин П.Н., Растигеев С.А. Об открытии слаборадоновых вод — Инские источники // Геология и геофизика, 2022б, т. 63 (12), с. 1714—1732, doi: 10.15372/GiG2021181.

Новиков Д.А., Пыряев А.Н., Максимова А.А., Сухорукова А.Ф., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хвощевская А.А. Об открытии слаборадоновых вод — Седова Займка // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2022в, т. 333, № 12, с. 61—73, doi: 10.18799/24131830/2022/12/3735.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2-е. М., Высшая школа, 1975, 342 с.

Посохов Е.В., Толстухин Н.И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). М., Недра, 1977, 240 с.

Пыряев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2022, т. 333, № 5, с. 148—157.

Пыряев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хвашевская А.А. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2023, т. 334, № 2, с. 22—33.

Росляков Н.А., Жмодик С.М., Пахомов В.Г. Естественные радионуклиды в геологической среде Новосибирской области // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы IV Международной конференции (Томск, 4—8 июня 2013 г.). Томск, Изд-во ТПУ, 2013, с. 461—464.

Сухорукова А.Ф. Гидрогеологические условия разработки и гидрогеохимия дренажных вод гранитного карьера Борок // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2022, т. 333, № 5, с. 209—218, doi: 10.18799/24131830/2022/5/3507.

Федосеев Г.С., Жигалов С.В., Крук Н.Н. Гранитные карьеры Новосибирского Приобья: путеводитель экскурсии // II Междунар. геол. конф. «Граниты и эволюция Земли: граниты и континентальная кора». Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2014, 30 с.

Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. М., Научный мир, 2009, 632 с.

Шварцев С.Л. Внутренняя эволюция геологической системы вода—порода // Вестник РАН, 2012, т. 83, № 3, с. 242—251.

Щукарев С.А. Современные представления о составе и строении воды // Известия ГГИ, 1934, № 64.

Atkins M.L., Santos I.R., Perkins A., Maher D.T. Dissolved radon and uranium in groundwater in a potential coal seam gas development region (Richmond River Catchment, Australia) // J. Environ. Radioact., 2016, v. 154, p. 83—92, doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.01.014.

Aydin H., Karakuş H., Mutlu H. Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction // J. Volcanol. Geotherm. Res., 2020, v. 390, 106708, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2019.106708.

Beitollahi M., Ghiassi-Nejad M., Esmaeli A., Dunker R. Radiological studies in the hot spring region of Mahallat, Central Iran // Radiat. Prot. Dosim., 2007, v. 123 (4), p. 505—508, doi: 10.1093/rpd/ncl524.

Bertolo A., Bigliotto C. Radon concentration in waters of geothermal Euganean basin — Veneto, Italy // Radiat. Prot. Dosim., 2004, v. 111 (4), p. 355—358, doi: 10.1093/rpd/nch053.

Böhm C. Radon in Wasser-Überblick für den Kanton Graubünden // Jber. Natf. Ges. Graubünden, 2002, v. 111, p. 49—79.

Boral S., Sen I.S., Ghosal D., Peucker-Ehrenbrink B., Hemingway J.D. Stable water isotope modeling reveals spatio-temporal variability of glacier meltwater contributions to Ganges River headwaters // J. Hydrol., 2019, v. 577, 123983, doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.123983.

Chafouq D., El Mandour A., Elgettafi M., Himi M., Chouikri I., Casas A. Hydrochemical and isotopic characterization of groundwater in the Ghis-Nekor plain (northern Morocco) // J. Afr. Earth Sci., 2018, v. 139, p. 1—13, doi: 10.1016/j.jafrearsci.2017.11.007.

Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science, 1961, v. 133, p. 1702—1703, doi: 10.1126/science.133.3465.1702.

Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation // Tellus, 1964, v. 16 (4), p. 436—468.

Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 236 (1—2), p. 419—429, doi: 10.1016/j.epsl.2005.05.009.

Dueñas C., Fernández M.C., Enríquez C., Carretero J., Liger E. Natural radioactivity levels in Andalusian spas // Water Res., 1998, v. 32 (8), p. 2271—2278, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00472-7.

Epstein S., Mayeda T. Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources // Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, v. 4 (5), p. 213—224, doi: 10.1016/0016-7037(53)90051-9.

Evans M.J., Derry L.A., France-Lanord C. Degassing of metamorphic carbon dioxide from the Nepal Himalaya // Geochem. Geophys. Geosyst., 2008, v. 9 (4), p. 1—18, doi: 10.1029/2007GC001796.

Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jędrysek M.O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂ // Environ. Pollut., 2011, v. 159 (1), p. 294—301, doi: 10.1016/j.envpol.2010.08.027.

Gurler O., Akar U., Kahraman A., Yalcin S., Kaynak G., Gundogdu O. Measurements of radon levels in thermal waters of Bursa, Turkey // Fresenius Environ. Bull., 2010, v. 19 (12), p. 3013—3017.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 8th ed. Springer, 2018, 460 p.

