

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ
МЕТОД
В ГЕОЛОГИИ
И ГИДРОГЕОЛОГИИ

А. И. КОРОТКОВ
А. Н. ПАВЛОВ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД В ГЕОЛОГИИ И ГИДРОГЕОЛОГИИ

А. И. КОРОТКОВ,
А. Н. ПАВЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД • 1972

Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии.
Коротков А. И., Павлов А. Н. Л., «Недра»,
1972. 184 стр.

Монография является первым обобщением опыта использования гидрохимического метода для решения геологических и гидрогеологических задач. Обсуждаются теоретические основы метода; рассматривается оценка по гидрохимическим данным физико-геологических явлений, литологии, структурно-тектонических и геоморфологических особенностей территорий; приводится гидрохимический метод определения возраста природных вод, оценки инфильтрационного питания, скорости и направления движения подземных потоков, величины артезианского стока; излагаются методы оценки геохимических процессов по результатам анализа гидрогеохимических равновесий.

Работа построена на конкретных примерах, в основу которых положены теоретические и полевые исследования авторов и материалы отечественных и зарубежных специалистов. Монография предназначена для широкого круга геологов, гидрогеологов, геохимиков, а также для студентов высших учебных заведений. Таблиц 40, иллюстраций 49, библиография — 236 названий.

Вода — самое мобильное и чуткое природное вещество. Химический состав ее может содержать информацию как о геологических событиях недавнего прошлого, так и о событиях, происшедших миллионы лет назад. Природные воды представляют собой сложную физико-химическую систему, в формировании которой принимают участие разнообразные процессы (испарение и конденсация, растворение, выщелачивание, выпадение солей в осадок, гидратация и дегидратация, сорбция и десорбция, ионный обмен, диффузия, осмотические явления, жизнедеятельность организмов и т. д.). Все эти процессы протекают в различных геологических и геоморфологических условиях, под влиянием климатических факторов и геофизических полей, при постоянном движении самих природных вод. Вопросы формирования химического и газового состава природных вод всегда были и остаются актуальными, с ними связано решение важнейших геологических, геохимических и гидрогеологических задач.

Человеческая практика непрестанно ставит перед наукой новые и новые вопросы, возрастающие числом и сложностью. Для успешного их решения необходимо глубже и тоньше развивать теоретические основы наук о воде, искать не только частные, но и более общие генетические связи между всеми явлениями и процессами, которые определяют движение, химический состав, температуру и другие физико-химические и биологические особенности природных вод. Постановка и методы решения очень многих геологических и гидрогеологических задач базируются на взаимосвязях физико-химических параметров природных вод с факторами, условиями и процессами, которые их определяют и изменяют.

В последние годы в Советском Союзе и за рубежом появилось довольно много работ, в которых некоторые геологические и гидрогеологические вопросы решаются на основе гидрохимических данных. По своей тематике вопросы эти тесно связаны с такими крупными и серьезными проблемами геологии и гидрогеологии, как поиски и разведка полезных ископаемых, определение возраста вод, их динамических запасов, оценка артезианского стока и др. Наряду с этим рассматриваются и частные задачи, носящие как прикладной, так и теоретический характер.

Использование гидрохимических данных для решения некоторых из этих задач уже имеет свою историю (например, гидрохимические

методы поисков полезных ископаемых), для других же гидрохимический метод можно считать принципиально новым, почти неразработанным.

В книге впервые обобщается опыт применения гидрохимического метода для решения различных геологических и гидрогеологических задач. Авторы используют материалы статей, помещенных в отечественных и зарубежных изданиях и зачастую мало известных широкому читателю. Ряд разделов книги построен по результатам полевых исследований авторов, занимающихся вопросами прикладной гидрохимии с 1957 г.

Настоящую работу никоим образом не следует рассматривать как сборник рецептов для решения тех или иных геологических задач гидрохимическим методом. Это скорее анализ состояния вопроса, анализ достижений и открывающихся перспектив. Формальное использование гидрохимического метода без детального изучения геологических и гидрогеологических условий участка, региона может привести к грубым просчетам, и авторы старались показать это в приводимых ими конкретных примерах.

Круг обсуждаемых в работе вопросов и детальность их анализа определяются, с одной стороны, степенью изученности, с другой — личной практической деятельностью авторов, старавшихся во избежание ошибок и неточностей приводить материал, хорошо им знакомый. Здесь, видимо, будет уместно посетовать на прогрессирующую тенденцию публикации в журнальных статьях, а часто и в монографиях выводов и обобщений без приведения фактического материала, в частности химических анализов воды. Это часто существенно затрудняло работу авторов, поскольку использование гидрохимического метода требует по возможности конкретного осмысливания натуральных данных.

Вопросы применения гидрохимических методов поисков полезных ископаемых не выделены в работе в самостоятельный раздел, а рассматриваются в виде отдельных небольших примеров применительно к более общим геологическим и гидрогеологическим задачам, поскольку небольшой объем книги не позволяет достаточно серьезно осветить проблему, которой в настоящее время посвящено более десятка крупных монографий и большое число статей.

В процессе работы над книгой авторы пользовались консультациями и советами многих ведущих специалистов-гидрогеологов, геологов, геохимиков, гидрохимиков и глубоко признательны Б. Н. Архангельскому, В. А. Кротовой, Н. И. Толстихину, Н. Г. Паукеру и многим другим коллегам и товарищам по работе. Авторы благодарны Н. М. Кругликову, взявшему на себя труд по научному редактированию рукописи.

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ОСНОВНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД**

К основным физико-химическим параметрам природных вод можно отнести: давление, температуру, показатель кислотно-основной реакции pH , окислительно-восстановительный потенциал Eh , общую минерализацию, состав растворенных веществ, газовый состав.

Давление. Давление оказывает влияние главным образом на газовый состав природных вод, а характер его изменения определяет направление и скорость их фильтрации в горных породах. Формирование поверхностных и грунтовых вод протекает при давлениях, близких к нормальному атмосферному, в подземных же водах более глубоких горизонтов давление может достигать значительных величин. И. Г. Киссиным [1967] для водоносных горизонтов меловых и юрских отложений Восточно-Предкавказского артезианского бассейна, например, приводятся величины измеренных пластовых давлений в среднем около 300—500 *at*. В некоторых скважинах давление достигает 540—634 *at* при глубинах от 2400 до 4400 м. По отдельным скважинам расчетные пластовые давления превышают 800 *at*. Б. А. Тхостов [1966], ссылаясь на зарубежных авторов, описывает случай, когда в Северо-Германском цехштейновом бассейне на глубине 3230 м были вскрыты соленые воды, находящиеся под давлением до 642 *at*. Известны и более высокие давления.

Пластовые давления формируются под воздействием многих факторов, среди которых наиболее важными можно считать гидростатический напор, геостатическое давление, геотектонические напряжения, повышение температуры и минерализации, вторичное минералообразование. Сейчас известны случаи, когда пластовое давление превосходит гидростатическое в два раза и более. Если такие же соотношения возможны и на достаточно больших глубинах, то на глубине 5—6 км следует ожидать давления до 1000 *at* и более.

Температура. Диапазон температур природных вод чрезвычайно многообразен. У поверхностных вод температура колеблется в узких пределах и в значительной степени зависит от температуры воздуха и особенностей теплообмена с атмосферой. У подземных вод она закономерно увеличивается с глубиной. Если ориентироваться на значения геотермической ступени, приводимые М. Л. Озерской [1967], то можно ожидать, что на глубинах 5—8 км температура подземных вод достигает 250° С и выше. Наиболее высокие температуры подземных вод, измеренные в скважинах на территории СССР, достигают 120

и даже 161° С [Корценштейн, 1960]. Высокие температуры измерены также для многих гидротерм зон современного вулканизма. Нижний предел их зависит от минерализации и химического состава, а также давления и физического типа воды (свободной, связанной и т. д.). В нормальных условиях для пресных вод нижним пределом можно считать температуру 0° С, для рассолов зоны многолетней мерзлоты известны температуры до —20° С [Дзенс-Литовский, 1964], прочно связанная вода замерзает при —78° С.

В настоящее время наиболее полной классификацией природных вод по температуре, по-видимому, можно считать классификацию Н. И. Толстихина [1970] табл. I-1.

ТАБЛИЦА I-1

Классификация природных минеральных вод по температуре, °С
[Толстихин, 1970]

Отрицательнотемпературные воды — криопэги (всегда соленые или рассолы)	Положительно-температурные воды — пэги и термы	Сверхгорячие («перегретые») воды — супертермы	Горячие пары, газ — пар — вапортермы
Сверххолодные — ниже —36	Холодные воды — пэги:	Низкотемпературные от 100 до 200	Низкотемпературные — от 700 до 900
Исключительно холодные — от —23 до —36	очень холодные — от 0 до 4	Среднетемпературные от 200 до 300	Среднетемпературные от 900 до 1000
Очень холодные — от —8 до —23	холодные — от 4 до 15	Высокотемпературные — от 300 до 500	Высокотемпературные — выше 1000
Холодные — от —2 до —8	умеренно холодные (холодиоватые) от 15 до 20	Наиболее высокотемпературные — от 500 до 700	
Умеренно холодные — от 0 до —2	Теплые и горячие воды — термы:		
	теплые (субтермы) — от 20 до 30		
	умеренно горячие (хомотермы) — от 30 до 40		
	Горячие (гипертермы) — от 40 до 50		
	очень горячие — от 50 до 75		
	Исключительно горячие — от 75 до 100		

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Степень геохимической активности природных вод достаточно полно может быть охарактеризована величинами Eh, pH и концентрациями растворенного кислорода и сероводорода. Оценивая природную воду

по ним 19 зон (обозначены римскими цифрами I—XIX) характеризуют группы вод по окислительно-восстановительным и кислотно-основным свойствам.

Группы объединяются в геохимические типы воды: окислительный О, переходный М, восстановительный R, редкий ультраокислительный УО и редкий ультравосстановительный UR, и сами делятся на классы. Всего выделено 168 классов, для которых предлагается определенный порядок нумерации, позволяющий связать номер геохимического класса с фактическим значением параметров Eh и pH. Для этого вся диаграмма разделена на четыре неравные части (рис. I-1, б). В левом верхнем прямоугольнике размещаются классы 1—90, в левом нижнем — 1—50. Единицы каждого номера обозначают интервал pH от $(n - 1)$ до n , десятки — интервал Eh от 100 м до 100 (m + 1). Нуль перед номером обозначает интервал $pH = 10 \div 12$. Знак минус перед числом свидетельствует об отрицательном значении Eh. Например, вода, относящаяся к геохимическому классу [47], характеризуется Eh от +400 до +500 мв и $pH = 6 \div 7$, а вода номер [-18] — —Eh от -100 до -200 мв и $pH = 7 \div 8$.

В верхнем правом и нижнем правом прямоугольнике диаграммы размещаются редко встречающиеся в природе воды (специфического состава) с $pH > 10$. Идея, вложенная в нумерацию этих вод, та же, что и для всех остальных вод, только перед номером ставится нуль, показывающий, что при переходе от геохимического номера воды к значению pH следует прибавить цифру 10.

Предлагаемая нумерация согласуется с изложенными принципами геохимической классификации природных вод; возрастание количества единиц в числе, обозначающем номер геохимического класса, указывает на уменьшение кислотных и увеличение основных свойств природного раствора, возрастание количества десятков — на увеличение окислительных свойств (при положительном номере) и восстановительных (при отрицательном номере).

Верхняя и нижняя стороны диаграммы Eh — pH заняты соответственно шкалами $pC_{O_2} = -\lg C_{O_2}$ и $pC_{H_2S} = -\lg C_{H_2S}$, цифры на которых входят в номер геохимического класса и обозначают содержание растворенного кислорода и сероводорода. По наличию или отсутствию последних геохимические классы вод делятся на виды: пассивные, кислородные, кислородно-сероводородные, сероводородные. Содержание кислорода записывается как показатель степени у номера воды, а содержание сероводорода — справа снизу у номера воды. Отсутствие указанных числовых индексов у цифры, обозначающей геохимический класс, свидетельствует о пассивном геохимическом виде природной воды.

Пример пользования классификацией. Курорт Старая Русса; скв. 9; водонесный горизонт D₃sv; водовмещающая порода — песок; глубина опробования 131,5 м; физико-химическая характеристика воды

M₂₁ $\frac{Cl_2SO_4}{Na_7Ca_{18}}$; Eh = +135 мв; pH = 7,1; $C_{H_2S} = 1,53 \text{ мг/л}$ [Коротков, 19656].

Устанавливаем геохимический класс воды, т. е. ее номер *mn*. Значение pH находится между 7—8, поэтому $n = 8$, значение Eh расположено в интервале 100—200 мв, поэтому $m = 1$, геохимический номер воды [18]. Концентрация сероводорода выражается в pC_{H_2S} для чего весовая концентрация переводится в молярную, из которой берется отрицательное значение десятичного логарифма. Таким образом, $pC_{H_2S} = 4,347$.

Вода с геохимическим номером [18] относится к XI группе переходного типа М.

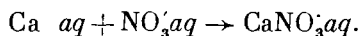
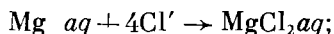
Окончательно геохимический символ рассматриваемой воды может быть записан как MXI [18]_{4,347} и расшифровывается следующим образом: вода переходного типа, XI группы, 18-го класса, сероводородная.

Минерализация и формы нахождения химических элементов в природных водах. В настоящее время в природных водах обнаружено около 50 химических элементов, однако их изученность нельзя считать равнозначной. Наиболее полные сведения получены по компонентам, которые определяют основной состав и минерализацию воды, а также представляют значительный геохимический и практический интерес. Суммарное содержание всех составляющих может быть выражено через общую минерализацию. Наименьшей минерализацией обладают атмосферные осадки. По данным А. А. Колодяжной [1963], на территории СССР известны минерализации атмосферных вод до 6,4 мг/л; по В. М. Дроздовой [1962], наименьшая минерализация наблюдалась в пункте Воейково (Ленинградская обл.) — 3,7 мг/л. Этим же автором совместно с О. П. Петренчук и П. Ф. Свистовой в 1962 г. были опубликованы данные по составу облачной воды (общая минерализация равнялась 1,49 мг/л). Довольно низкими минерализациями обладают также поверхностные и грунтовые воды северных широт. Например, в оз. Светлом (Новгородская обл.) встречены воды с минерализацией всего 5,3 мг/л. Очень высокие минерализации известны у хлоридных кальциевых рассолов, приуроченных к галогенно-карбонатным отложениям Сибирской платформы, — 418—425 г/кг (599 г/л) [Басков, 1967; Пиннекер, 1966].

Общая минерализация тесно связана с растворимостью солей. В пресных водах 30—60% состава приходится на окись кремния или карбонаты и бикарбонаты кальция, магния и натрия. В солоноватых и соленых водах возрастают концентрации сульфат-иона, хлора и натрия, в соленых водах преобладают хлориды натрия, в рассолах — хлориды натрия, кальция, магния.

Чрезвычайно сложным и в настоящее время еще далеко не решенным является вопрос о формах нахождения химических элементов в природных водах. Те представления, которые сложились и в какой-то степени даже устоялись, в ближайшие годы могут быть коренным образом пересмотрены на основе новейших экспериментальных данных и теоретических обобщений по структуре водных растворов [Аджено, 1968; Ананян, 1968; Блох, 1968; Кононов, 1968]. Уже к 1957 г. О. Я. Самойловым и другими исследователями было установлено, что структура воды в смысле ближней упорядоченности представляет собой размытую тепловым движением молекул структуру льда в одном из ее вариантов. В разбавленных растворах при гидратации ионы могут не связываться прочно с диполями молекул

воды, а только влияют на их трансляционное движение так же, как повышение или понижение температуры. Около гидратирующихся ионов плотность молекул воды возрастает, а около негидратирующихся — уменьшается. Структура насыщенных растворов напоминает структуру кристаллогидрата растворенных солей. С. А. Щукарев [1965] указывает, что для минерализованных вод, например, характерны комплексы типа



К. П. Мищенко и Н. П. Дымарчук [1962] также показали, что замена структуры воды на структуру кристаллогидрата происходит для хлоридов кальция и магния, например, при концентрации около 200—300 г/л. Интересные данные о формах нахождения в природных водах некоторых широко распространенных элементов приводятся у С. А. Брусиловского [1963]. Им показано, что в воде зал. Кара-Богаз-Гол на долю свободного сульфат-иона приходится только 0,7%, а остальное количество сульфата находится в виде недиссоциированных сульфатных комплексов с натрием и главным образом магнием. Подобная картина наблюдается и в морской воде, где сульфат-ион составляет 8% от общего содержания сульфатов. С. А. Брусиловский считает, что теоретически каждый катион образует одно или несколько соединений с каждым из анионов. К. Б. Яцимирским [1953] была произведена классификация комплексных соединений различных элементов, в которой по типам связи выделены комплексы электростатические, ковалентные и «промежуточные». Анализ этих типов комплексобразования позволил сформулировать некоторые общие принципы их устойчивости.

Природные воды, как правило, содержат значительное количество коллоидных частиц, которые несут электрический заряд. Размеры этих частиц варьируют в широких пределах: от частиц, осаждающихся в гравитационном поле, до обособленных молекул или «обломков» кристаллической решетки такой малой величины, что они принимают участие в химических реакциях. Все это свидетельствует о том, что природные воды являются чрезвычайно сложными системами, изучение которых сопряжено с большими трудностями и полно неожиданностей.

Существует несколько классификаций природных вод по минерализации [Вернадский, 1960; Овчинников, 1955 и др.]. В большинстве из них минерализация определенным образом увязывается с химическим составом вод, который в силу целого ряда обстоятельств скачкообразно изменяется при постепенном увеличении минерализации. Если ориентироваться на данные М. Г. Валяшко [1962, стр. 25] по исследованию относительной роли главных анионов в формировании химического состава природных вод разной минерализации и изменению состава океанической воды при ее упаривании [Валяшко, 1962, стр. 197], то внутри каждой группы вод (пресных, соленых и рассолов) могут быть выделены отдельные классы (табл. I-2).

Разделение природных вод по минерализации

Группа вод	Минерализация, г/л	Обоснование верхней границы класса
Пресные	$< 0,02$ $0,02-0,3$ $0,3-1,0$	Относительное преобладание SiO_2 Относительное преобладание иона CO_3^{2-} (HCO_3^-) Приблизительно равные содержания ионов CO_3^{2-} (HCO_3^-) и SO_4^{2-}
Соленые	$1,0-2,5$ $2,5-35,0$	Относительное преобладание иона SO_4^{2-} Минерализация нормальной океанической воды
Рассолы	$35-131$ $131-275$ $275-328$ > 328	Начало садки гипса » » галита » » сильвина —

Состав природных вод. Из многочисленных классификаций природных вод по химическому составу наибольшее признание получили классификации, основанные на так называемом шестикомпонентном составе, а именно: на содержании и соотношении трех анионов [Cl' , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} (HCO_3^-)] и трех катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Из них можно выделить классификацию О. А. Алекина [1948], отличающуюся простотой формы и одновременно емкостью по содержанию. Эта классификация известна достаточно широко, поэтому лишь напомним, что в ней выделяются три класса: гидрокарбонатный С, сульфатный S и хлоридный Cl. Каждый класс делится на три группы: кальциевую — Ca, магниевую Mg и натриевую Na, а каждая группа — на типы (по соотношению анионов и катионов). Всего О. А. Алекиным выделяется четыре типа вод: I — $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, II — $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$; III — $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (или $\text{Cl}' > \text{Na}^+$); IV — $\text{HCO}_3^- = 0$.

Из приведенных соотношений ионов видно, что в водах первого типа присутствуют гидрокарбонаты натрия, второго — сульфаты натрия, третьего — хлориды магния и кальция, четвертый тип — кислые воды. Если, как предложил Е. В. Посохов [1969 и др.], в данной классификации тип III разделить на подтипы IIIa ($\text{Cl}' < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$) и IIIб ($\text{Cl}' > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$), получим известные среди гидрогеологов и нефтяников типы воды по В. А. Сулину [1948]: I — гидрокарбонатно-натриевый, II — сульфатно-натриевый, IIIa — хлор-магниевый, IIIб — хлор-кальциевый.

Среди всех классификаций особое место занимает нумерация природных вод Н. И. Толстихина [1967] в ее наиболее современном варианте, которая позволяет шестикомпонентный состав выразить

номером из двух чисел. По этим числам можно восстановить содержание всех шести главных ионов.

Рассмотрим основные химические элементы, содержащиеся в природных водах. При этом остановимся не только на тех, которые в дальнейшем используются в примерах решения геологических и гидрогеологических задач, но и на некоторых других, для того чтобы дать более четкое представление о принципиальных возможностях использования закономерностей их миграции для решения конкретных практических задач.

К р е м н и й. В ультрапресных и пресных водах, а также в некоторых минерализованных термах одной из основных составляющих являются различные соединения кремния. Однако концентрация его в природных водах до сих пор не совсем ясна, так как окончательно не установлена форма его нахождения в растворе. Основным источником поступления кремния в природные воды являются многочисленные силикаты, а также кварц и его модификации. Наиболее интенсивно этот процесс должен протекать в верхней зоне земной коры, подверженной выветриванию. В качестве первой стадии здесь можно рассматривать гидролиз кремнийсодержащих минералов. Степень гидролитического разложения минералов определяется интенсивностью удаления растворимых продуктов гидролиза из водовмещающей породы, т. е. в значительной мере контролируется водообменом. У. Д. Келлер [1963] показывает, что гидролиз различных силикатных минералов приводит к изменениям pH водного раствора: например, воздействие воды с pH около 7 на кварц приводит к слабокислой реакции раствора или сохраняет нейтральную, гидролиз ортоклаза увеличивает pH до 8, альбита — до 9—10; гидролиз же таких минералов, как роговая обманка, актинолит, нефелин, оливин, сопровождается возрастанием pH до 10—11. Увеличение щелочности повышает растворимость кремнезема и приводит к росту его концентраций в воде.

В настоящее время в литературе обсуждаются в основном три возможные формы кремния в природных водах: ионная, молекулярная и коллоидная. Основываясь на константах диссоциации метакремневой кислоты, можно ожидать, что заметные количества одновалентных ионов типа HSiO_3^- и двухвалентных типа SiO_3^{2-} появятся в растворе соответственно при pH 9 и 12.

К. Б. Краускопф [1963] пришел к заключению, что аморфный кремний переносится водой в двух формах: коллоидной и как раствор ортокремневой кислоты (H_4SiO_4). Эти две формы находятся в состоянии подвижного равновесия и способны переходить одна в другую при изменении условий среды. Коллоидальный кремнезем способен постепенно перерождаться в гидратные молекулы; по достижении предела насыщения начинается обратный процесс — медленная полимеризация в коллоидный кремнезем.

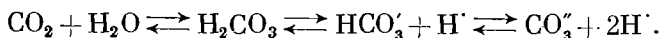
Го Окамото, Такеси Окура и Кудзumi Гото [1963] показали, что на поведение коллоидального кремния значительное влияние оказывают трехвалентные катионы и особенно алюминий, даже незначительные количества которого могут вызвать полное осаждение крем-

ния из раствора. В то же время присутствие в воде некоторых одно-валентных ионов как бы увеличивает устойчивость кремния в растворе. К. П. Караванов [1967] установил, что в гидрокарбонатных натриевых водах наблюдается прямая коррелятивная зависимость между содержанием кремнекислоты и ионами натрия, калия и гидрокарбонат-иона, в то время как в гидрокарбонатных кальциевых водах между содержанием кремнекислоты и концентрациями кальция и магния устанавливается обратная зависимость. Этот же автор отмечает, что при наличии в воде значительных количеств уголекислоты (50 мг и более) растворимость кремнезема повышается. В последнее время интересные данные получены М. С. Котовой и В. Н. Шемякиным [1968] по соотношению различных форм кремневой кислоты в поровых водах глинистых пород. Ими показано, что в поровых водах более молодых глин преобладает ионная форма, и концентрация кремневой кислоты в этой форме приблизительно в 4 раза превышает коллоидную. Возможно, что в процессе литификации глинистых пород наблюдается постепенный переход кремневой кислоты в коллоидную форму.

Для большинства природных вод концентрация кремния колеблется от 1 до 30 мг/л, хотя концентрации до 70—100 мг/л встречаются довольно часто. Известны и очень высокие концентрации; например, в источнике Аква-де-Ней в Калифорнии обнаружена вода преимущественно хлоридного натриевого состава, холодная, с pH 11,6 и содержанием кремнезема 4000 мг/л [Wilson, 1962]. Наиболее исчерпывающие данные по содержанию кремния в природных водах можно почерпнуть в работе Г. В. Богомолова, Г. Н. Плотниковой и Е. А. Титовой [1967].

У г л е р о д. Карбонатные составляющие присутствуют во многих типах природных вод: пресных и минерализованных, холодных и термальных, поверхностных, грунтовых и артезианских. Источники их поступления в эти воды могут быть самыми разнообразными: атмосферная уголекислота и глубинные процессы метаморфизма пород, жизнедеятельность различных организмов (растительных и животных), процессы окисления и метаморфизма органических соединений, разложение и растворение всевозможных карбонатных минералов и т. д.

В природных водах существуют так называемые карбонатные равновесия, которые можно изобразить в виде



Соотношение между различными формами уголекислоты контролируется активностью водородных ионов. Используя константы равновесия карбонатов [Гаррелс, Крайст, 1968], можно вычислить для разных температур соотношения основных форм уголекислоты в водном растворе. Подсчитано, что в стандартных условиях при pH ниже 7 в воде преобладает свободная уголекислота, в нейтральных, слабощелочных и отчасти щелочных водах основной формой уголекислоты является гидрокарбонат-ион, а в сильно щелочных водах доминирующим уже становится ион CO_3^{2-} .

Однако такое распределение форм угольной кислоты будет близко к действительности только в сильно разбавленных растворах. В более минерализованных водах появляются многочисленные ионные пары и комплексы. Для ионов угольной кислоты при достаточно низких температурах ионные пары представлены главным образом NaCO_3^+ , CaCO_3 , MgHCO_3^+ [Гаррелс, Крайст, 1968]. Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст рассчитали, что в обычных пресных водах на долю ионных пар приходится самое большое несколько процентов от содержания «чистых» ионов. Однако в морской воде ионные пары составляют уже с гидрокарбонат-ионом 31, а с карбонат-ионом — 91%, в рассоле оз. Дип-Спрингс (сумма ионов 291,1 г/кг, рН 10,1) на долю карбонатных ионных пар приходится 87, гидрокарбонатных — 67%. Приведенные цифры говорят о том, что на состав карбонатных ассоциаций в природных водах оказывает влияние не только концентрация водородных ионов, но и содержание таких металлов, как натрий, магний, кальций и некоторых других.

Условия выпадения карбонатов из природного водного раствора определяются многими факторами, главные из которых рассмотрены в многочисленных работах [Алекин, 1966; Заводнов, 1965; Гаррелс, Крайст, 1958; Ляхин, 1968а; Перельман, 1968 и др.]. Колебания концентраций различных составляющих карбонатной системы в природных водах довольно велики и тесно связаны как с условиями формирования вод, так и с физико-химическими особенностями их выхода на земную поверхность, если воды подземные. Например, углекислый газ во многих водах не обнаруживается, а в водах некоторых минеральных источников его концентрация достигает 2—3 г/л.

Второй большой группой веществ, в состав которых входит углерод, являются органические вещества, присутствующие в большинстве типов природных вод. Изучение их, по сути дела, только начинается, но те интересные данные, которые уже имеются, свидетельствуют о чрезвычайном многообразии органических соединений в природных водах (табл. 1-3). Интересно, что в атмосферных осадках концентрация отдельных групп органических соединений может быть близкой к наблюдающейся в поверхностных водах [Семенов и др., 1966а], т. е. природные воды на всех этапах своего движения несут какую-то информацию о биологических процессах в атмосфере, литосфере, гидросфере, расшифровка которой представляет увлекательную задачу будущего.

Сера в природных водах может присутствовать в различных формах со всеми известными для нее степенями окисления. Основным источником поступления серы в природные воды являются горные породы, а также очаги современного вулканизма и многочисленные органические соединения. В изверженных породах сера находится чаще всего в виде сульфидных минералов, иногда достигающих рудных концентраций; в осадочных породах наиболее обычными соединениями серы являются гипс и ангидрит.

В настоящее время известны следующие формы серы в природных водах: растворенный сероводород H_2S , гидросульфид-ионы HS^- , сульфид-ионы S^{2-} , коллоидная сера S^0 , сульфат-ионы SO_4^{2-} , сульфит-

ТАБЛИЦА 1-3

Содержание органических веществ в водах некоторых рек Советского Союза
[Семенов и др., 1966 (5)]

Место отбора пробы	Дата отбора	Аминокислоты свободные		Белки		Сахара свободные		Сложные углеводы		Амины		Гумановые кислоты	С _{орг} , мг/л
		N	C	N	C	Глюкоза	C	Глюкоза	C	N	C	C	
Р. Цева, ст. Новосаратовская	24.IX 1964	23	$\frac{39}{0,5}$	74	$\frac{130}{1,77}$	75	$\frac{32}{0,4}$	340	$\frac{150}{1,9}$	35	$\frac{120}{1,5}$	$\frac{203}{2,6}$	7,78
Р. Северная Двина, пос. Усть-Пинега	10.X 1964	26	$\frac{44}{0,3}$	160	$\frac{270}{1,8}$	—	—	710	$\frac{300}{2,0}$	48	$\frac{164}{1,1}$	$\frac{145}{3,0}$	14,85
Р. Обь, выше г. Новосибирска	24.IX 1964	23	$\frac{39}{2,1}$	57	$\frac{97}{5,2}$	145	$\frac{62}{3,3}$	635	$\frac{270}{11,6}$	45	$\frac{153}{8,2}$	$\frac{31}{1,7}$	1,85
Р. Амур, выше г. Хабаровска	7.X 1964	50	$\frac{85}{1,8}$	40	$\frac{68}{1,4}$	338	$\frac{145}{3,0}$	662	$\frac{290}{6,1}$	47	$\frac{160}{3,1}$	$\frac{156}{3,3}$	4,70
Р. Сыр-Дарья, пост Надеждинский	11.XI 1964	9	$\frac{15}{0,5}$	82	$\frac{140}{4,9}$	122	$\frac{52}{1,8}$	288	$\frac{120}{4,1}$	68	$\frac{282}{8,0}$	$\frac{55}{0,2}$	2,89
Р. Дон, г. Ростов-на-Дону	27.XI 1964	9	$\frac{16}{0,1}$	120	$\frac{200}{1,5}$	470	$\frac{200}{1,48}$	540	$\frac{230}{1,7}$	53	$\frac{182}{1,3}$	$\frac{17,8}{0,13}$	13,50

Примечание. Тире означает, что определения не производили; N—аминный азот, мкг/л; C—в числителе—содержание углерода, мкг/л, в знаменателе—то же, %; глюкоза—мг/л.

ионы SO_3 , тиосульфат-ионы S_2O_3 , а также некоторые комплексные соединения.

Содержание сульфидных форм серы в значительной мере регулируется величиной pH. В кислых и слабокислых водах доминирующей формой является H_2S , в нейтральных — почти в одинаковой мере сероводород и гидросульфид, в щелочных и сильнощелочных — гидросульфид. Ионы S^{2-} фиксируются в природных водах только в щелочной среде.

На содержание сульфидной серы в воде большое влияние оказывает присутствие в растворе халькофильных элементов и особенно растворенного кислорода, при реакции с которым сульфидные формы серы переходят в коллоидную серу или окисные формы.

Под действием органических восстановителей окисные формы серы могут разрушаться и переходить снова в сульфидные. Процесс этот активизируется сульфатредуцирующими бактериями, но может протекать и абиогенным путем.

Концентрация сульфат-ионов в воде в значительной степени контролируется привносом в раствор ионов щелочноземельных металлов и в первую очередь ионов кальция. Так, растворимость сульфата кальция в нормальных условиях составляет около 2 г/л. В природных водах сложного состава растворимость сульфата кальция может быть значительно выше. По И. Д. Хему [Нем, 1959], в растворе, насыщенном хлоридом натрия, растворимость гипса достигает 5,8 г/л. По расчетам В. П. Зверева [1967], при температуре 25° С максимальная растворимость CaSO_4 (7,3 г/л) наблюдается в растворе с ионной силой 2,215. Сульфаты магния и натрия имеют высокую растворимость, и воды с этими компонентами (без кальция) могут содержать сульфаты в концентрациях до 100 г/л и более.

В округе Нью-Мехико были обнаружены подземные воды с величиной сухого остатка 379 г/кг и содержанием сульфатов 222 г/кг при натриево-магниевом составе [Нем, 1959].

В минерализованных природных водах значительная часть сульфатов находится в растворе не в виде свободных ионов, а в виде ионных пар с катионами [Гаррелс, Крайст, 1968].

Хлор является типичным гидрогенным элементом и чрезвычайно широко распространен в природных водах. В земной коре основное количество хлора сосредоточено в океане, а также в подземных высокоминерализованных водах глубоких горизонтов литосферы. В целом вопрос об источниках поступления хлора в подземные воды неотделим от проблемы происхождения мирового океана и подземных рассолов. А. П. Виноградов [1967] считает, что основным источником хлора в планетарном масштабе является мантия, из которой было дегазировано около 10% содержащегося в ней хлора.

Поступление хлора в океан происходит и в настоящее время через кислые дымы подводных и надводных вулканических извержений. Некоторая часть хлора попадает в природные воды из горных пород, хотя содержание его в них довольно низкое (10^{-3} — 10^{-2} вес. %). В средних и кислых изверженных породах кларковые содержания хлора приблизительно на порядок выше средних содержаний в основ-

ных и ультраосновных породах и практически равны средним его содержаниям в осадочных толщах [Сауков, 1966].

Хлор относится к устойчивым элементам природных вод и обладает высокими миграционными свойствами. Растворимость и константы диссоциации основных его солей, встречающихся в природе, очень высокие. Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст [1968] считают, что даже в морской воде и рассолах с минерализацией, превышающей 100 г/кг, практически весь хлор находится в ионной форме.

Процесс выпадения хлор-ионов из раствора в основном определяется растворимостью в естественных физико-химических условиях таких солей, как NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 . При упаривании морской воды первые потери хлора происходят при минерализации около 275 г/кг на стадии садки галита, затем продолжаются при минерализациях около 328 и 345 г/кг соответственно на стадиях садки сильвина и карналлита [Валяшко, 1962].

В отличие от большинства других анионов хлор-ионы не адсорбируются природными коллоидами (кроме красноземных почв влажных субтропиков) и не накапливаются биогенным путем [Перельман, 1968]. Н. И. Горбунов [1948] рассматривал этот вопрос с самых различных точек зрения: исходя из электростатических представлений, амфотерных свойств коллоидов, мембранного равновесия, гипотезы образования заряда осадков и учения о связанной воде. Отдельные случаи положительной адсорбции хлора, наблюдаемые в ряде экспериментов, Н. И. Горбунов склонен считать методическими ошибками или объясняет некоторыми допущениями: внедрением хлора внутрь кристаллической решетки коллоидов, поглощением при механическом захвате в момент коагуляции коллоидов. Интересной особенностью хлор-ионов является их способность к «отрицательной» адсорбции особенно в опытах с сухой породой, когда после взаимодействия раствора с твердой минеральной фазой концентрация хлора в нем увеличивается. По-видимому, этот процесс связан с поглощением коллоидными частицами молекул воды. В природе возможно образование элементарного хлора при взаимодействии кислых хлоридных вод с такими минералами, как пиролюзит и псиломелан [Боровицкий, Шемякин, 1965].

Натрий относится к наиболее распространенным щелочным металлам в природных водах. Он встречается практически во всех типах вод и может быть доминирующим катионом как в пресных, так и в высокоминерализованных водах. Наряду с хлором этот элемент является главным ионом в мировом океане и большинстве подземных рассолов. По представлениям А. П. Виноградова [1967], натрий первоначально мог поступать в океан из вулканических магм, изливавшихся на океаническое дно в различные геологические эпохи.

Значительное количество натрия попадает в природные воды при выщелачивании горных пород, и в первую очередь изверженных, кислых и средних, содержащих в большом количестве (до 60% и более) полевые шпаты в основном щелочного состава (альбит и другие плагиоклазы низких номеров). Обогащение вод натрием может

происходить не только в результате выщелачивания натрийсодержащих пород, но на больших глубинах и при реакции превращения альбита в анортит под действием хлоридных-кальциевых рассолов, возможность которой при температурах 300—600° С и давлениях до 1000 ат была доказана экспериментально Ж. Виаром и Г. Сабатье [1965].

В пресных и соленых водах натрий находится в растворе преимущественно в ионной форме. По Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту [1968], даже в морской воде на долю свободных ионов приходится 99% всего натрия, находящегося в растворе. В рассоле же с суммой растворенных твердых веществ 322 г/кг свободные ионы натрия уже составляют 54%. На значение рН ионы натрия, по-видимому, не оказывают прямого влияния, однако в содовых водах величина рН может увеличиваться до 9 и более.

Натрий довольно легко вступает в обменные реакции с кальцием породы. Большинство его солей очень хорошо растворяется в воде, что обуславливает возможности его накопления в природных растворах до высоких концентраций (более 100 г/кг).

К а л и й. Основным источником поступления калия в природные воды можно считать кислые изверженные породы, содержащие в больших количествах такие минералы, как ортоклаз, микроклин, калиевые слюды и др.

Калийсодержащие минералы выветриваются почти по той же схеме, что и натриевые, однако для них этот процесс происходит более медленно. В отличие от натрия калий из природных вод легко поглощается глинистыми частицами. В начале процесса сорбции связь калия с минеральными компонентами пород носит обменную форму, но со временем калий переходит в кристаллическую решетку глины. Из большинства горных пород, не содержащих легкорастворимых калиевых солей, этот элемент переходит в раствор труднее, чем натрий. Уже одно это обстоятельство приводит к тому, что во многих природных водах концентрация калия относительно невелика. Помимо избирательного обмена и сорбции, потери калия из природных растворов во многом обусловлены биогенными процессами: этот элемент является главным в питании растений.

Соли калия хорошо растворимы в воде, и, возможно, поэтому при благоприятных условиях накопления концентрация калия в некоторых рассолах может достигать нескольких граммов на килограмм.

К а л ь ц и й. Из всей группы щелочноземельных металлов кальций наиболее широко распространен в природных водах. Он является важной составной частью многих порообразующих минералов: плагиоклазов, пироксенов, амфиболов, карбонатов, сульфатов, а также входит в состав многих эффузивных пород и цементов целого ряда обломочных образований. В результате процесса выветривания кальцийсодержащие минералы и породы разрушаются, а кальций переходит в раствор.

В большинстве природных вод кальций присутствует преимущественно в ионной форме, ионные пары с анионами обычно не превышают нескольких процентов. В то же время многие природные воды

насыщены и даже перенасыщены CaCO_3 . В экваториальной зоне океана в поверхностном слое перенасыщение достигает 750—770% и около 50% нередко присутствует в виде взвеси [Виноградов, 1967; Ляхин, 1968].

На устойчивость и концентрацию кальция в воде большое влияние оказывают наличие и содержание в растворе уголекислоты, температура, давление, рН среды, характер и активность органического мира. Главной причиной выпадения карбонатов кальция из природных растворов А. П. Виноградов [1967] считает фотосинтез, чисто же химическое осаждение рассматривается им как явление довольно редкое и локальное. Выпадение карбонатов кальция из растворов может происходить при смешении вод различного состава, если в результате этого смешения в образовавшейся воде произведение концентраций ионов кальция и карбонат-ионов станет больше произведения растворимости CaCO_3 [Цурикова, Цуриков, 1966].