Horváth Á.D., Bohus L.O., Urbani F., Marx G., Piróth A., Greaves E.D. Radon concentrations in hot spring waters in northern Venezuela // *J. Environ. Radioact.*, 2000, v. 47 (2), p. 127—133, doi: 10.1016/S0265-931X(99)00032-6.

Kopec B.G., Feng X., Posmentier E.S., Sonder L.J. Seasonal deuterium excess variations of precipitation at Summit, Greenland, and their climatological significance // *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2019, v. 124, p. 72—91, doi: 10.1029/2018JD028750.

Mickler P.J., Carlson P., Banner J.L., Breecker D.O., Stern L., Guilfoyle A. Quantifying carbon isotope disequilibrium during in-cave evolution of drip water along discreet flow paths // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019, v. 244, p. 182—196, doi: 10.1016/j.gca.2018.09.027.

Mittal S., Rani A., Mehra R. Radon levels in drinking water and soil samples of Jodhpur and Nagaur districts of Rajasthan, India // *Appl. Radiat. Isot.*, 2016, v. 113, p. 53—59, doi: 10.1016/j.apradiso.2016.04.017.

Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2000, v. 14, p. 1044—1046, doi: 10.1002/1097-0231(20000630)14:12<1044::AID-RCM987>3.0.CO;2-3.

Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA // *J. Geochem. Explor.*, 2020, v. 210, Article 106445, p. 15, doi: 10.1016/j.gexplo.2019.106445.

Nikolov J., Todorovic N., Petrovic Pantic T., Forkapic S., Mrdja D., Bikit I., Krmar M., Veskovic M. Exposure to radon in the radon spa Niška Banja, Serbia // *Radiat. Meas.*, 2012, v. 47, p. 443—450, doi: 10.1016/j.radmeas.2012.04.006.

Novikov D.A. Hydrogeochemistry of authigenic mineral formation in Upper Jurassic sediments (the Nadym-Taz interfluvial area, Arctic regions of Western Siberia) // *Appl. Geochem.*, 2020, v. 122, 104704, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104704.

Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia) // *J. Phys. Conf. Ser.*, 2019, v. 1172 (1), 012096.

Novikov D.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Role of water-rock interactions in the formation of the composition of radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia) // *J. Phys. Conf. Ser.*, 2020, v. 1451, 012007, p. 1—5, doi: 10.1088/1742-6596/1451/1/012007.

Novikov D.A., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F., Maksimova A.A., Chernykh A.V., Derkachyov A.S. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia // *Groundwater Sustainable Dev.*, 2021, v. 15, 100674, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100674.

Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Pyryaev A.N., Maksimova A.A., Derkachev A.S., Sukhorukova A.F., Dultsev F.F., Chernykh A.V., Khvashchevskaya A.A., Kalinkin P.N., Petrozhitsky A.V. Radon-rich waters of the Tulinka aquifers, Novosibirsk, Russia // *Groundwater Sustainable Dev.*, 2023a, v. 20, 100886, doi: 10.1016/j.gsd.2022.100886.

Novikov D.A., Dultsev F.F., Maksimova A.A., Derkachev A.S., Chernykh A.V. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of the Kamenskoye hydro-radon occurrence, Novosibirsk, Russia // *Geochemistry*, 2023b, v. 83, 126016, doi: 10.1016/j.chemer.2023.126016.

Poojitha C.G., Sahoo B.K., Ganesh K.E., Pranesha T.S., Sapra B.K. Assessment of radon and thoron exhalation from soils and dissolved radon in ground water in the vicinity of elevated granitic hill, Chikkaballapur district, Karnataka, India // *Radiat. Prot. Dosim.*, 2020, v. 190 (2), p. 185—192, doi: 10.1093/rpd/ncaa099.

Roba C.A., Niță D., Cosma C., Codrea V., Olah Ș. Correlations between radium and radon occurrence and hydrogeochemical features for various geothermal aquifers in Northwestern Romania // *Geothermics*, 2012, v. 42, p. 32—46, doi: 10.1016/j.geothermics.2011.12.001.

Seminsky K.Zh., Burzunova Yu.P., Seminsky A.K., Bobrov A.A. Role of the structural factor in the distribution of high-radon groundwater in the southwestern flank of the South Baikal rift basin // *Geodyn. Tectonophys.*, 2017, v. 8 (4), p. 949—969, doi: 10.5800/GT-2017-8-4-0326.

Song G., Wang X., Chen D., Chen Y. Contribution of ²²²Rn bearing water to indoor radon and indoor air quality assessment in hot spring hotels of Guangdong, China // *J. Environ. Radioact.*, 2011, v. 102 (4), p. 400—406, doi: 10.1016/j.jenvrad.2011.02.010.

Telahigue F., Agoubi B., Souid F., Kharroubi A. Groundwater chemistry and radon-222 distribution in Jerba Island, Tunisia // *J. Environ. Radioact.*, 2018, v. 182, p. 74—84, doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.11.025.

Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59 (1), p. 107—114, doi: 10.1016/0016-7037(95)91550-D.