В хлоридных рассолах глубоких горизонтов земной коры концентрация кальция может достигать очень высоких значений — тысяч и десятков тысяч миллиграммов на литр. Рассолы Ангаро-Ленского бассейна содержат, например, до 155 г/л кальция [Пиннекер, 1966]. В Керкидаге (скв. 4) с глубины 2900 м был получен рассол с минерализацией 546,6 г/л и концентрацией кальция более 110 г/л. Такие высокие концентрации кальция объясняются почти чистым хлоридным составом вод, отсутствием в растворе карбонатных, бикарбонатных и сульфатных ионов, а также тем, что хлориды кальция обладают чрезвычайно высокой растворимостью: 745 г/л при 20° С и 1020 г/л при 30° С [Лурье, 1947].

Магний. Наряду с кальцием магний является важным компонентом многих породообразующих минералов, к числу которых в первую очередь могут быть отнесены оливин, некоторые пироксены и амфиболы, темнокветные слюды, а из осадочных магнезит и доломит. Под действием природных вод эти минералы разрушаются или претерпевают сложные геохимические изменения, при этом часть магния попадает в раствор. Одной из важных реакций является серпентинизация, в результате которой магнезиальные силикаты переходят из одной формы в другую, выделяя кремний и карбонаты магния. В присутствии уголекислоты карбонаты переходят в более растворимые бикарбонаты. В сравнении с аналогичной реакцией для карбоната кальция бикарбонат магния более устойчив в растворе. Видимо, поэтому при образовании травертинов карбонат магния не откладывается.

Карбонаты и сульфаты магния значительно более растворимы, чем карбонаты и сульфаты кальция. Именно это обстоятельство приводит к тому, что при естественном упаривании пресных и соленых природных вод повышение минерализации сопровождается не только закономерной сменой анионного состава (от гидрокарбонатного к хлоридному), но и определенной тенденцией в перемене основных катионов: воды становятся преимущественно магниевыми [Валяшко, 1962; Сулин, 1948]. Возникает своего рода химический парадокс: в водах при естественной садке солей накапливаются хлориды

магния, менее растворимые, чем хлориды кальция. Поэтому при контакте таких вод с породами, содержащими в той или иной форме кальций, происходит постоянное изменение состава вод и пород: воды становятся хлоридными кальциевыми, а породы — магниевыми.

Интересные построения по этому вопросу были сделаны В. И. Гуревичем [1960]. Используя данные А. П. Виноградова и А. Б. Ронова [1956], он построил график зависимости отношения Ca/Mg от абсолютного геологического времени для осадочных пород Русской платформы и сравнил его с аналогичным графиком для подземных вод Урало-Поволжья. По изменению величины Ca/Mg оба графика оказались противоположными, что дало В. И. Гуревичу основание рассматривать формирование хлор-кальциевых вод (по В. А. Сулину) в тесной связи со вторичной доломитизацией известняков и заменой в составе поглощенного комплекса глиен кальция на магний.

Образование доломитов в современных неглубоких морях А. П. Виноградов [1967] тоже связывает с процессом обмена между выпадающим из раствора карбонатом кальция и ионами пересыщенного раствора сульфата магния. Непосредственное же образование доломитовой молекулы из морских вод еще нельзя считать доказанным.

В пресных и слабоминерализованных природных водах магний обычно находится в ионной форме. В соленых водах и рассолах наряду со свободными ионами в растворе присутствуют комплексные ионы. По Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту [1968], в нормальной морской воде свободные ионы магния составляют 87, ионные пары с сульфатами — 11, с гидрокарбонатами — 1% и т. д.

Диапазон концентрации магния в природных водах довольно велик: от полного его отсутствия в мягких водах до нескольких сот миллиграммов на литр в водах, находящихся в контакте с магниевыми минералами, и 100 г/кг и более в хлоридных магниевых рассолах.

Б р о м. Среди галогенов бром по своим свойствам ближе всего стоит к хлору. Являясь, как и хлор, типичным водородным элементом, он присутствует в земной коре почти исключительно в виде анионов или солей довольно распространенных металлов: калия, натрия, кальция и магния. Среди редко встречающихся в природе соединений можно назвать лишь бромиды серебра, известные в зонах окисления серебросодержащих сульфидных месторождений в условиях сухого и жаркого климата. Чаще бром присутствует в качестве изоморфной примеси во многих хлоридах, с которыми он накапливается в солеродных бассейнах и закрытых лагунах.

Важным источником поступления брома в природные воды, по-видимому, была мантия Земли, являющаяся материнским началом всех основных составляющих гидросферы. В современных вулканических экзсациях бром распространен довольно широко, однако концентрации его в 10^3 — 10^4 раз меньше концентраций хлора, что, по-видимому, объясняется более высокой температурой возгона бромидов.

Накопление значительных количеств брома и его высокие концентрации характерны для подземных вод зоны затрудненного водооб-

мена, где его содержание достигает 7—9 г/л при минерализации рассолов до 500—600 г/л [Красинцева, 1968]. Наиболее высокие концентрации брома характерны для вод подсолевых и межсолевых горизонтов, образовавшихся при упаривании и концентрировании вод древних солеродных бассейнов. Выпавшие в процессе галогенеза соли содержат небольшое количество брома, что является причиной относительно низких его концентраций в рассолах выщелачивания, находящихся, как правило, в надсоленосных отложениях [Валяшко, Поливанова, 1968; Поливанова, 1968]. Обогащение подземных вод бромом может происходить и иным путем, в результате разрушения органического вещества пород; часто такими породами являются глины. Первичные илы, из которых они образовались, обычно содержащие значительные количества органического вещества, а также благодаря высокой дисперсности способны, по-видимому, сорбировать бром. В процессе диагенеза и катагенеза при уплотнении и литификации многие органические соединения разрушаются, происходит структурная перестройка в самих илах и глинах. Все это приводит к освобождению брома и переходу его из горной породы в воду.

Йод. Йод относится к группе галоидов и является легко подвижным элементом земной коры. Известно несколько минералов йода, получивших название йодидов и йодатов. Первые представляют собою соли йодистоводородной кислоты с металлами, ионы которых обладают сильно выраженной поляризацией: йодобромит — $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, йодирит — AgI , маршит — CuI , купройодаргирит — $\text{CuI} \cdot \text{AgI}$, майерсит — $\text{CuI} \cdot 4\text{AgI}$ и др.; вторые являются солями йодноватой кислоты: лаутерит — $\text{Ca} [\text{JO}_3]_2$, дитцеит — $\text{Ca} [\text{JO}_3]_4 \cdot [\text{CrO}_4]$, шварцбергит — $\text{Pb}_5 [\text{JO}_3] \text{Cl}_3 \text{O}_3$ и др. Большинство из этих минералов, например майерсит, лаутерит, нерастворимы или трудно растворимы в воде и могут образовывать промышленные скопления, особенно в условиях сухого и жаркого климата.

Основная же масса йода находится в земной коре в рассеянном состоянии. В осадочных породах его приблизительно на полпорядка больше, чем в основных, средних и кислых, и на два порядка больше, чем в ультраосновных изверженных породах. Йод — это типичный водородный элемент, свыше 90% всего йода содержится в мировом океане, подземных рассолах и соленых озерах. Значительные его скопления наблюдаются также в морских водорослях, губках и других организмах.

В природных водах большая часть йода находится, по-видимому, в форме йодатов и меньшая — как йодиды. В щелочной среде йодиды довольно устойчивы, в кислой — они быстро разрушаются и йод переходит в свободное состояние (J_2). При этом значительная его часть сублимируется в атмосферу, часть мигрирует с природными газами и водами и сорбируется тонкодисперсными породами (илами, глинами). Интересно отметить, что при отжиме иловых вод вместе с ними отпрессовывается до 30% йода. Это обстоятельство позволяет предполагать, что для многих йодных подземных вод первоисточником йода являлся материнский морской бассейн.

В процессе галогенеза большое количество йода переходит в атмосферу, часть накапливается в рассоле и значительная доля может попадать, вероятно, в виде изоморфных примесей в соли. При этом в каменной соли и карналлитах йода практически нет (обнаруживаются лишь его следы), а в сильвине он присутствует в значительном количестве, например на страсфуртском месторождении калийных солей его содержание достигает 23,7 мг/кг. Содержание йода в солях в значительной мере контролируется различными примесями: кайзеритом, ангидритом, глинистыми частицами, битумами, трехвалентным железом. Ионы последнего каталитически ускоряют разложение иодидов. Поэтому железистые воды йодом бедны.

При благоприятных условиях в подземных и поверхностных водах могут накапливаться значительные количества йода. Например, в рапе оз. Кеймир-Глубокое (СССР) в 1930 г. было зафиксировано йода 1809, в 1940 г. — 509 мг/л; в районе Небит-Дага (СССР) в последние годы скважинами вскрыты подземные воды с концентрацией йода более 430 мг/л при минерализации 26,2 г/л и хлоридном натриевом составе. Интересно, что высокие содержания йода характерны не только для соленых вод и рассолов, но часто встречаются и в водах с низкой минерализацией. В Туркмении известны случаи, когда при минерализации около 1 г/л концентрация йода достигала 84 мг/л, что может быть связано с глубинными эксталяциями. В некоторых парагидротермах Новой Зеландии ($t > 100^\circ \text{C}$) концентрации йода достигают 14,3 мг/л [Альбинский, 1967].

Ф т о р. В отличие от брома и хлора фтор является рассеянным элементом, не накапливающимся даже при очень высоких минерализациях природных вод. Подвижность фтора связывается кальцием, с которым он образует трудно растворимую соль CaF_2 (минералы флюорит, ратовкит). Поэтому, как правило, в природных водах содержание фтора изменяется в узких пределах от 0,05 до 2—3 мг/л. В щелочной среде миграционная способность фтора возрастает и повышенные его концентрации (до 6—8 мг/л) могут служить иногда хорошим индикатором на щелочные породы [Посохов, 1960]. В отдельных случаях при разрушении фторсодержащих минералов концентрации фтора могут достигать высоких величин. Так, в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове обнаружены уникальные щелочные воды с содержанием фтора до 4000—6250 мг/л, связанные с растворением вилломита (NaF) [Крайнов, 1967].

А з о т. В земной коре азот распространен наиболее широко в атмосфере и в гораздо меньших количествах присутствует в гидросфере и литосфере. Он составляет значительную часть живых организмов и входит в состав многих органических соединений, образуя довольно обширную группу аминов.

При воздействии воды азот может переходить в раствор и находиться в нем в различных формах в зависимости от конкретных физико-химических условий. Формы эти неустойчивы и обычно в воде дают соединения с водородом (NH_3 , HN_3) или кислородом (NO_2^- , NO_3^-). В природе известны азотные воды, содержащие растворимый азот в молекулярной форме (N_2). В таких водах обычно помимо азота

присутствуют в заметных количествах гелий, неон, аргон, криптон и ксенон. Упругость воднорастворенного азота достигает в подобных случаях 100 ат, а его абсолютное количество — 1 г/л.

Для большинства природных, особенно поверхностных вод, основной формой азота являются нитраты (NO_3'). Все соединения нитратов хорошо растворимы в воде, поэтому при выветривании некоторых пород они могут легко переходить в природные воды. Часть нитратов попадает в них из атмосферы вместе с выпадающими осадками, содержание NO_3' в которых составляет в среднем 0,2 мг/л. Важным источником нитратов могут служить бобовые растения, в корневых узелках которых накапливается азот воздуха, поступающий после их отмирания в форме NO_3' в почвенные, грунтовые и поверхностные воды.

Одним из основных источников заражения природных вод нитратами являются неорганические минеральные и органические удобрения, вносимые в почву человеком, а также фекальные и различные сточные воды, поступающие в реки и водоемы с многочисленных промышленных предприятий. Поэтому присутствие в воде нитратов часто является показателем степени их загрязнения.

Нитраты представляют собой наиболее устойчивую форму азота в природных водах, богатых кислородом, хотя существуют и в иных условиях. Концентрация нитратов во многом зависит от жизнедеятельности растений, животных и особенно бактерий. По-видимому, нитраты могут участвовать в анионном обмене и разрушаться под действием нитратредуцирующих бактерий.

В незагрязненных водах концентрации нитратов редко превышают 1—5 мг/л, при благоприятных же условиях накопления концентрация может достигать почти 1000 мг/л. В священном колодце Зем-Зем в Мекке количество нитратов составляло 851 мг/л. На орошаемых землях концентрации могут достигать 100 мг/л и более.

Наиболее высокие концентрации азота в форме иона аммония встречаются в некоторых термальных источниках Йеллоустонского национального парка (400—770 мг/л) [Нет, 1959] и некоторых парогидротермах Новой Зеландии (370—540 мг/л) [Альбинский, 1967]. Повышенное содержание NH_4 отмечается в водах некоторых нефтяных месторождений.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов земной коры. Кларк его составляет 4,2 вес. % (по А. Е. Ферсману) [Сауков, 1966]. Наиболее высокие средние содержания относятся к ультраосновным и основным породам. Главными породообразующими минералами, в которых присутствует много железа, являются темноцветные силикаты, и в первую очередь пироксены и амфиболы, а также железисто-магнезиальные слюды. Важное значение в геохимии железа принадлежит также сульфидам и особенно окислам железа, среди которых на первом месте находятся, по-видимому, магнетит и гематит.

В воде железо обычно присутствует в виде двух- и трехвалентных ионов. В поверхностных водах значительная часть железа может находиться в форме взвесей самого различного состава: осколки минералов и пород, коллоиды, содержащие железо в адсорбированном

состоянии, коллоиды-гидраты железа. Во многих водах широко развиты различные гумиты и органические комплексы, включающие железо.

Строение органических соединений и комплексов железа, а также гидратов в настоящее время выяснено еще слабо. При определенных рН природной воды многие гумиты растворимы. Среди гидратов форма $\text{FeO}(\text{OH})_2$ является, видимо, более стабильной, чем $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Выпадение из раствора гидрата трехвалентного железа начинается при рН около 2, а двухвалентного — около 5,5. При выпадении гидратов железа и коагуляции более сложных его взвесей из раствора в сорбированном состоянии могут выносятся соединения таких элементов, как As, Se, Pb, Mo, V, U и др.

А. П. Виноградов [1967] не исключает возможности существования в природных водах сложных неорганических комплексов типа $\text{FeF}_3 \cdot \text{NaF}$, $\text{AlF}_3 \cdot \text{NaF}$, а также фосфатов железа.

Если содержание в воде двухвалентного железа ограничивать растворимостью $\text{Fe}(\text{OH})_2$, то можно показать, что в растворе при рН = 8 находится до 100 мг/л железа [Нет, 1959]. В гидрокарбонатных водах концентрация железа определяется растворимостью карбоната железа, концентрацией свободной углекислоты и рН воды.

В геохимии железа большая роль принадлежит микроорганизмам, которые могут участвовать в процессах окисления и восстановления его и даже способны создавать и разрушать значительные рудные залежи.

В природных водах концентрации железа изменяются в довольно широких пределах. В полностью дегазированных водах при рН около 7 содержание железа достигает всего 0,5—0,1 мг/л и менее. В кислых и сильно кислых водах количество железа может достигать 100 мг/л и более. Как правило, рассолы практически не содержат железа. Однако здесь известны аномалии. И. Д. Хем [Нет, 1959] приводит пример, когда рассол с минерализацией 137 г/кг содержит 32 мг/л суммарного железа.

Мышьяк содержится во многих природных водах, как пресных, так и минерализованных. Основными его источниками являются горные породы, руды и вулканические эксгаляции. Среди горных пород относительно более высокие содержания мышьяка характерны для осадочных пород, относительно меньшие — для ультраосновных и основных. Минералов мышьяка довольно много: они образуют обширные минеральные ассоциации (арсениды, сульфоарсениды, арсенаты, сульфоарсенаты) и самостоятельную минералогическую группу (аурипигмента), а также в виде самостоятельных минералов соединения мышьяка входят в состав некоторых других групп, например в группу пирита (арсенопирит, кобальтин и др.). Большинство из этих минералов встречается в рудных зонах сульфидных полиметаллических месторождений, поэтому высокие содержания мышьяка присущи многим водам, омывающим рудные тела и особенно зону их окисления.

К мышьяковистым также относятся многие углекислые воды, формирующиеся в зонах глубокой циркуляции и, как правило, в об-

ластях альпийской складчатости и активного вулканизма. Наиболее интенсивные проявления этих вод встречены у нас на Юж. Сахалине, Камчатке, в Забайкалье и Закавказье [Аверьев, 1960].

Рассмотрение полей устойчивости различных ионных форм мышьяка в стандартных условиях показывает, что при значениях $Eh - pH$, характерных для природных вод, наиболее распространенными формами могут быть H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAso_4^-$. Для большинства природных вод основной формой нахождения мышьяка является мышьяковистая кислота H_3AsO_3 .

В природных условиях мышьяк может образовывать растворимые органические соединения, а также присутствовать как составная часть взвесей, чаще всего входя, по-видимому, в состав гидроокислов железа, которые способны захватывать из раствора значительные количества арсенатов и арсенидов [Виноградов, 1967]. Наиболее высокие содержания мышьяка в углекислых водах известны в Сине-горских источниках (Юж. Сахалин) — 60, Джульфинских источниках (Закавказье) — 20, Лапинсе (Б. Кавказ, близ оз. Рица) — 12, Дюркгейм (ФРГ) — 14 [Аверьев, 1960], в термах Новой Зеландии при температуре более $100^\circ C$ — до 8,5 мг/л [Альбинский, 1967]. Г. А. Голева [1968] показывает, что в кислых водах некоторых окисляющихся рудных месторождений концентрации мышьяка могут достигать 400 мг/л (Блявинское месторождение, Урал).

У р а н. Современные аналитические методы (нижний порог чувствительности $n \cdot 10^{-8}$ г/л) обнаруживают присутствие урана практически во всех природных водах. Основным источником его поступления, как и для большинства элементов, являются горные породы, содержащие либо урановую минерализацию, либо минералы, в которых уран находится в виде изоморфной примеси или в сорбированном состоянии. К настоящему времени известно и описано не менее 91 собственно урановых и не менее 60 урансодержащих минералов [Соболева, Пудовкина, 1957]. Кроме того, установлена обширная группа минералов, являющихся хорошими сорбентами различных урановых соединений и диссоциированных форм. Наиболее высокими кларковыми содержаниями урана обладают кислые изверженные и тонкодисперсные преимущественно глинистые осадочные породы, а также глинистые сланцы (соответственно $3,5 \cdot 10^{-2}$ и $3,2 \cdot 10^{-4}$ вес. %) [Сауков, 1966]. Все это объясняет широкое распространение урана в природных водах.

Исходя из химических свойств урана, можно говорить о невозможности нахождения некоторых его форм в природных водах: уран металлический U^{0} разлагает воду с выделением водорода, ион UO_2^+ также неустойчив в воде, поскольку легко вступает в реакцию $2UO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2H_2O$, скорость которой довольно велика. В условиях окислительной и переходной обстановок уран присутствует в воде в шестивалентном состоянии, и только в восстановительной среде он способен переходить в четырехвалентную форму, в которой легко выпадает из раствора. Однако ион U^{4+} не способен существовать в водных растворах, он образует уранил-ион (UO_2^{2+}), который, в свою очередь, достаточно легко гидролизуются и склонен

к комплексообразованию. С увеличением щелочности раствора гидролизаты уранил-иона становятся все более сложными: от формы U_2O_5 в кислых до $U_3O_8(OH)_2$ и $U_3O_8(OH)_3$ в щелочных и сильнощелочных водах.

Комплексообразование уранил-иона в принципе возможно со многими аддентами природного раствора, концентрация которых значительно превышает концентрацию урана. Однако наиболее распространенными и устойчивыми являются комплексы уранил-карбонатные $UO_2(CO_3)_2(H_2O)^n$ и $UO_2(CO_3)^{m-}$ и с органическими компонентами. В кислых сульфатных водах характерными становятся уранилово-сульфатные комплексы $UO_2(SO_4)^+$, $UO_2(SO_4)_2^-$. Все возможные соединения урана в природных растворах могут находиться как в ионно-дисперсном, так и в коллоидно-дисперсном состоянии. Последнее обуславливается как малой растворимостью некоторых соединений, таких, как продукты гидролиза, так и сорбцией ионно-дисперсных форм на коллоидных частицах. Наиболее подвержены сорбции уранил-ион и продукты его гидролиза, карбонатные же комплексы уранил-иона природными сорбентами практически не захватываются.

Механизм выпадения урана из природных растворов в настоящее время еще недостаточно выяснен. В первом приближении можно полагать, что такие потери возможны: путем прямого осаждения урана в виде нерастворимых минералов, захвата урана живыми организмами, адсорбции на природных сорбентах, среди которых на первое место выступают глины, двуокись марганца, гель кремнекислоты, гуминовые кислоты, гидроокись железа, и путем связывания урана некоторыми компонентами илов.

Основным же процессом, обуславливающим переход урана в природные воды, является выветривание, в ходе которого происходит непрерывное возникновение воднорастворимых форм урана. Следует отметить, что этот процесс протекает при прямом или косвенном участии микроорганизмов. Максимальные известные концентрации урана в природных водах приурочены к урановым месторождениям и достигают 2 г/л и более [Германов, 1963; Голева, 1968].

Р а д и й. Современными аналитическими методами радий обнаружен во многих природных водах, однако повышенные его концентрации связаны лишь с некоторыми типами вод, условия формирования которых благоприятны для накопления его в растворе. К таким водам относятся воды урано-радиевых (с концентрацией радия $1,5 \cdot 10^{-8}$ г/л) и нефтяных (с концентрацией радия от $n \cdot 10^{-10}$ почти до $1 \cdot 10^{-9}$ г/л) месторождений, а также некоторые минеральные воды.

Формы нахождения радия в природных растворах в известной нам геохимической литературе не обсуждались. Условия же, благоприятные для его миграции из пород и минералов в подземные воды, можно считать принципиально выясненными. Такими условиями являются: низкие значения окислительно-восстановительного потенциала, малые скорости движения вод, большая площадь их соприкосновения с породой, высокий коэффициент диффузии пород, их низкая сорбционная способность. Повышение в растворе концентраций ионов хлора, натрия, по-видимому, способствуют десорбции и диффузии

радия из пород и поровых растворов в гравитационные пластовые воды. В окислительных условиях многочисленные гипергенные (гидроокислы железа, марганца) и глинистые минералы активно сорбируют радий из раствора.

Таким образом, геохимические обстановки накопления радия и урана существенно различаются, что приводит к их пространственному разделению и резкому сдвигу радиоактивного равновесия. Следует указать, что короткоживущие изотопы радия из ториевого ряда (MsThI и ThX) накапливаются в заметных количествах (до равновесных) лишь при постоянном присутствии материнских элементов. В случае удаления от них в результате распада концентрация этих изотопов быстро падает.

Газовый состав природных вод. Из газов, растворенных в воде, большое значение при решении геологических и гидрогеологических задач наряду с другими имеют кислород, сероводород, радон, гелий и аргон. О концентрациях кислорода и сероводорода в природных водах и значениях этих газов как показателей окислительно-восстановительной обстановки говорилось выше.

Р а д о н встречается в природных водах довольно часто, повышенные же его концентрации образуются только при определенных условиях. Источником радона всегда является радий, находящийся в растворе и горных породах в первичном или вторичном залегании. Поэтому высокие содержания радия, как правило, предопределяют и повышенные концентрации радона. Однако радоновые воды могут возникать и при низких содержаниях радия (в пределах кларковых значений), если воды находятся с породами в длительном контакте и породы обладают высоким коэффициентом эманирования. Кроме того, на формирование радоновых вод большое влияние оказывают влажность и пористость породы, температура, минерализация и химический состав вод, адсорбционные способности породы.

Концентрация радона в природных водах может достигать высоких значений — десятков, иногда сотен и тысяч эман на литр. В большинстве случаев это подземные воды, связанные с глубокими тектоническими разломами и кислыми изверженными массивами.

Г е л и й образуется главным образом в результате распада эманации радия (радона) и уже поэтому связан преимущественно с радиоактивными водами и породами. По гелию имеется довольно обширная литература, среди которой можно выделить широкое обобщение В. П. Якуцени [1968], работы Э. К. Герлинга [1957], А. Л. Козлова [1940, 1950] и др.

Минимальная растворимость гелия в воде приходится на интервал температур 25—40° С (при прочих равных условиях). С повышением и понижением температуры воды растворимость гелия возрастает, а с повышением минерализации — падает. В смеси с другими газами гелий растворяется лучше, при этом чем меньше доля гелия в смеси, тем растворимость его больше. Все это позволяет считать, что в пластовых условиях при высоких температуре и давлении, низкой относительной концентрации гелия он ведет себя как хорошо растворимый газ.

Гелий обладает значительно более высокими диффузионными и весьма низкими адсорбционными способностями, чем всякий другой газ, наиболее вероятные его потери материнскими минералами составляют $80 \pm 20\%$. В природе известны два изотопа гелия — He^3 и He^4 . В составе природных газов концентрация гелия достигает 3—10% и выше при кларке $1 \cdot 10^{-6}$ вес. % [Сауков, 1966].

А р г о н можно отнести к числу тяжелых газов инертной группы. Его кларковое содержание почти на два порядка выше, чем у гелия, и равно $4 \cdot 10^{-4}$ вес. % [Сауков, 1966]; минимальная растворимость в воде приходится на интервал температур $70\text{—}100^\circ\text{C}$; увеличение минерализации приводит к понижению растворимости. При одинаковых условиях растворимость аргона превышает растворимость гелия, азота и метана.

Содержание аргона в воздухе составляет около 1%. В газах, растворенных в подземных водах, концентрация его ниже, хотя аргон может иметь не только воздушное, но частично и радиогенное происхождение. Аргон удерживается минералами гораздо лучше, чем гелий (некоторыми минералами полностью), однако ряд полевых шпатов способен отдавать десятки процентов радиогенного аргона.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Особенности химического состава природных вод связаны с многочисленными факторами, условиями и процессами их формирования.

Под факторами формирования химического состава природных вод понимают силы, приводящие к изменению их минерализации и состава. К главным из них относятся климат, тектонические движения, гидродинамика, магматическая деятельность, тепловое, гравитационное и электромагнитное поле Земли, а также растительность и животный мир. Эти факторы, действуя в различных физико-географических, геологических и гидрогеологических условиях, вызывают и поддерживают целый комплекс процессов, формирующих химический состав природных вод.

Климат. Влияние климата на формирование химического состава природных вод проявляется через целый комплекс метеорологических элементов, из которых основными можно считать атмосферные осадки, температуру и испарение.

Действие атмосферных осадков складывается из их количества и химического состава, которые зависят от целого ряда естественных и отчасти искусственных условий. Общее количество солей, выпадающих за год на 1 км^2 европейской территории СССР, в среднем составляет от 50 до 80 т [Колодяжная, 1963], над крупными же городами эти цифры возрастают до 200—1200 т [Посохов, 1969]. Однако геохимическая роль атмосферных осадков не исчерпывается привнесением солей из атмосферы. Они активно участвуют в процессах выветривания и выщелачивания, протекающих в зоне аэрации, в почвообразовании, формируют запасы грунтовых и отчасти артезианских вод, их уровенный и химический режим, регулируют поверхностный сток и т. д.

Атмосферные осадки активно участвуют в обмене веществами между суши и океаном. В настоящее время установлено, что атмосферный сток с суши соизмерим с поверхностным стоком, а иногда и превышает его [Будыко, Дроздов, 1950; Кашин, Погосян, 1950 и др.]. Атмосферный цикл очень непродолжителен, его время измеряется сутками. По А. М. Овчинникову [1955], круговорот водяного пара в атмосфере в среднем составляет 3 суток, время пребывания пара над территорией европейской части СССР не превышает 3, над Сибирью 2—3 суток [Дроздов, Григорьева, 1963]. Непродолжительность атмосферного цикла и его многократность в течение года обуславливают довольно интенсивный обмен веществами между океаном и суши.

С изменениями температуры связаны повышение и понижение растворяющей способности природных вод и такие геохимически важные процессы, как промерзание и оттаивание, а также испарение. Роль последних процессов наиболее велика в формировании химического состава поверхностных и грунтовых вод. О. Н. Толстихиным (1967 г.) наблюдались природные воды с минерализацией до 80—150 г/л, образовавшиеся в результате процессов мерзлотного концентрования пресных вод.

Тектонические движения. Помимо климатического фактора на формирование химического состава поверхностных и грунтовых вод и вообще вод верхней части земной коры активно влияют тектонические движения. Они могут привести к повышению или понижению базиса эрозии, усилению или замедлению водообмена, создать условия для смешения генетически различных вод, для взаимодействия вод с новой для них физико-химической средой и т. д. Не менее активно тектонические движения влияют на формирование вод зоны катагенеза, способствуя захоронению вод или, наоборот, эрозионному раскрытию водоносных горизонтов, постепенной дегидратации водупоров при увеличении геостатического давления или повышению их влажности при снятии геостатических нагрузок. М. С. Котовой и А. Н. Павловым [1968] на основе экспериментальных работ и натурных наблюдений было показано существование процесса выщелачивания водупоров при увеличении геостатического давления. Это выщелачивание имеет характер прерывистых циклов, которые по времени, по-видимому, совпадают с палеогидрогеологическими циклами [Карцев, Вагин, 1962].

Движение природных вод. Важная роль гидродинамики в формировании химического состава природных вод в настоящее время признается всеми гидрогеологами. Особое внимание ей уделено в работах И. В. Гармонова [1956], И. К. Зайцева [1956], Н. К. Игнатовича [1950], Б. Л. Личкова [1960], Н. И. Толстихина [1955] и др. Н. К. Игнатович придавал фактору динамики ведущее значение и рассматривал его как основу формирования химического состава подземных вод. Им было выделено три разновидности гидрогеологических структур, характеризующиеся различными условиями водообмена: «раскрытые», «частично раскрытые» и «закрытые».

Трудами советских и зарубежных гидрогеологов установлены исключительные сложность и многообразие понятий «гидрогеологической закрытости», «интенсивности водообмена», «степени метаморфизации» и других во многом общих категорий. Из всех этих категорий наиболее объемно, по-видимому, понятие «интенсивности водообмена» и не только потому, что оно не ограничено геологической структурой, а охватывает всю гидросферу, но также и потому, что выражает сущность общего круговорота воды в природе. Можно утверждать, что водообмен регулирует весь многообразный и противоречивый процесс формирования химического состава природных вод вообще и подземных в частности.

Различия в продолжительности водообмена достаточно четко отражаются в величинах общей минерализации: так, среднее содержание солей в атмосферных осадках равно, по В. И. Вернадскому [1960], 34, в речных водах — 80,2 мг/л [Алекин, 1966], а в подземных водах изменяется от десятков до сотен тысяч миллиграммов на литр. Наличие этой связи подтверждается существованием горизонтальной и вертикальной гидрохимической зональности. Установленные тенденции увеличения минерализации вод с глубиной хорошо согласуются с характером изменения средних скоростей движения воды в различных геосферах [Максимович, 1955].

Помимо качественных связей между химическими константами и параметрами движения некоторыми авторами для частных случаев установлены количественные зависимости. Например, связи гиперболического типа между секундным расходом воды и ее минерализацией были установлены П. П. Воронковым [1955] для 70 пунктов многолетних наблюдений за поверхностными водами степной и лесостепной зон европейской части СССР и А. И. Коротковым [1963а] для поверхностных вод Приильменской низины.

Связь движения и химизма подземных вод во всех случаях потому проявляется так наглядно и ясно, что движение накладывает свой отпечаток на все основные процессы, формирующие химический состав. От скорости движения вод зависит интенсивность растворения и выщелачивания, интенсивность увеличения минерализации при испарении, степень смещения. Скорость движения вод влияет на осмотические явления, на процесс диффузии и явление «запаздывания солей» по отношению к фильтрующейся воде, на геотермическое поле (через интенсивность водообмена), на геоэлектрическое поле, а через них, по-видимому, и на остальные геофизические поля [Тархов, 1959].

Связь движения и химизма природных вод является двусторонней. Изменения в химическом составе и общей минерализации влекут за собой изменения в характере и интенсивности их движения. Эта сторона наиболее известна как зависимость скорости фильтрации раствора от его вязкости, а также проявляется как осмотическая фильтрация¹, могущая в той или иной мере изменять картину гравитационной фильтрации.

¹ Роль осмотической фильтрации еще не изучена в достаточной степени. Сфера ее проявления ограничивается, по-видимому, элементами слоистой среды мощностью в миллиметры и первые сантиметры. *Прим. ред.*

Магматическая деятельность. Влияние магматической деятельности на формирование химического состава подземных вод изучено еще недостаточно, хотя существующий фактический материал указывает на чрезвычайную важность этого фактора. Здесь, по-видимому, следует говорить о двух формах влияния. С одной стороны, сами магмы являются своеобразным источником подземной воды. Какими бы эти воды ни были (ювенильными или регенерированными из метеорных), их гидрогеологическое и геохимическое значение достаточно велико. Специалисты полагают, что гранитная магма, например, содержит от 8 до 10% воды, а основные магмы — около 4% [Посохов, 1969]. Другая сторона — это воздействие магматических очагов на подземные воды через резкое повышение температур и давлений. Подземные воды и рассолы в зоне экзоконтакта частично превращаются в перегретые пары, которые вместе с газами мигрируют в боковые породы и жилую магму. Тепловое воздействие интрузий на вмещающие породы приводит к образованию различных газов (CO_2 , H_2 , CO , CH_4 и др.), которые действуют на движение подземных вод, на их химическую активность по отношению к вмещающим породам, изменяют их состав, пластовое давление. В последнее время с этих позиций пересматриваются некоторые вопросы происхождения рудообразующих растворов. Появляются гипотезы, которые допускают мобилизацию рудного вещества из вулканогенных и осадочных пород и предполагают активное участие вадозных подземных вод в формировании некоторых типов рудных месторождений [Басков, 1967].

Геофизические поля. Влияние геофизических полей на формирование природных вод также изучено еще недостаточно глубоко, хотя принципиально сомнений не вызывает. Дискуссионными являются главным образом вопросы, касающиеся механизма этого влияния, его направленности и интенсивности. В то же время отдельные стороны воздействия геофизических полей на природные воды можно считать вполне выясненными. Гравитационное поле обуславливает движение природных вод от области питания к областям разгрузки, определяет дифференциацию вод по плотности в вертикальном разрезе [Валяшко, 1962]. В настоящее время экспериментально доказано движение воды под действием градиента температур и градиента электрического потенциала [Левич, 1952; Тэйлор, Кэри, 1966; Кузмак, Sereda, 1957 и др.]. Геофизические поля могут определять характер и направленность миграции ионов, процессы растворения, окисления и т. д. [Свешников, 1967].

Биологические факторы. Говоря о природных водах вообще, нельзя недооценивать значения биологического фактора — растительного и животного мира. Для различных типов природных вод степень воздействия этого фактора существенно меняется. Так, для поверхностных вод, а также океанов и морей (для последних особенно) в пределах первых десятков и сотен метров биологические факторы зачастую оказывают значительное влияние на формирование не только химического, но в первую очередь их газового состава. Огромная роль здесь принадлежит как растениям и микроорганизмам, так

и макроорганизмам — современной фауне. С глубиной разнообразие и активность биологических факторов падают и на каких-то критических глубинах, по-видимому, практически исчезают совсем.

При изучении факторов формирования природных вод следует не упускать из виду одно чрезвычайно важное обстоятельство — их комплексное и часто одновременное воздействие. Характер этого воздействия, усиление роли одних факторов и ослабление других, их смена, чередование, протяженность и активность зависят от конкретных условий и определяются геологической историей развития территории.

В определенных условиях рассмотренные факторы вызывают и поддерживают во времени разнообразные физико-химические и биологические процессы, которые, вообще говоря, и формируют химический состав природных вод, обуславливая их гидрохимический облик и специфические свойства. К основным физико-химическим процессам, формирующим природные воды, можно отнести растворение и выщелачивание, сорбцию, ионный обмен, диффузию, осмос, реакции гидролиза, окисления и восстановления, а также смешение. Серьезные обобщения по этим вопросам можно найти у М. Г. Валяшко [1962], А. И. Перельмана [1966, 1968], В. С. Самариной [1963], Е. В. Посохова [1969] и др.

ПРИНЦИПЫ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Обширные генетические связи химического состава природных вод показывают, что в принципе через химические составляющие могут быть решены самые разнообразные геологические и гидрогеологические задачи. Однако уровень их решения зависит от многих условий. Некоторые из них можно назвать частными: они определяются объемом и качеством полученных фактических данных, и с развитием и детализацией исследований при правильной постановке работ решения, как правило, улучшаются. Другие могут быть названы общими, так как они регулируются уровнем наших представлений по вопросу в целом.

В настоящее время можно сформулировать основные принципы использования гидрохимического метода в геологии и гидрогеологии — это принципы прямых и косвенных связей и аналитического сравнения.

Решение задач на основании первых двух принципов может осуществляться картографическими и аналитическими (иногда графоаналитическими методами).

Принцип прямых связей заключается в том, что те или иные геологические и гидрогеологические характеристики определяются непосредственно по данным состава или минерализации воды. Этот принцип при использовании гидрохимического метода применяется довольно широко. Его иллюстрацией могут служить вычисление годового ионного стока, оценка возраста воды, установление тектони-

ческих нарушений по выходам минеральных или соленых источников и т. д. При этом первые две задачи решаются аналитическим путем, а третья — картографическим.

Принцип косвенных связей состоит в том, что искомые геологические или гидрогеологические характеристики находятся по гидрохимическим данным опосредствованно, через промежуточные параметры. Например, химическая денудация рассчитывается через ионный сток, действительная скорость потока — через время добегания индикатора до точки наблюдения и т. д. Ионный сток и время добегания определяются в свою очередь по натурным гидрохимическим данным.

Принцип аналитического сравнения сводится к расчету тех или иных гидрохимических величин. Сравнение фактических и вычисленных параметров дает возможность проверить правильность (иногда степень вероятности) принятых геологических и гидрогеологических гипотез, а также выдвинуть новые предположения, установить характер и направленность некоторых процессов. Например, сравнение фактического химического состава воды с составом, рассчитанным по уравнению смещения (для периода инфильтрации осадков), позволяет оценить характер физико-химических процессов в зоне аэрации при прохождении через нее метеорных вод. Сравнение фактического состава полюстровских минеральных вод с рассчитанным по физико-химическим параметрам позволило решить вопрос их генезиса и т. д.

Рассмотренные принципы легли в основу решения тех задач, которые приводятся в книге. Эти задачи типизированы, каждый тип излагается в виде самостоятельной главы. Типизация проведена в соответствии с геологической направленностью задач: физико-геологические явления, геологические условия, возраст вод, геохимические процессы, гидродинамические условия.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДЕНУДАЦИЯ

Слово денудация произошло от латинского *denudatio*, т. е. удаление, снос, однако в геологической литературе термин этот наряду с термином «выветривание» приобрел более широкий смысл, означая всю совокупность процессов разрушения и переноса продуктов разрушения горных пород. По отношению к современному рельефу денудация может быть поверхностной или подземной.

Поверхностная денудация определяется прежде всего процессами механического и химического разрушения пород; основным ее результатом является образование стока взвешенных и влекомых наносов и части стока растворенных веществ с той или иной территории. И та и другая величины могут быть измерены в приустьевом створе реки и характеризуют денудацию на ее водосборе. Подчеркнем, что для оценки денудации правильнее пользоваться данными по малым незарегулированным рекам, формирующимся за счет местного стока, т. е. стока, представляющего собой воды, образующиеся из атмосферных осадков, выпавших на поверхность данного достаточно однородного водосбора [Воронков, 1963б]. Соотношение между годовым стоком взвешенных, влекомых и растворенных веществ в среднем для всей суши равно 10 : 1 : 2,8 [Лопатин, 1950].

Сток взвешенных наносов Г. В. Лопатин [1950, 1952] предлагает оценивать через модуль эрозии $M_э$, представляющий собой отношение веса твердого стока реки или ручья R к единице площади F в единицу времени t . Поскольку поверхностная денудация (эрозия) всегда определяется по крайней мере двумя составляющими — механической и химической, — величину $M_э$ (по Г. В. Лопатину) правильнее называть модулем механической эрозии $M_{м.э}$, который может быть представлен как сумма модулей эрозии по взвешенным $M_{вз}$ и влекомым $M_{вл}$ наносам:

$$M_{м.э} = M_{вз} + M_{вл}. \quad (II-1)$$

Общий же модуль эрозии, характеризующий поверхностную денудацию, определится формулой

$$M_э = M_{вз} + M_{вл} + M_{х.э}, \quad (II-2)$$

где $M_{х.э}$ — модуль химической эрозии.

Модуль эрозии по взвешенным наносам можно выразить через мутность речной воды ρ и модуль склонового стока $M_{с.с}$, произво-

дящего эту эрозию. Если, как это широко принято в СССР, мутность выразить в граммах на кубический метр, модуль склонового стока в литрах в секунду с 1 км^2 и за единицу времени принять 1 год, то

$$M_{вз} = 0,0315 \rho M_{с.с.}, \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год}). \quad (\text{II-3})$$

Модуль эрозии по влекомым наносам систематически не изучался, однако установлено, что для большинства равнинных рек он составляет небольшую часть модуля эрозии по взвешенным наносам (обычно 0,2—10%); для полугорных и горных рек эта доля достигает 20% без учета селей и 40—185% с учетом селевых выносов [Волин, 1946].

Доля химической денудации на равнинных реках достигает приблизительно 50% от весового количества взвешенного материала, а величина донных (влекомых) наносов весьма мала. Поэтому для равнинных территорий можно записать

$$M_э \approx M_{вз} + M_{х.э}. \quad (\text{II-4})$$

Химическая денудация (эрозия) земной поверхности производится склоновыми водами главным образом в весенние и дождевые паводки. Если минерализацию паводковой воды c_n выразить в граммах на кубический метр (миллиграммах на литр), то модуль химической эрозии выразится формулой

$$M_{х.э} = 0,0315 c_n M_{с.с.}, \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год}), \quad (\text{II-5})$$

тогда окончательное выражение модуля эрозии примет вид

$$M_э = 0,0315 M_{с.с.} (\rho + c_n), \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год}), \quad (\text{II-6})$$

где $M_э$ — модуль эрозии; $M_{с.с.}$ — модуль склонового стока, $л$ ($\text{сек} \cdot \text{км}^2$); ρ — мутность воды, $г/м^3$; c_n — минерализация воды в паводок, $г/л$ ($мг/л$).

Остановимся подробнее на подучении исходных данных для оценки поверхностной денудации по формуле (II-6).

Под склоновым стоком подразумеваются воды, образующиеся на водосборах в период снеготаяния или выпадения дождей и стекающие в реку по поверхности. Склоновые воды объединяют поверхностно-склоновые воды, стекающие по поверхности склонов, верхний слой которых находится в замерзшем состоянии или состоянии полной влагоемкости, и почвенно-поверхностные воды, стекающие по микроручейковой сети и представляющие собой смесь поверхностно-склоновых вод и вод, дренирующихся из переувлажненного почвенного слоя [Воронков, 1963б]. В период образования на водосборе склоновых вод происходит резкое повышение уровня воды в реке, значительно обгоняющее одновременное повышение уровня грунтовых вод. Возникает подпор грунтовых вод, гидравлически связанных с рекой, и прекращается их поступление в реку. В начале этого периода в речной воде содержатся только те грунтовые воды, которые попали в реку (выше по течению) до начала резкого подъема уровня воды. Объем этих вод плавно убывает, и полное их

исчезновение наступает через промежуток времени, называемый гидрологами «временем добегания», определить которое можно по скорости воды и расстоянию от наиболее удаленных участков водосбора до данного створа или по разности времени между максимумом снеготаяния и пиком паводка. Зная дату окончания снеготаяния и время добегания талых вод, можно определить на гидрографе дату прекращения прохождения склоновых вод.

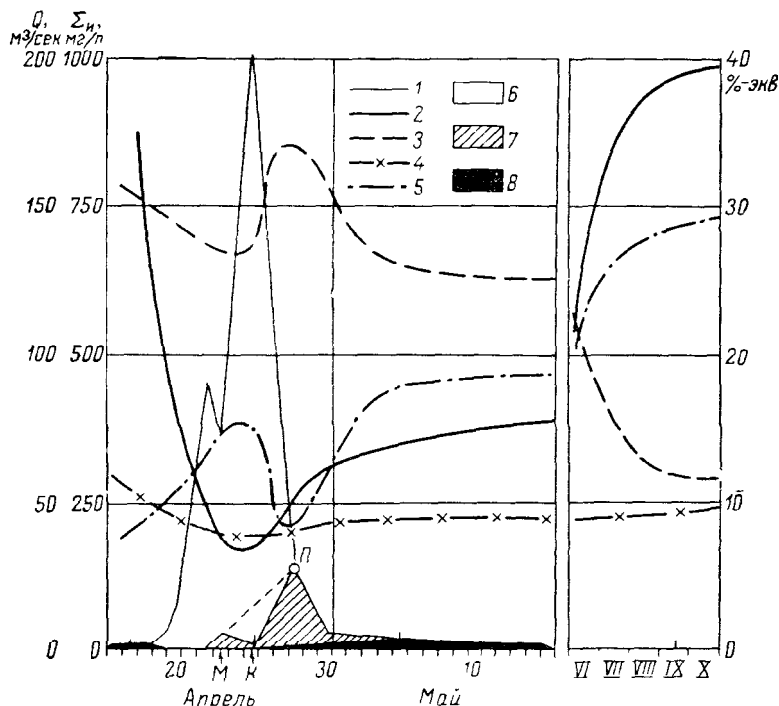


Рис. II-1. Схема выделения генетических категорий вод местного стока путем расчленения гидрографа, 1955 г. [Воронков, 1963а].

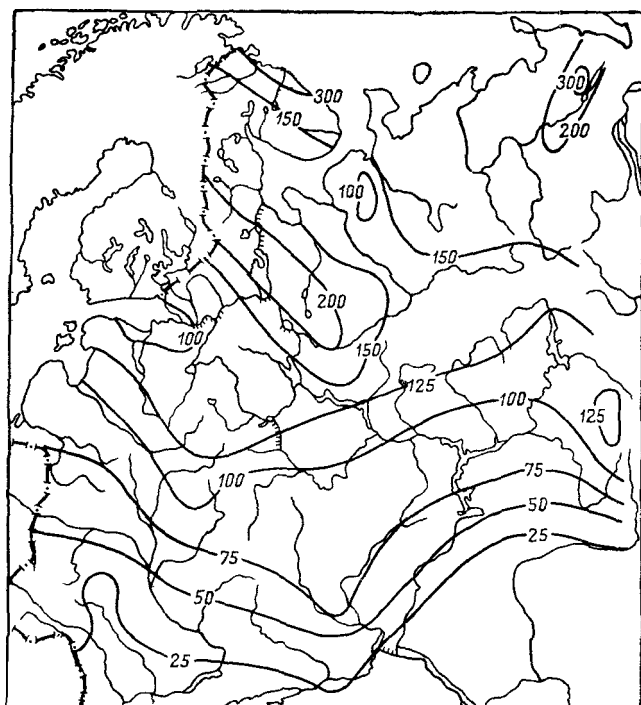
1 — расход реки Q м³/сек; 2 — сумма ионов (минерализация) речной воды $\Sigma_{и}$, мг/л; 3 — содержание анионов, % экв: HCO_3^- ; 4 — SO_4^{2-} ; 5 — Cl^- ; воды: 6 — почвенно-поверхностные, 7 — почвенно-грунтовые, 8 — грунтовые; дата: М — максимальной интенсивности снеготаяния, К — конца снеготаяния и полного истощения поверхностно-склоновых вод на водосборе, П — прекращения поступления почвенно-поверхностных вод в район замыкающего створа.

Методика выделения различных генетических категорий вод местного стока (рис. II-4) описана в статье П. П. Воронкова [1963а]. Б. Г. Скакальский [1966] расчленил по этой методике на генетические категории местного стока гидрографы около 500 рек и по этим данным построил для европейской части СССР схематические карты слоя стока вод различного происхождения. Пользуясь такой картой для склоновых вод (рис. II-2) и данными химического опробования паводковых вод малых рек, можно дать приблизительную оценку интенсивности поверхностной денудации для того или иного

района. Разумеется, при оценке конкретных водосборов, а тем более за какой-то определенный промежуток времени, следует произвести построение и расчленение гидрографа данной реки и гидрохимическое опробование.

В задачу настоящей работы не входит обсуждение различных методик расчленения речных гидрографов. Использование той или иной методики расчленения (а иногда и простой «срезки») речного гидрографа, как показывает опыт составления карт подземного стока,

Рис. II-2. Схематическая карта слоя стока вод склонового происхождения (мм) для европейской части СССР [Скакальский, 1966].



не вносит существенной погрешности в определение поверхностной (склоновой) и грунтовой составляющих, во всяком случае для целей оценки поверхностной денудации.

Важным показателем, характеризующим механическую составляющую поверхностной денудации, является мутность речной воды. Наиболее полная свodka данных по мутности речных вод СССР содержится в монографии Г. В. Лопатина [1952], а более поздние данные (к сожалению, далеко не по всем постам гидрометеослужбы) можно найти в гидрологических ежегодниках. Следует подчеркнуть, что в течение года мутность речной воды существенно меняется (рис. II-3). Поэтому при конкретной оценке поверхностной денудации на том или ином водосборе лучше всего пользоваться значением мутности, взвешенной по среднемесячному поверхностному стоку в бассейне реки.

Сложнее обстоит вопрос с химической составляющей модуля эрозии. Если сток взвешенных наносов при оценке поверхностной денудации должен учитываться полностью, то сток растворенных веществ формируется по крайней мере в результате трех основных процессов: поверхностной химической денудации, производимой

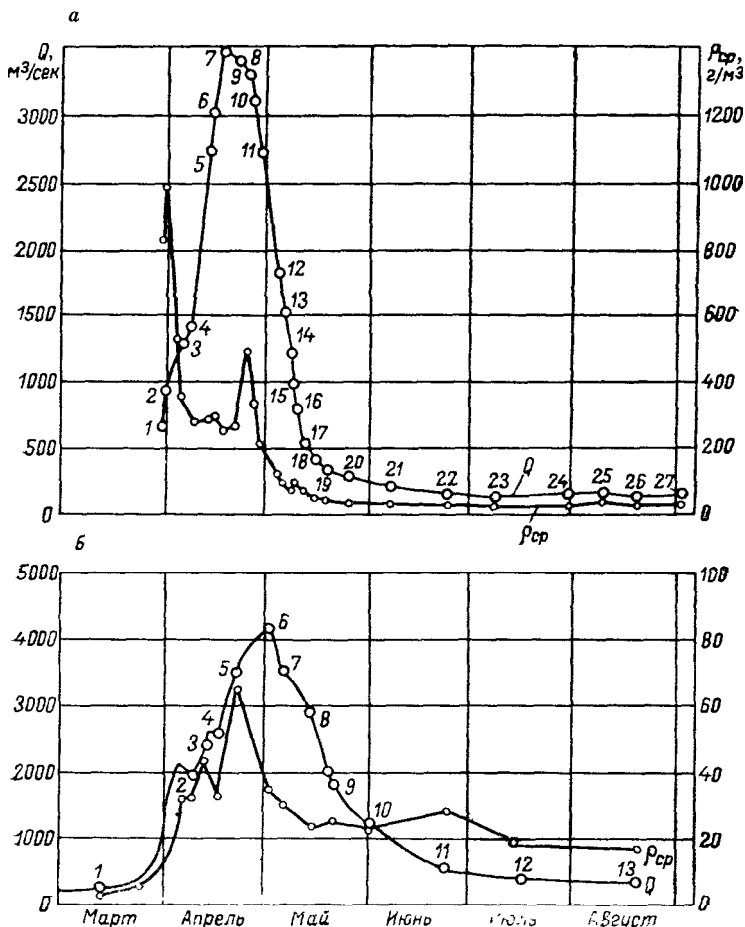


Рис. 11-3. Изменение мутности p и расходов воды Q рек Дона (а) и Волги (б) [Лопатин, 1952].

Цифры у точек — порядковые номера наблюдений.

склоновыми водами, подземной денудации, являющейся результатом деятельности грунтовых вод, и разгрузки артезианских вод, химический состав которых сформировался в течение длительной геологической истории района [Коротков, 1967]. При оценке поверхностной химической денудации использование средних и средне-взвешенных по стоку значений минерализации речной воды принципиально неверно, поскольку большую часть года в питании реки

основная роль принадлежит грунтовым водам. Для оценки поверхностной денудации можно пользоваться только химическими анализами проб воды, отобранных в паводки. При этом надо иметь в виду динамичность изменения химического состава речных паводковых вод и пользоваться средними результатами по крайней мере 3—4 опробований в течение паводка.

Следует также оговориться в отношении данных по рекам, в питании которых участвуют артезианские воды или же грунтовые водоносные горизонты, гидравлически не связанные с рекой. Роль этих вод в количественном отношении в паводок обычно невелика, но поскольку содержание растворенных солей в них может быть в десятки раз большим, чем в склоновых водах, то даже в паводки минерализация воды в таких реках может в несколько раз превышать сумму солей в реках той же физико-географической зоны, но лишенных этих дополнительных к склоновым водам источников питания. Так, например, в р. Шелони, впадающей в оз. Ильмень, в результате подпитывания солоноватыми артезианскими водами даже в высокие паводки минерализация воды не падает ниже 100 мг/л, в то время как для рек смежных бассейнов она не превышает в это время 25—50 мг/л. Для оценки поверхностной денудации в бассейне такой реки надо знать величину артезианского питания, состав артезианских вод и исключить сток растворенных веществ, приносимых артезианскими водами (см. гл. VI). Другой путь решения этой задачи — использование данных по химическому составу паводковых вод смежных бассейнов со сходным геологическим и геоморфологическим строением, но лишенных глубинного артезианского питания или питания гидравлически не связанными с рекой грунтовыми водами.

ПОДЗЕМНАЯ ДЕНУДАЦИЯ

Термин «подземная денудация» был предложен Ф. А. Макаренко [1950], подразумевавшим под ним денудационную деятельность грунтовых вод в толще пород водосборного бассейна. В отличие от поверхностной денудации подземная определяется в основном выносом растворимых соединений, процессы же механического выноса частиц грунтовыми водами (суффозия) в масштабе речных бассейнов составляют ничтожную долю. Количественную оценку подземной денудации часто можно дать по меженному ионному стоку, поскольку основным источником питания большинства рек в меженный период являются грунтовые воды. По аналогии с формулой (II-5) легко получить формулу для расчета модуля подземной денудации

$$M_{п.д} = 0,0315 M_{г.с}, \text{ т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год}), \quad (\text{II-7})$$

где $M_{п.д}$ — модуль подземной денудации, $\text{т}/(\text{км}^2 \cdot \text{год})$; $M_{г.}$ — модуль грунтового стока, $\text{л}/(\text{сек} \cdot \text{км}^2)$; $c_{г.}$ — средняя минерализация грунтовых вод, $\text{мг}/\text{л}$.

При оценке подземной денудации по меженному стоку растворенных веществ во всех случаях требуется тщательный геологический

и гидрогеологический анализ исходных данных и полученных результатов.

Приведем пример. На рис. II-4 дается карта меженного ионного стока на территории бассейна р. Волхова [Коротков, 1967]. Из

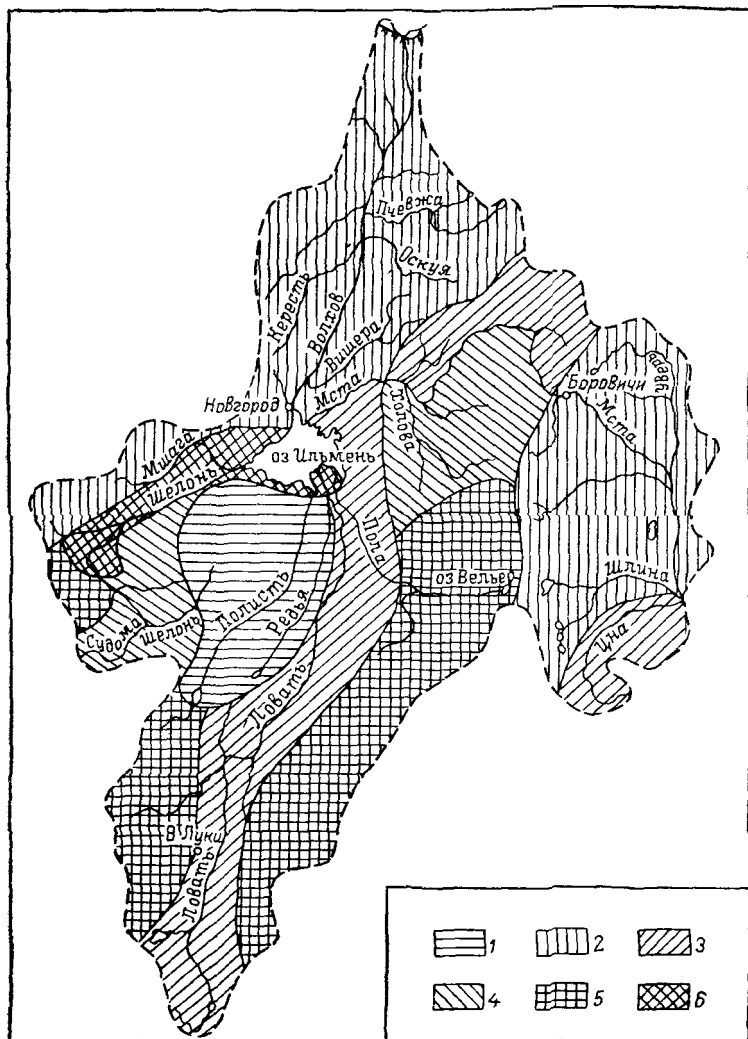


Рис. II-4. Схема меженного ионного стока на территории бассейна р. Волхова [Коротков, 1967].

Среднемесячный меженный ионный сток, т/мес. с 1 км²: 1 — < 0,4; 2 — 0,5—0,8; 3 — 0,8—1,1; 4 — 1,1—1,4; 5 — 1,4—1,7; 6 — 1,7—2,0.

рис. II-4 видно, что области максимального ионного стока в межень расположены на юго-востоке бассейна (Валдайская возвышенность), юго-западе (Бежаницкая возвышенность), по левобережью р. Шелони

и южному берегу оз. Ильмень. Однако если первые две области действительно связаны с усилением подземной денудации на возвышенностях, окаймляющих волховский бассейн, то третья представляет собой крупную область разгрузки соленоватых и соленых артезианских вод хлоридного состава. Химический состав этих вод сформировался в течение длительной геологической истории Русского артезианского бассейна, и разгрузка этих вод никак не может служить характеристикой современных денудационных процессов. В приведенном примере денудационная деятельность грунтовых вод и разгрузка артезианских вод оказываются примерно равносильными факторами формирования меженного ионного стока.

При анализе данных по химическому составу грунтовых вод надо также иметь в виду, что часть солевого состава стока имеет не денудационное, а атмосферное происхождение. Особенно важно это при оценке подземной денудации в гумидных областях, где минерализация грунтовых и атмосферных вод может иметь соизмеримые величины.

В табл. II-1 приведены результаты подсчета поступления с осадками и выноса солей грунтовыми водами по данным различных авторов для отдельных водосборов или крупных площадей в центральных и северо-западных областях СССР. Каждая из рассматриваемых территорий имеет свои специфические физико-географические и геологические особенности, накладывающие отпечаток на химический состав атмосферных и грунтовых вод (табл. II-2). Так, в осадках бассейна р. Медвенки явно заметно повышенное содержание сульфат-иона, связанное с близостью крупного промышленного центра (г. Москвы). И в бассейне р. Медвенки и в Юж. Эстонии довольно высокое содержание гидрокарбонатных солей в осадках, что может быть связано с цементными заводами. Наиболее «чистые» осадки в бассейне р. Судомы. Расчет выноса ионов грунтовыми водами производился во всех случаях по схеме, исходящей из следующих предположений: в грунтовые воды попадают все соли, содержащиеся в атмосферных осадках, за исключением солей в склоновом стоке, определяемом по паводковому стоку реки; средний состав и сток грунтовых вод характеризуются составом и величиной стока малых рек в период межени.

Полученные результаты можно считать качественно характеризующими некоторые характерные особенности поступления с осадками и выноса реками хлоридных сульфатных и карбонатных солей (без претензий на полный солевой баланс).

Заметим, что в склоновых водах содержание хлоридных солей обычно близко к таковому в атмосферных осадках, гидрокарбонатных — несколько большее, но во много раз ниже, чем в грунтовых водах, а сульфатных — резко повышается в сравнении с атмосферными осадками, достигая значений, близких для грунтовых вод. Тогда, рассматривая данные табл. II-1, можно отметить следующее.

1. Количество хлоридных солей, поступающих с атмосферными осадками в рассматриваемых районах, может полностью обеспечить постоянство их содержания в грунтовых водах. Учитывая низкое

ТАБЛИЦА II-1

Поступление солей с атмосферными осадками и вынос грунтовыми водами для некоторых водосборов гумидной зоны

Территория	Статья балан-са ¹	Na'	K'	Mg''	Ca''	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '
Бассейн р. Медвенки, пр. приток р. Москвы [Зверев, 1962]	A	0,88		1,37	1,44	1,00	4,87	6,78
	B	0,80		1,88	9,74	1,10	1,87	34,6
	B/A	0,91		1,37	6,76	1,10	0,38	5,13
Бассейн р. Судомы, левый приток р. Шелони [Коротков, 1965a]	A	0,45	0,16	0,08	0,16	0,33	1,47	0,90
	B	0,40	0,11	1,13	5,66	0,25	0,55	21,9
	B/A	0,89	0,69	14,1	35,4	0,76	0,37	24,4
Юж. Эстония [Каризе, 1966]	A	0,72	0,38	0,33	1,59	1,26	1,93	4,75
	B	0,57	0,24	1,58	6,25	0,95	1,33	26,5
	B/A	0,79	0,63	4,77	3,93	0,75	0,69	5,57

¹ A — поступление солей с атмосферными осадками, $т/(год \cdot км^2)$; B — вынос солей грунтовыми водами, $т/(год \cdot км^2)$; B/A — коэффициент выноса.

ТАБЛИЦА II-2

Средний химический состав атмосферных осадков и грунтовых вод, $мг/л$

Территория	Na'	K'	Mg''	Ca''	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '
Бассейн р. Медвенки	1,9		2,9	3,0	2,1	9,9	14,2
	6,2		14,7	76,4	8,7	14,7	272
Бассейн р. Судомы	1,1	0,4	0,2	0,4	0,8	3,6	2,2
	3,5	1,0	9,9	49,7	2,2	4,8	192
Юж. Эстония	1,7	0,9	0,8	3,7	3,0	4,6	11,2
	6,0	2,5	16,7	66,0	10,0	14,0	280
Япония	1,1	0,26	0,36	0,97	1,1	1,5 (s)	—
	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Числитель — содержание в атмосферных осадках, знаменатель — в грунтовых водах.

содержание хлоридных солей в склоновых водах, можно констатировать, что вынос хлоридов при денудационной деятельности может быть очень незначителен.

2. С атмосферными осадками на водосборы попадает большее количество сульфатных солей, чем их выносятся с грунтовым стоком. Остальная часть сульфатных солей ассимилируется растениями и затем смывается в паводки склоновыми водами с продуктами гни-

ения растений. Это явление хорошо согласуется с закономерностями режима химического состава склоновых и поверхностных вод этих же районов.

3. Бикарбонатные соли кальция и магния выносятся из толщ пород водосбора в количестве, во много раз превышающем принесенное атмосферными осадками. В этом процессе также очень существенную роль играют растения, выделяющие при гниении углекислый газ, расходуемый на переход плохо растворимых карбонатов в бикарбонаты. Концентрация углекислого газа в воздухе для получения наблюдаемых величин содержания бикарбонатов в грунтовых водах, как показывают расчеты, явно недостаточна. Интенсивность этого процесса, как видно из табл. II-1, может быть различной и определяется в первую очередь геологическим строением и геоморфологическими особенностями водосборов, но и для территорий, где отсутствуют коренные карбонатные породы (например, большая часть Карелии и Кольского полуострова), вынос бикарбонатов грунтовыми водами (из коры выветривания и почвенного покрова) во много раз превышает их привнос с атмосферными осадками. Таким образом, часть энергии, накапливающейся в растениях при фотосинтезе и питании, расходуется на химическую эрозию водосборов, выражающуюся прежде всего в разрушении карбонатов и силикатов, содержащих кальций и магний; роль атмосферных осадков в привносе бикарбонатов ничтожна.

Подсчеты, произведенные для ряда других бассейнов (реки Мда, Уверь в бассейне Волхова, Кузема в бассейне Белого моря), подтверждают те же закономерности. Общий характер полученных закономерностей в какой-то мере подчеркивается и тем, что результаты для Юж. Эстонии суммируют данные по многим малым рекам.

Отмеченные особенности миграции солей в гумидных областях можно проиллюстрировать на материалах по территории с совершенно иными физико-географическими и геологическими условиями. Япония — гористая страна, вытянутая на 2 тыс. км в субмеридиональном направлении, с гаммой климатов — от умеренного до субтропического. Обилие осадков (1—3 тыс. мм в год) создает по всей площади страны избыточное увлажнение. В табл. II-3 приведен подсчет баланса химического состава речных вод Японии, сделанный К. Сугаварой [1964]. При расчетах баланса автором учитывалась специфика японских условий: густая заселенность, требующая специального учета промышленных продуктов, и активная вулканическая деятельность, с которой связаны многочисленные термальные и минеральные источники. Из табл. II-3 видно, что для Японии получены качественно те же результаты: при количестве поступающих с осадками хлоридных солей, условно принятом автором равным выносимому реками, сульфатов (даются автором в форме элементарной серы) поступает больше, чем выносятся (не учтены паводки); наблюдается интенсивный вынос солей кальция и магния, как подчеркивает автор, за счет выщелачивания карбонатов, но в связи с особенностями геологического строения Японии он менее интенсивен,

чем на Северо-Западе СССР. Таким образом, качественная оценка солевого баланса некоторых территорий с хорошо выраженным гумидным климатом дает сходные результаты.

ТАБЛИЦА II-3

Средний состав вод представительных рек Японии (мг/л) и роль различных источников элементов в формировании этого состава [Сугавара, 1964]

Статья баланса	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	S
Атмосферные осадки	1,3	0,31	0,42	1,1	1,4	1,8
Сухие осадки	2,3	0,55	0,74	1,9	2,47	3,2
Индустриальные продукты	0,29	0,81	0	0,31	0,90	0,32
Термальные и минеральные источники	0,22	0,012	0,016	0,066	0,37	0,17
Всего А	4,11	1,68	1,18	3,38	5,14	5,49
Средний состав речных вод Б . . .	5,1	1,0	2,4	6,3	5,2	3,5
Б/А	1,24	0,60	2,03	1,86	1,01	0,64

Из особенностей характера миграции хлоридных и сульфатных солей не следует, однако, делать вывода о «стерильности» пород в отношении сульфатов и хлоридов в зоне циркуляции грунтовых вод. Данные по водным вытяжкам показывают, что эти соли в породах имеются (табл. II-4), причем можно подсчитать, что их содержание в несколько десятков раз превышает отвечающее влажности

ТАБЛИЦА II-4

Химический состав водных вытяжек из пород зоны свободного водообмена в северо-западных областях СССР (Ленинградская, Новгородская области)

Порода, геологический индекс	Содержание ионов (мг/л), перешедших в 1 л дистиллированной воды из 100 г породы					
	Na ⁺ +K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻
Супесь, lg IIIvd	5,2	5,0	13,6	11,0	4,0	58,0
Валуны суглинок, gIIIvd	6,2	4,7	10,6	6,0	4,0	58,0
Песок мелкозернистый, fIII	6,8	0,5	3,2	6,2	7,4	12,2
То же, fII	7,3	1,3	3,0	4,4	12,4	18,4
Суглинок валуны, gII	11,2	3,1	6,0	5,3	32,7	29,5
Песчаник, D ₃ br	10,5	1,8	8,0	8,0	8,6	30,5
Известняк, D ₃ sv	7,4	2,7	14,0	7,5	5,8	48,8
Песок, D ₂ st	9,2	1,2	7,0	9,7	3,7	24,4

полного насыщения и химическому составу грунтовых вод. Эти соли не растворяются при существующих скоростях движения грунтовых вод и агрегатном состоянии пород. Изменение этих условий (например, при разработке месторождений полезных ископаемых) приводит к нарушению равновесия и переходу солей в раствор.

На отдельных закарстованных водосборах, характеризующихся высокими модулями подземного стока, вынос сульфатных и хлоридных солей из пород водосбора и в гумидных областях может быть значителен и существенно превышать их поступление с атмосферными осадками. В качестве примера приведем подсчеты для бассейна р. Систы, протекающей по закарстованным известнякам и доломитам Силурийского плато под Ленинградом, и данные А. А. Колодяжной [1965] для карстового источника на юго-западном склоне Кавказа (табл. II-5). В обоих случаях наблюдается интенсивный вынос хлоридных и сульфатных солей из пород водосбора, однако отмеченные выше закономерности в соотношении выносимых грунтовыми водами количеств хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов в сравнении с их поступлением с атмосферными осадками сохраняются (B/A в табл. II-1 и II-5 для $HCO' > Cl' > SO_4'$), т. е. здесь наблюдается два процесса: миграция хлоридных и сульфатных солей со специфическими особенностями для разных районов и процесс интенсивного выщелачивания солей, связанный с усилением водообмена в карстовых массивах.

ТАБЛИЦА II-5

Поступление солей с атмосферными осадками и вынос грунтовыми водами для некоторых закарстованных водосборов

Территория	Статья балан- са ¹	Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl [']	SO ₄ [']	HCO ₃ [']
Бассейн р. Систы, Силурийское плато под Ленинградом [Коротков, 1965а]	А	0,55	0,07	0,14	0,29	1,31	0,80
	Б	0,73	4,23	10,2	0,74	1,68	48,2
	Б/А	1,33	60,5	72,8	2,55	1,28	60,3
Водосбор карстового источника № 2, юго-западный склон Кавказа [Колодяжная, 1965]	А	—	0,11	0,27	0,12	0,62	—
	Б	—	0,35	13,73	1,31	0,99	—
	Б/А	—	3,18	50,8	10,9	1,60	—

¹ См. табл. II-1

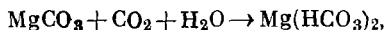
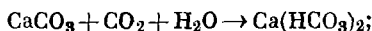
Из приведенных данных ясно, что при оценке подземной денудации следует всегда тщательно проанализировать сведения по количеству растворенных веществ, привносимых атмосферными осадками; для хлоридных и сульфатных солей это количество часто может оказаться соизмеримым с масштабом процессов подземной денудации, и тогда правильной количественную оценку подземной денудации делать по выносу гидрокарбонатных солей кальция и магния (с пересчетом полученных результатов на соответствующие

карбонатные соли). Вторым важным моментом, который всегда следует иметь в виду, является разгрузка соленых артезианских вод; соли, привносимые этими водами, как и в случае оценки поверхностной денудации, следует исключить при расчетах.

Пример. Дать количественную оценку подземной денудации на территории бассейна р. Судомы. Имеющиеся данные: р. Судомы — левый приток р. Шелони, впадающей в оз. Ильмень. Площадь водосбора в створе № 2 у д. Порожек — 543 км². Река протекает по Судомской возвышенности, в области развития краевых ледниковых образований, представленных большей частью флювиогляциальными песками. Глубина вреза долины на участке выше гидрологического поста не превышает 6–8 м. Пьезометрическая поверхность артезианских вод на всей территории значительно ниже вреза эрозионной сети, т. е. питание реки за счет глубоких водоносных горизонтов исключается. Величина годового грунтового стока в бассейне реки, определенная расчленением гидрографа по методике Б. И. Куделина, составляет $62 \cdot 10^6$ м³. Средний химический состав речной воды в створе по данным химических анализов за январь — март и июль — сентябрь, мг/л:

Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	pH
3,5	1,0	2,0	49,7	9,9	2,2	4,8	192	7,0

Анализ солевого баланса в бассейне реки (табл. II-1) свидетельствует о том, что подземная денудация здесь осуществляется за счет выщелачивания известковых солей, содержащихся в рыхлых породах. Пересчетом на гидрокарбонаты кальция и магния получим приблизительное содержание — 196 мг/л Ca(HCO₃)₂ и 46 мг/л Mg(HCO₃)₂. Далее пересчитаем полученные результаты на CaCO₃ и MgCO₃, переход которых в бикарбонаты происходит по реакциям



согласно которым $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{100}{162} = 0,62$; $\frac{\text{MgCO}_3}{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} = \frac{84}{146} = 0,58$. Получим 121 мг/л CaCO₃ и 27 мг/л MgCO₃ или $1,21 \cdot 10^{-4}$ т/м³ CaCO₃ и $0,27 \cdot 10^{-4}$ т/м³ MgCO₃, а на весь грунтовой сток $1,48 \cdot 10^{-4} \times 62 \cdot 10^6 = 9,1 \cdot 10^3$ т/год или $\frac{9,1 \cdot 10^3}{543} = 16,7$ т/год с 1 км².

Проанализируем полученные результаты. При расчете принималось, что выносятся углекислый магний, которого практически нет в породах. Вести пересчет по доломиту также не имело смысла, так как помимо него в ледниковых породах имеются в разной степени доломитизированные перетертые известняки, содержание которых установить невозможно. Мы оценили, таким образом, только скорость выноса карбонатных солей в целом. Исходные данные, принятые для расчетов, статистические, других путей выноса карбонатов нет, поступление с атмосферными осадками составляет ~4% от выносимого (табл. II-1), т. е. учет этой величины, вообще говоря, не обязателен. В данном конкретном случае мы ее знаем и можем уменьшить полученный результат на 4%, оценив таким образом подземную денудацию в 16 т/год с 1 км² или 1,3 т/месяц с 1 км². Эта величина хорошо согласуется с выносом карбонатных солей в межень малыми реками этих районов [Коротков, 1967].

В ряде случаев атмосферное происхождение некоторых солей в грунтовых водах позволяет выработать гидрохимические критерии оценки подземной денудации по соотношению разных ионов в грунтовых водах. Так, анализ геологических и гидрохимических данных на площади Адлерской низменности [Романика, Павлов,

1964] показывает, что в районе Кавказского побережья основным источником поступления хлор-иона в грунтовые воды являются атмосферные осадки. Вычислив по хлор-иону степень концентрирования для грунтовых вод различных отложений, можно затем по составу атмосферных осадков и грунтовых вод подсчитать долю ионов атмосферного происхождения. Из табл. II-6 видно, что основная подземная денудация и в этом районе осуществляется прежде всего за счет выноса карбонатов и сульфатов кальция.

ТАБЛИЦА II-6

Доля ионов из атмосферных осадков в грунтовых водах
Адлерской низменности, % [Романика, Павлов, 1964]

Отложения	Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	HCO ₃ ⁻
Свита:						
хостинская	46	100	10	100	42	15
сочинская	95	112	10	100	46	18
мысовидненская	60	58	13	100	14	30
адлерская	104	100	26	100	37	58
Неоген	250	210	32	100	156	61
Аллювий:						
р. Псоу	129	82	16	100	136	22
р. Мзымты	140	200	21	100	114	37
Четвертичные:						
аллювиально-делювиальные низменности Псоу — Меха- дыр	38	54	7	20	50	12
лагунные Имеретинской до- лины	44	50	8	35	17	16
делювиальные участка низ- менности Херота — Куде- пета	39	75	8	27	36	14
высоких морских террас . .	27	68	6	13	23	13
Напорные воды древнечерно- морского горизонта . . .	60	100	11	100	77	17

Данные табл. II-6 вызывают некоторое сомнение в правильности величин для неогеновых и аллювиальных отложений рек Псоу и Мзымты. Однако полученные по ним цифры все же имеют определенное значение, так как позволяют предположить, что значительная доля содержащегося в их водах хлора имеет не атмосферное, а иное происхождение. В отложениях неогена, видимо, еще сохранились морские соли; это ясно из табл. II-6, отражающей существенное завышение «атмосферной» доли натрия, магния, сульфатов. По аналогичным показателям можно говорить о не учтенной нами доле морских солей в аллювиальных отложениях рек Псоу и Мзымты (видимо, в устьевых участках). Кроме того, в долинах этих рек наблюдается наибольшая концентрация населения, что также может быть причиной поступления дополнительного количества солей в грунтовые воды.

Оценивая количественно процессы эрозии, надо всегда помнить о диалектическом единстве эрозии и аккумуляции. Так, механическая эрозия на водосборе и в русле реки всегда сопровождается образованием аллювиальных террас. Количественной характеристикой аккумулятивной деятельности реки может служить отношение веса аллювиальных отложений W к площади водосборного бассейна F . Эту характеристику назовем модулем аккумулятивной деятельности реки M_a

$$M_a = \frac{W}{F}, \text{ т/км}^2.$$

Вес аллювиальных отложений, являющихся продуктом эрозионно-аккумулятивной деятельности реки за конкретный период ее развития, рассчитывается по объему этих отложений и их среднему объемному весу, а объем аллювия — по данным буровых и геофизических работ и занимаемой им площади.

Величины M_a и $M_{м.э}$ связаны между собой временем T . Через соотношение этих величин можно подойти к использованию эрозионно-аккумулятивной деятельности в качестве «песочных часов» [Волин, 1946]. Принимая, что величина $M_{м.э}$ характеризует твердый сток, потерянный для аккумуляции, можно составить уравнение

$$T = \frac{M_a n}{M_{м.э} (100 - n)}, \quad (\text{II-8})$$

где n — доля $M_{м.э}$ от всего количества продуктов водной эрозии; T — время, потребовавшееся для образования аллювия.

Пример. Р. Мзымта (Черноморское побережье Кавказа) эродировала рельеф в верховьях и отчасти в среднем течении. В низовьях происходит интенсивное накопление аллювия, создающее обширную аккумулятивную равнину. Площадь бассейна реки 885 км², площадь аккумулятивной пойменной равнины ~13,5 км². Скважины, пробуренные в пределах этой равнины до глубины 40 м, не вскрыли всю толщу аллювия; электроразведочный профиль ВЭЗ, пересекающий долину в 5,8 км от устья, показал мощность аллювиальных отложений 70 м. Принимая эту мощность за среднюю, можно рассчитать объем аллювия: $70 \cdot 13,5 \cdot 10^6 = 945 \cdot 10^6 \text{ м}^3$. При объемном весе 2,0 получаем

$$M_a = \frac{945 \cdot 10^6 \cdot 2}{885} = 2,1 \cdot 10^6 \text{ т с 1 км}^2.$$

По данным А. Н. Павлова [1968], модуль взвешенных наносов $M_{м.э}$ в низовьях реки составляет около 110 т/км². Принимая $n = 20\%$ (горная река, с большим конусом выноса), получаем

$$T = \frac{2,1 \cdot 10^6 \cdot 20}{110 \cdot 80} = 5200 \text{ лет.}$$

Из истории геологического развития Черноморского побережья в антропогене известно, что эрозионный врез долин этого района соответствует новоэвксинскому базису эрозии, т. е. возраст его около 5000 лет.

КАРСТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

К процессам подземной денудации относится и образование карстовых пустот и полостей в известняках, доломитах, гипсах, галоидных солях. Процессы денудации протекают в этом случае быстрее,

чем в силикатных породах, и приводят к появлению пор, каверн, крупных пещер и карстовых ходов. В оценке интенсивности развития карста имеются своя специфика и определенные традиции. Современную активность карстового процесса принято выражать формулой [Родионов, 1950]

$$A = \frac{V}{V_1} \cdot 100, \%, \quad (\text{II-9})$$

где A — показатель современной активности карстового процесса; V — объем породы, растворенной за определенный отрезок времени; V_1 — объем закарстованного массива.

Объем растворенной породы определяется по составу карстовых вод и суммарному дебиту источников. Этот метод наиболее приемлем для сравнительно медленно развивающегося карбонатного и гипсового карста.

Для карбонатного карста, связанного со слабо растворимыми породами — известняками и доломитами, атмосферные воды, попадающие в массив пород, обычно быстро достигают предела насыщения по CaCO_3 и MgCO_3 . Скорость развития карбонатного карста зависит от насыщенности воды углекислым газом, морфологии карстового массива, глубины залегания грунтовых вод, агрессивности атмосферных осадков (степени недосыщенности карбонатами магния и кальция) и ряда других факторов. Поэтому величина показателя активности карстового процесса изменяется в широких пределах. Известны величины показателя активности развития карбонатного карста от 0,0001 до 0,49 [Родионов, 1958].

Следует заметить, что использование формулы Н. В. Родионова во всех случаях требует тщательного анализа геологической обстановки, химического состава атмосферных осадков, характера питания и разгрузки подземных вод. Формальное использование этой формулы может привести к грубым просчетам.

Пример 1. Предлагается оценить интенсивность процессов современного карстообразования на Ленинградском месторождении горючих сланцев. Имеющиеся данные: на месторождении разрабатывается промышленный пласт мощностью около 2 м, состоящий из четырех сближенных слоев горючего сланца, разделенных тремя прослоями известняка. Промпласт залегает на глубине от 40 до 120 м от поверхности. Сланец приурочен к толще закарстованных известняков ордовикского возраста (горизонты от волховского до набаласского), мощность которых от 80 до 160 м. Ниже залегают пески и песчаники пакерортского горизонта нижнего ордовика. Образование карстовых полостей происходило, по-видимому, в периоды длительных континентальных перерывов, начиная от нижнедевонского. Различия в литологическом составе отдельных горизонтов карбонатной толщи ордовика и периоды временной стабилизации базиса эрозии обусловили определенную «этажность» в развитии карста, общая мощность наиболее закарстованных слоев составляет в среднем 35–40 м. Современной эрозионной сетью (реки Нарова и Плюсса с притоками) вскрыто не более 10–15, редко до 20 м верхней части карбонатной толщи ордовика, здесь наблюдается омоложение древнего и слабое развитие современного карста. Остальная часть карбонатной толщи залегает ниже современного базиса эрозии и до начала разработки месторождения (1934 г.) современному закарстовыванию не подвергалась. Разработка месторождения привела к резкому снижению пьезометрической поверхности всех водоносных горизонтов и образованию крупных депрессионных воронок, диаметр которых достигает по нижнему горизонту

карбонатной толщи (таллинскому) 25—30 км. Общее количество откачиваемой воды из четырех шахт месторождения составляет на 1. I 1969 г. 3500 м³/ч. Откачиваемые шахтные воды имеют очень близкий для всех шахт состав и в среднем содержат, мг/л:

Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻
42,7	33,9	64,8	38,0	74,4	313

Повышенное содержание магния связано с развитием в карбонатной толще доломитов и доломитизированных известняков, а сульфат-иона — с растворением сульфидов, часто встречающихся в карстовых нарушениях. Усиление водообмена в связи с эксплуатацией шахт заметно хотя бы по повышению содержания сульфат-иона в шахтных водах в 15—20 раз по сравнению с наблюдавшимися в начале эксплуатации месторождения.

Пересчетом в миллиграмм-эквиваленты на литр получим в составе шахтных вод 5,13 гидрокарбонат-иона, 2,79 магния и 1,9 кальция. Принимаем, что весь кальций и 1,9 мг-экв/л магния связаны с выщелачиванием карбонатов (можно показать, что остальной магний попадает в раствор при обменных реакциях, усиливающих в присутствии органического вещества сланца). Пересчитав эти содержания на CaCO₃ и MgCO₃ (аналогично примеру на стр. 46), получим вынос 162 мг CaCO₃ и 80 мг MgCO₃, что составляет

$$\frac{242 \cdot 3500 \cdot 1000 \cdot 365}{1000 \cdot 1000 \cdot 1000} = 74,3 \cdot 10^3 \text{ т/год}$$

или, принимая объемный вес пород равным 2,6 т/м³, $28,6 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{год}$.

Поскольку заложенные в расчет цифры водопритока и химического состава точны, достаточно точен и результат. Полученная цифра, казалось бы, велика и должна учитываться при ведении горных работ и оценке устойчивости горных выработок. Если, однако, учесть, что это количество кальция, доломита и доломитизированного известняка выносится со всей площади депрессионной воронки диаметром ~30 км, то полученный коэффициент активности карстового процесса окажется невелик. Для того чтобы его можно было сравнивать с данными Н. В. Родионова, примем за масштаб времени 1000 лет. Площадь массива $\frac{\pi \cdot 30000^2}{4} \text{ м}^2$ (~700 км²). Средняя мощность 100 м. Объем массива составит $7,04 \cdot 10^{10} \text{ м}^3$.

$$A = \frac{V}{V_1} \cdot 100 = \frac{28,6 \cdot 10^3 \cdot 10^3 \cdot 10^2}{7,04 \cdot 10^{10}} = 0,04\%.$$

Имеется еще одно уязвимое место в проделанном расчете. По данным метеостанции г. Валдая, характеризующей «чистые» атмосферные осадки Северо-Запада РСФСР, содержание в них гидрокарбонат-иона ничтожно и составляет в среднем 2,2 мг/л. Такое содержание при оценке интенсивности карстообразовательных процессов можно не учитывать. Если, однако, мы обратимся к данным непосредственно на месторождении, то оказывается, что вследствие работы сланцешероабазирующего и цементного заводов содержание гидрокарбонат-иона в атмосферных водах увеличивается в районе г. Сланцы до 75—230 мг/л и, как показывают расчеты карбонатного равновесия, эти воды насыщены карбонатами кальция и магния еще до своего проникновения в карстующиеся породы [Коротков, Паукер, Цивьян, 1970]. Площадь активного воздействия человеческой деятельности на состав атмосферных осадков точно не известна, но по весьма приблизительным данным составляет величину порядка 100 км². Исключение ее из общей площади увеличивает полученное значение показателя активности карстового процесса примерно на 15%. Полученное значение показателя современной активности карстового процесса в районе Ленинградского месторождения характеризует в первую очередь условия искусственно созданного водного режима в процессе эксплуатации месторождения. До начала эксплуатации показатель был во много раз ниже.

Пример 2. Насколько важен детальный гидрогеологический анализ при оценке карстовых процессов гидрохимическим методом, показывает опыт изуче-

пия одного из самых ярких карстовых районов страны — Горного Крыма. При первой оценке интенсивности карстового процесса Н. В. Родионов [1958], исходя из среднего состава родниковых вод и объема карстующегося массива, получил величину показателя активности карстового процесса 0,08% за 1000 лет. При детальном изучении крымского карста В. Н. Дублянским [1967] и Ю. И. Шутовым [1969] было показано, что при расчетах необходимо принимать во внимание исходный состав атмосферных осадков, особенности рельефа, тектоническую нарушенность. На одном из тектонических блоков были выделены отдельные типы вод разного состава (табл. II-7) и подсчитана роль каждого типа в водном балансе, и только потом был сделан расчет показателя современной активности карстового процесса [Шутов, 1969]. Приняв площадь карстующихся пород $F = 385 \text{ км}^2$, объем $V_1 = 144 \text{ км}^3$ и удельный вес известняка $d = 2,7 \text{ т/м}^3$, Ю. И. Шутов получил уравнение

$$A = \frac{V}{V_1} \cdot 100 = \frac{(P - O - И_n + 3_1 + 3_2 + 3_3) \cdot F \cdot 100}{dV_1} =$$

$$= \frac{(140,9 - 51,25 - 4,3 + 0,12 + 0,21 + 0,33) \times 385 \times 100}{2,7 \times 10^6 \times 144} = 0,0084\%$$

(условные обозначения см. в табл. II-7).

ТАБЛИЦА II-7

Статьи баланса карстовых вод Горного Крыма [Шутов, 1969]

Тип вод	Обозначение	Количество проб	Ионный состав, мг/л						М, т/год с 1 км ²
			Na' + K'	Mg''	Ca''	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '	
Атмосферные осадки	O	46	8,1	0,26	6,4	5,6	4,1	25,0	51,25
Инфильтрационные	И	41	14,8	2,8	47,0	13,0	14,6	156,0	80,0
Инфлюационные	И _n	17	8,7	2,7	54,6	7,5	10,6	175,0	43,3
Ванночки и непроточные озера	B	36	15,2	3,7	51,6	9,3	13,3	183,0	0,0003
Пещерные льды и снег	Л	23	17,3	2,3	18,5	14,0	4,1	84,4	0,0028
Изолированные водотоки	Вод	81	10,8	3,2	67,6	12,4	10,7	221,0	108,6
Родниковые	P	427	18,2	11,9	70,8	12,5	19,8	273,4	140,9
Воды зон застойного режима	3 ₁	15	176,1	28,1	31,4	20,3	323,2	275,4	0,12
	3 ₂	10	176,3	80,0	121,1	12,8	776,2	230,4	0,21
	3 ₃	17	449,2	63,4	96,4	50,4	1163,3	238,6	0,33

Таким образом, показатель карстовой активности, рассчитанный с учетом доли разных типов вод, на основании тщательного анализа гидрогеологического материала оказался на порядок ниже.

Пример 3. Рассмотрим пример оценки активности современного процесса карстообразования в гипсах [Скворцов, 1955] на участке речной долины в Башкирской АССР.

Гипсами кунгурского яруса нижней перми сложена нижняя часть склона долины на высоту 20—40 м над уровнем поверхности пойменной террасы. Выше залегают породы красноцветной толщи уфимского яруса (мергели, мергелистые глины, песчаники с тонкими прослоями известняков). К красноцветам и трещиноватым гипсам приурочены грунтовые воды. Развитию карста способствуют многочисленные карстовые воронки на склоне. В пределах гипсовых

слоев могут быть выделены две зоны: вертикальной и горизонтальной циркуляции воды. В результате развития карста на склоне почти ежегодно возникают воронки коррозионного и провального типов. Объем новых воронок, образующихся на участке протяженностью 4 км и шириной 250 м, составляет в среднем 300 м³/год. Наблюдения, проводившиеся в течение четырехлетнего периода, показали, что на поверхностный сток расходуется в среднем всего лишь 17% годовых атмосферных осадков. Эта цифра несколько завышена, так как включает участки некарстуемых пород. Величина испарения составляет ~40%. Величина подземного стока составляет, таким образом, 100 — 40 — 17 = 43%, т. е. при среднем количестве атмосферных осадков 500 мм/год для рассматриваемого участка склона с водосборной бассейном площадью в 4 км² — 1 млн. м³ воды в год. Одновременно в процессе наблюдений за химическим составом подземных вод выявилось, что источники, расположенные в верхней части склона, имеют минерализацию 0,3—0,5 г/л и гидрокарбонатный кальциевый состав, а в нижней — минерализацию 1,3—1,5 г/л и сульфатный кальциевый состав. Ниже уреза воды в реке в зоне горизонтальной циркуляции грунтовые воды насыщены гипсом. Объем зоны, в которой происходят процессы карстообразования, определяется величиной 18 млн. м³. Объем выносимого гипса по изменению минерализации грунтовых вод и величине подземного стока составляет 350 м³ гипса в год, что хорошо согласуется с величиной, полученной наблюдением за воронками. Показатель активности карста составит

$$A = \frac{V}{V_1} \cdot 100 = \frac{300 \cdot 1000}{18\,000\,000} \cdot 100 = 1,67\%.$$

Рассчитанная величина показателя активности может расцениваться как весьма ориентировочная, поскольку в данном случае груден точный учет объема карстующейся части гипсового пласта. Вместе с тем заметно, что развитие гипсового карста происходит значительно интенсивней, чем карбонатного, хотя климатические и геоморфологические условия данного участка менее благоприятны для развития карста, чем рассмотренные в предыдущем примере.

Своя специфика, связанная с очень высокой растворимостью хлоридных солей, имеется при оценке скорости образования соляного карста. При залегании пород ниже уровня грунтовых вод растворение известняков, доломитов и гипсов резко снижается, воды, как правило, достигают предела насыщения. Соляные же тела часто интенсивно растворяются ниже уровня грунтовых (надсолевых) вод, причем растворение происходит по верхней плоскости соляного тела или пласта. Г. В. Короткевич [1964] предлагает для такого случая оценку карстообразования производить по формуле

$$H = \frac{V}{F} \cdot 1000, \quad (\text{II-10})$$

где H — средняя величина понижения погребенной поверхности соляного тела за счет растворения, мм/год; F — площадь тела, м²; V — суммарный объем соли, выносимой за год за пределы площади F (определяется по химическому составу воды источников); 1000 — коэффициент, учитывающий размерность (перевод из метров в миллиметры).

Пользуясь этой формулой и результатами опробования источников, Г. В. Короткевич [1967] оценил скорость поднятия Индерского соляного купола величиной 0,372 мм/год. О росте купола, как указывает автор, свидетельствуют и геологические факты; дислокации

четвертичных отложений и пятикратное увеличение около него уклона продольного профиля р. Урала.

Площадное выщелачивание по поверхности слоя, приводящее к провалам и опусканию больших площадей, известно и для гипса. В этих случаях для оценки интенсивности процессов карстообразования можно также использовать формулу (II-10).

Все приведенные формулы и интерпретации имеющегося гидрохимического материала по оценке процессов карстообразования основаны на оценке фактического результата природных процессов. Возможен и другой подход к такой оценке — по данным о составе атмосферных осадков и карстующихся пород. Примером такого подхода является вошедший во многие учебники и справочники метод Ф. Ф. Лаптева [1939]. По Ф. Ф. Лаптеву,

$$J = \frac{(S_0 - y)^2}{S_0} i, \quad (\text{II-11})$$

где J — интенсивность карбонатной агрессии, усл. ед.; S_0 — предельное содержание связанной углекислоты в данной воде (т. е. та концентрация, которую будет иметь вода при полном насыщении), мг/л; y — фактическое содержание связанной углекислоты, мг/л; i — условная единица, выражающая интенсивность карбонатной агрессии для воды, у которой $S_0 = 1$, $y = 0$; $S_0 - y$ — карбонатная емкость данной воды, характеризующая содержание в ней агрессивной CO_2 .

Пользуясь этой формулой, Е. А. Кротова [1957] определила возраст различных групп карстовых воронок в бассейне р. Туры в зависимости от их объема (табл. II-8). Полученные цифры, как указывает автор, близки к тем, которыми датируется современная гидрографическая сеть.

ТАБЛИЦА II-8

Возраст карстовых воронок на террасах р. Туры, определенный по формуле (II-11) Ф. Ф. Лаптева [Кротова, 1957]

Группа воронок	Число воронок	Размер воронок, м		Террасы р. Туры	Возраст карстовых воронок, лет	Геологический возраст террас
		Диаметр	Глубина			
V	2	25; 20	8; 8	IV	1 850 000	Плиоцен Нижний плейстоцен Средний плейстоцен Верхний плейстоцен Современная эпоха
IV	3	16; 18; 10	4; 3,5; 3	III	322 500	
III	8	4; 10; 7; 13	2; 2; 2; 2	II	70 000	
II	5	10; 2; 8; 8	2; 1,5; 1,5; 1	I	13 700	
		6; 5,5; 5; 3	1,5; 1,5; 1			
I	3	2,5; 3; 3	0,8; 0,8; 0,5	Пойма	2 500	

приводит к увеличению содержания хлоридных и сульфатных солей в атмосферных и грунтовых водах. Гидрохимическое опробование этих вод позволяет оценить масштабы ветровой деятельности. Примеры приведены на рис. II-5 и II-6. В обоих случаях дующие с моря ветры экранируются горами. На равнинах масштабы ветрового переноса солей значительно больше. Так, судя по результатам гидрогеологических съемок в Карелии и на Кольском полуострове, влияние ветрового переноса морских солей сказывается на химическом составе атмосферных и грунтовых вод на расстояниях, измеряемых 15—20 км и более. В настоящее время еще не выработаны критерии количественной оценки интенсивности ветровой деятельности по гидрохимическим данным. Дальнейшее изучение этого явления и разработка количественных методов может принести пользу при исследовании солевого баланса морей, соленых озер, солончаков, микроклимата на приморских курортах и т. д.

ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ВОДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Взаимодействие природных вод с различными породами исследовалось многими специалистами. Известны работы, посвященные механизму растворения гипса [Лаптев, 1939; Левченко, 1950; Попова, 1951], алюмосиликатов [Данилова, 1966, 1967; Вогочес, Nenzil, 1966], сульфидов [Гинзбург, Ольшанский, Беляцкий, 1961], карбонатных пород [Лаптев, 1939; Алекин, Моричева, 1962 и др.], исследования по общим вопросам кинетики растворения различных природных соединений [Веригин, 1957; Орадовская, 1957; Weyl, 1958 и др.] и т. д. Однако опыт использования результатов этих исследований для расчета состава природных вод показывает, что вычисленный состав часто не отвечает натурным данным. Причинами такого несоответствия обычно являются трудности установления важных расчетных характеристик, таких, например, как поверхность растворимых минералов, условия фильтрации воды через породу, диффузионные процессы, поступление в водоносный горизонт поровых растворов, отжимаемых из глин, вод из соседних водоносных пластов или поверхностных потоков и водоемов, влияние реликтовых вод седиментационного происхождения и т. п. В то же время в ряде случаев между составом воды и вмещающих пород наблюдаются определенные соответствия.

В настоящей главе приводятся именно такие случаи. Перед тем как рассматривать их, следует подчеркнуть, что реконструкции состава пород по гидрохимическим данным должны сопровождаться тщательным анализом всей геологической обстановки района или участка исследований.

Каменная соль. Растворимость NaCl велика (см. гл. I), поэтому естественно, что каждая залежь каменной соли и мелкие ее вкрапленности в породах должны давать ореолы повышенного содержания хлоридов натрия в воде. Следуя этой простой мысли, еще 30—40 лет назад всякое проявление соленых вод геологи связывали с залегающей где-то поблизости каменной солью. В этом отношении показательны, например, исследования по происхождению известных старорусских минеральных вод. С развитием глубокого бурения выяснилось, что хлоридные натриевые и кальцево-натриевые рассолы имеют в недрах Земли гораздо более широкое распространение, чем залежи каменной соли, и для использования состава этих вод как признака присутствия каменной соли или поис-

кового признака на ее месторождения необходимы какие-то дополнительные гидрохимические критерии, помимо наличия в воде высоких содержаний хлористого натрия. Эти критерии должны в первую очередь отличить хлоридные воды, связанные с выщелачиванием каменной соли, от хлоридных вод седиментационного происхождения, широко развитых в осадочных отложениях.

Впервые два указанных класса хлоридных вод с их генетической и гидрохимической характеристикой были выделены Л. С. Балашовым [1960]¹. В той же работе Л. С. Балашова приведены интересные геологические примеры. Изучая подземные воды Таджикской депрессии, автор сравнил сильно минерализованные воды источника Мын-Батман, выходящего на правом берегу р. Кафирнигана у подножья восточного склона хр. Баба-Таг, с водами источника Ходжа-Иканбулак, выходящего на правом берегу той же речки у подножья восточного склона хр. Койкитау (табл. III-1). Близкие значения минерализации воды этих источников давали основание ранее работавшим здесь геологам объединять их в одну группу. В действительности же источник Ходжа-Иканбулак выходит из известняков турона и имеет воду, аналогичную по составу воде, вскрываемой скважинами в туронских известняках Сурхан-Дарьинского бассейна. Источник Мын-Батман вытекает из юрской соленосной толщи и несет соли, выщелачиваемые из этой толщи. Разница в составе воды этих источников (по содержанию NaCl , J' , Br' , K' , коэффициентам Cl/Br , $r\text{Na}/r\text{Cl}$) специальных комментариев не требует. Пользуясь гидрохимическими критериями, автор закартировал соляной шток на западном склоне хр. Баба-Таг.

Подчеркнем, что общие критерии для разделения хлоридных вод седиментационного происхождения и выщелачивания в каждом конкретном районе могут быть детализированы, уточнены. Воды первого типа часто могут содержать ничтожные количества сульфатов (в случае отсутствия гипсов в водоносных горизонтах или восстановления сульфатов органическими соединениями); воды выщелачивания, как правило, насыщены сульфатными солями, поскольку с каменной солью парагенетически связаны гипсы; присутствие в водовмещающих породах доломитов может дать для каждого из типов вод характерные содержания кальция и магния и отношения $\frac{r\text{Ca}}{r\text{Mg}}$; на месторождениях калийных солей в водах выщелачивания может резко возрасти содержание калия.

Г и п с. Большая часть природных сульфатных вод суши связана с растворением гипсов (или ангидритов).

Наиболее отчетливо это проявляется в условиях гумидного климата. Пласты гипса, залегающие среди незагипсованных пород, дают ореолы сульфатных вод, особенно четко выявляемых в случае, если выщелачивающими являются пресные слабо минерализованные

¹ Генетическая основа выделенных Л. С. Балашовым классов хлоридных вод, а также условия и процессы их образования даны нечетко и дискуссионно. Прим. ред.

Примеры двух классов хлоридных вод Таджикской депрессии [Балашов, 1960]

Место отбора пробы	$M_{\text{общ}}$ г/л	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	HCO ₃ ⁻	I ⁻	Br ⁻	$\frac{\text{Cl}}{\text{I}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	$\frac{r_{\text{Na}}}{r_{\text{Cl}}}$
-----------------------	-------------------------	-----------------	----------------	------------------	------------------	-----------------	-------------------------------	-------------------------------	----------------	-----------------	------------------------------	-------------------------------	---------------------------------------

1-й класс

Источник Ходжа- Исанбулак, турон	248,5	$\frac{55,1}{62,2}$	$\frac{0,86}{0,6}$	$\frac{4,71}{10,0}$	$\frac{20,9}{27,2}$	$\frac{135,7}{99,6}$	$\frac{0,69}{0,4}$	$\frac{0,04}{-}$	$\frac{0,012}{-}$	$\frac{0,481}{-}$	11310	282	0,63
Хаудаг, скв. 123, глубина 1170 м, ту- рон	227,6	$\frac{66,9}{67,2}$	$\frac{0,70}{0,4}$	$\frac{2,53}{5,4}$	$\frac{20,8}{27,0}$	$\frac{135,7}{99,5}$	$\frac{0,89}{0,5}$	$\frac{0,06}{-}$	$\frac{0,028}{-}$	$\frac{0,465}{-}$	1845	344	0,67

2-й класс

Источники Мия-Бат- ман, юрская соле- носная толща . .	247,5	$\frac{93,6}{96,2}$	$\frac{0,12}{0,1}$	$\frac{0,52}{1,02}$	$\frac{2,24}{2,6}$	$\frac{146,8}{98,0}$	$\frac{4,03}{2,0}$	$\frac{0,08}{-}$	$\frac{0,001}{-}$	$\frac{0,041}{-}$	146830	3580	0,98
Источники Окуз-бу- лак, юрская соле- носная толща . .	304,3	$\frac{159,9}{97,1}$	$\frac{0,009}{-}$	$\frac{0,58}{1,2}$	$\frac{1,61}{1,7}$	$\frac{173,8}{98,2}$	$\frac{4,2}{1,8}$	$\frac{0,014}{-}$	сл.	не опр.	не опр.	не опр.	0,99

Примечание. В числителе — содержание ионов, г/л, в знаменателе — то же, ‰-экв

воды. Так, совершенно однозначно можно оконтурить по гидрохимическим данным площадь распространения пласта гипсов в чуровских слоях саргаевского горизонта верхнего девона. Гидрохимические материалы в данном случае послужили хорошим подспорьем при геолого-гидрогеологическом картировании этой территории (табл. III-2).

ТАБЛИЦА III-2

Сульфатные кальциевые воды, связанные с выщелачиванием гипсов в районах курорта Хилово и г. Изборска¹

Местоположение скважины и глубина отбора пробы, м	Сухой остаток	Na ⁺ +K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	HCO ₃ ⁻	pH
Хилово, 17,0	2458	$\frac{44,6}{5,1}$	$\frac{39,5}{8,6}$	$\frac{646,3}{85,7}$	$\frac{76,2}{5,7}$	$\frac{1511,0}{83,6}$	$\frac{244,1}{10,6}$	7,1
д. Веснино, 3,5—14,4	2193	$\frac{38,8}{5,0}$	$\frac{103,4}{25,2}$	$\frac{470,3}{69,7}$	$\frac{49,6}{4,1}$	$\frac{1350,1}{83,4}$	$\frac{2193}{12,4}$	7,1
Хилово, 14,0—23,3	1540	$\frac{3,5}{0,6}$	$\frac{24,3}{8,4}$	$\frac{430,9}{90,3}$	$\frac{7,1}{0,8}$	$\frac{1001,6}{87,6}$	$\frac{167,8}{11,5}$	7,4
г. Изборск, источник 25 в карьере . . .	2334	$\frac{11,8}{1,4}$	$\frac{57,8}{13,5}$	$\frac{601}{85,0}$	$\frac{10,6}{0,8}$	$\frac{1428}{84,3}$	$\frac{320,0}{14,9}$	7,1

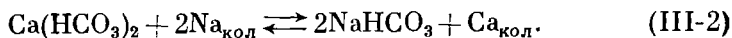
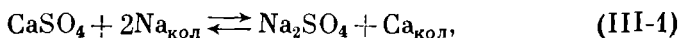
¹ См. табл. III-1 (сумма анионов и катионов не равна 100%, так как в таблице не приводятся данные по NH₄⁺, NO₂⁻ и NO₃⁻).

Из табл. III-2 даже без специальных расчетов видно, что воды насыщены или близки к насыщению сульфатом кальция. Других возможных источников поступления сульфатов в районе нет. Таким образом, воды эти однозначно указывают на близкое залегание пласта гипса.

При обобщении материалов и производстве гидрогеологической съемки в низовьях р. Волхова по ореолу распространения сульфатных вод было высказано предположение о наличии здесь в девонских или ордовикских породах гипсовых прослоев, ранее здесь неизвестных. Буровыми скважинами на правом берегу р. Волхова в доломитах верхнего ордовика было подтверждено присутствие прослоев гипса мощностью до 10 см (Селиванова, 1966).

Ореолы сульфатных вод, размеры которых достигают десятков километров, образуются и при мелкой вкрапленности гипса в породах. При этом надо подчеркнуть, что эти воды часто претерпевают существенные изменения при взаимодействии с породами, в особенности в катионном составе. Так, появление в разрезе пестроцветных песчано-глинистых пород приводит к замещению кальция на натрий и магний. В загипсованных пестроцветах девонского и пермского возраста на Русской платформе самыми распространенными являются сульфатные воды с примерно равным содержанием кальция

магния и натрия. Схематически эти обменно-адсорбционные процессы можно представить реакциями



Это как бы две стадии одного процесса. Первая — образование сульфатных натриевых вод — продолжается до тех пор, пока в породе есть гипс, а обменная емкость минералов не насыщена кальцием. Гипс определяет протекание второй реакции справа налево (переводящей соду в гидрокарбонат кальция)



Содообразование начинается только после полного выщелачивания гипса из породы или разрушения сульфатов микробами до H_2S и CO_2 . Имеющиеся у нас многочисленные данные по Русскому артезианскому бассейну свидетельствуют о том, что сульфатные воды с повышенным содержанием натрия и магния также являются показателями загипсованности, обычно мелкой вкрапленности гипса в пестроцветных породах. На Главном девонском поле в результате описанных процессов сформировались два типа сульфатных вод: сульфатные кальциевые, связанные с пластом чудовских гипсов, и сульфатные пестрого катионного состава в верхнедевонских пестроцветных отложениях. Для характеристики особенностей химического состава этих двух типов сульфатных вод достаточно отметить, что среднее значение коэффициента $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ для первого типа 5,13, для второго 1,47, а среднее значение $r\text{Na}/r\text{Cl}$ для первого типа 1,37, для второго 4,27 [Коротков, 1965а]. Увеличение загипсованности пестроцветов с севера на юг фиксируется нарастанием содержания сульфатов в воде девонских водоносных горизонтов в этом направлении. В северной части ореолов сульфатных вод на Главном девонском поле встречаются содовые воды, обязанные своим происхождением описанной выше реакции (III-2).

При анализе по гидрохимическим данным загипсованности пород территории следует рассматривать не преобладание сульфатных солей в воде, а их абсолютное содержание, учитывая при этом, что растворимость гипса существенно меняется в зависимости от состава растворяющей воды, достигая в некоторых природных водах 7—8 г/л (см. гл. I). Оценивать степень насыщенности вод сульфатом кальция, если в их составе помимо сульфатов кальция присутствует значительное количество других солей, следует по величине дефицита насыщения с учетом концентраций всех содержащихся в воде основных ионов. Наиболее удобная и доступная для использования широким кругам геологов методика определения дефицита насыщения воды сульфатом кальция описана в работе В. П. Зверева [1967].

Оценка воды по степени насыщения гипсом открывает возможности геологических интерпретаций как в региональном плане, так и на конкретных объектах. Например, степень насыщения подземных

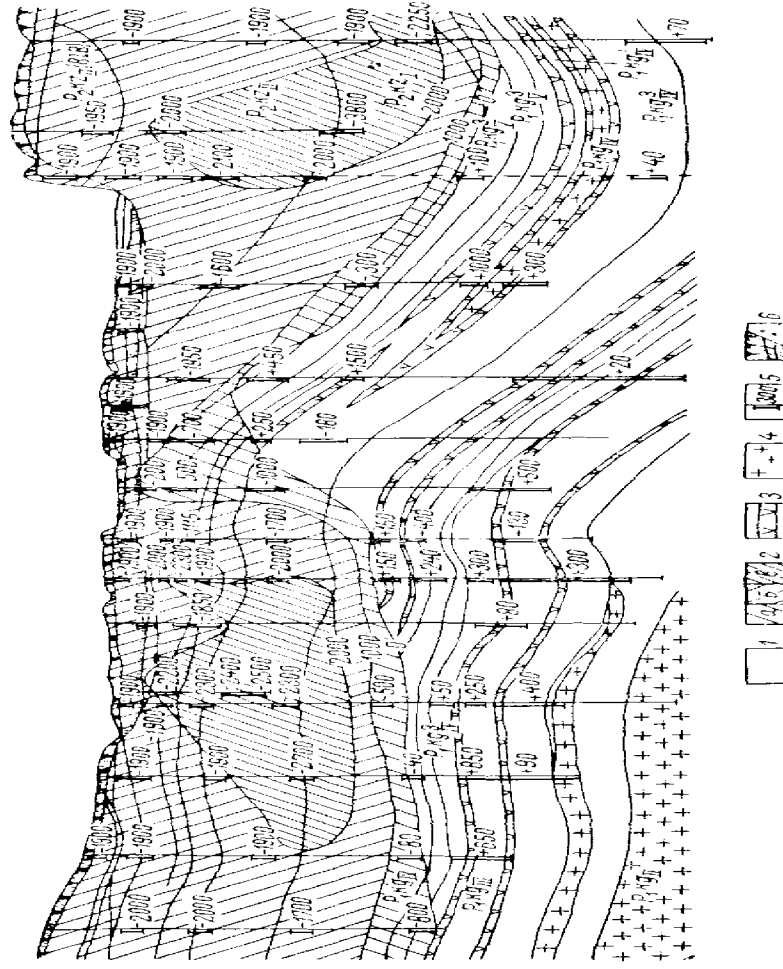


Рис. III-1. Профиль насыщенности сульфатом кальция подземных вод долины р. Кама в районе г. Сопкамска [Зверев, (1967)].

Зона водных вод: 1 — насыщенная; 2 — ненасыщенная; 3 — насыщенная; 4 — насыщенная; 5 — насыщенная; 6 — насыщенная; 7 — насыщенная; 8 — насыщенная; 9 — насыщенная; 10 — насыщенная; 11 — насыщенная; 12 — насыщенная; 13 — насыщенная; 14 — насыщенная; 15 — насыщенная; 16 — насыщенная; 17 — насыщенная; 18 — насыщенная; 19 — насыщенная; 20 — насыщенная; 21 — насыщенная; 22 — насыщенная; 23 — насыщенная; 24 — насыщенная; 25 — насыщенная; 26 — насыщенная; 27 — насыщенная; 28 — насыщенная; 29 — насыщенная; 30 — насыщенная; 31 — насыщенная; 32 — насыщенная; 33 — насыщенная; 34 — насыщенная; 35 — насыщенная; 36 — насыщенная; 37 — насыщенная; 38 — насыщенная; 39 — насыщенная; 40 — насыщенная; 41 — насыщенная; 42 — насыщенная; 43 — насыщенная; 44 — насыщенная; 45 — насыщенная; 46 — насыщенная; 47 — насыщенная; 48 — насыщенная; 49 — насыщенная; 50 — насыщенная; 51 — насыщенная; 52 — насыщенная; 53 — насыщенная; 54 — насыщенная; 55 — насыщенная; 56 — насыщенная; 57 — насыщенная; 58 — насыщенная; 59 — насыщенная; 60 — насыщенная; 61 — насыщенная; 62 — насыщенная; 63 — насыщенная; 64 — насыщенная; 65 — насыщенная; 66 — насыщенная; 67 — насыщенная; 68 — насыщенная; 69 — насыщенная; 70 — насыщенная; 71 — насыщенная; 72 — насыщенная; 73 — насыщенная; 74 — насыщенная; 75 — насыщенная; 76 — насыщенная; 77 — насыщенная; 78 — насыщенная; 79 — насыщенная; 80 — насыщенная; 81 — насыщенная; 82 — насыщенная; 83 — насыщенная; 84 — насыщенная; 85 — насыщенная; 86 — насыщенная; 87 — насыщенная; 88 — насыщенная; 89 — насыщенная; 90 — насыщенная; 91 — насыщенная; 92 — насыщенная; 93 — насыщенная; 94 — насыщенная; 95 — насыщенная; 96 — насыщенная; 97 — насыщенная; 98 — насыщенная; 99 — насыщенная; 100 — насыщенная.

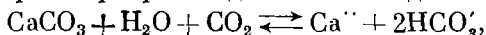
артезианских вод старооскольско-шентойского водоносного комплекса (Северо-Запад РСФСР) гипсом хорошо отражает фациальные изменения в подстилающем его наровском водоупоре и перекрывающем относительно водоупорном сарагаевско-семилукском водоносном комплексе. Общий рост минерализации, связанный с хлоридными солями, отражает структурные особенности территории, степень насыщения сульфатами — загипсованность ближайших водоупоров.

Прекрасные примеры решения конкретных вопросов по степени насыщенности воды гипсом приведены в упомянутой монографии В. П. Зверева.

На рис. III-1 приведен один из профилей насыщенности подземных вод сульфатом кальция в районе г. Соликамска [Зверев, 1967]. Анализ этого профиля и гидрогеологических условий района показывает, что верхняя граница распространения насыщенных сульфатом кальция подземных вод района почти повсеместно проходит выше верхней границы распространения гипсов в толще пермских отложений долины р. Камы. Учитывая направленность потока подземных вод снизу вверх, можно заключить, что гипс находится в состоянии химического равновесия с находящимися в контакте с ним подземными водами и, следовательно, выщелачивания его не происходит, а это является причиной сохранения в верхней части разреза линз каменной соли, защищенных сверху и снизу водонепроницаемым гипсом от не насыщенных хлористым натрием вод.

На рис. III-2 показаны профили насыщенности подземных вод сульфатом кальция в районе Камской ГЭС в 1957 г. (через 3 года после заполнения водохранилища) и в 1963 г. Из сравнения этих профилей видно, что вследствие проникновения в водоносные горизонты пресных вод водохранилища произошло расширение зоны агрессивных к гипсу вод. Конфигурация гидроизопьез свидетельствует о том, что фильтрация почти целиком сосредоточена в верхнем горизонте и агрессивные к гипсу воды сосредоточены в верхней примыкающей к основанию плотины и понура зоне. Наблюдаемое изменение дефицита насыщения подземных вод, по мнению автора, незначительно и вряд ли будет энергично прогрессировать в будущем.

Известны также, доломиты. Переход карбонатов кальция и магния в раствор происходит по схеме для известняков



для доломитов



Для поддержания в растворе соответствующих концентраций гидрокарбонат-иона необходимо равновесное содержание углекислоты, определяемое из уравнения

$$\text{CO}_2 = \frac{K_2}{K_1 S_{\text{CaCO}_3}} (\gamma')^2 [\text{HCO}_3']^2 \gamma'' [\text{Ca}^{++}], \quad (\text{III-4})$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты; S_{CaCO_3} — произведение активности $[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3']$; γ', γ'' — коэффициенты активности HCO_3' и Ca^{++} .

Подсчеты показывают, что для поддержания наблюдаемых обычно в природных водах концентраций HCO_3^- до 250—300 мг/л требуется 12—15 мг/л CO_2 , содержание же угольной кислоты в воде, соответствующее ее парциальному давлению в воздухе, не превышает 0,6—0,8 мг/л. Содержание гидрокарбонатов кальция и магния в воде

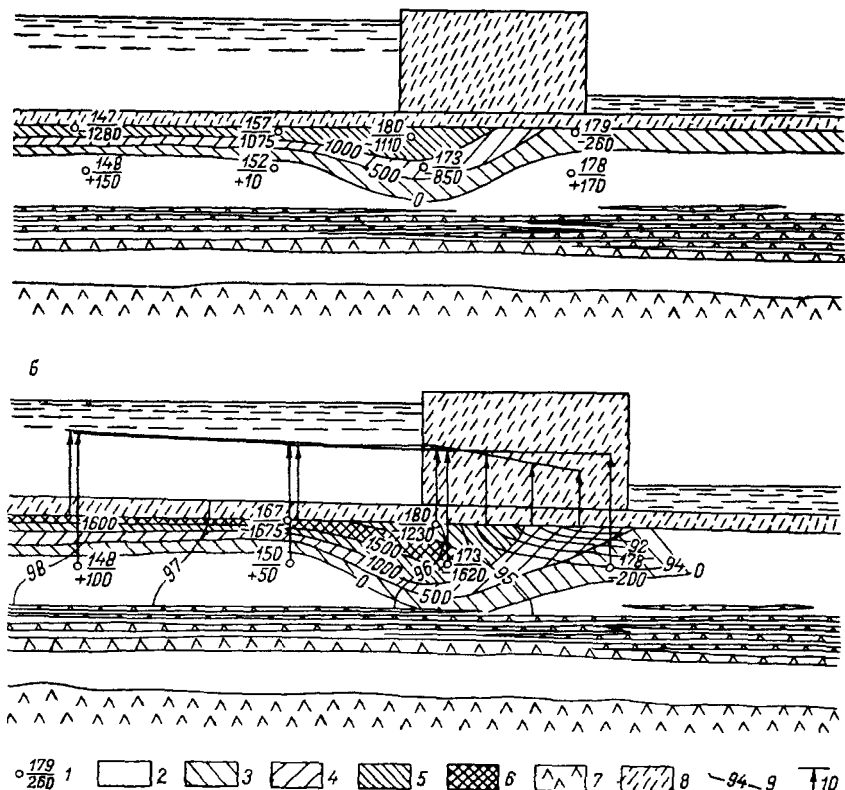


Рис. III-2. Профиль насыщенности сульфатом кальция подземных вод в районе Камской ГЭС на 1957 г. (а) [Зверев, 1957] и на 1963 г. (б).

1 — скважина: в числителе — номер, в знаменателе — дефицит насыщения, мг/л; 2 — подземные воды, насыщенные сульфатом кальция; подземные воды с дефицитом насыщения мг/л: 3 — менее 500, 4 — 500—1000, 5 — 1000—1500, 6 — более 1500; 7 — пласты гипса; 8 — бетонные сооружения; 9 — изолинии равных напоров; 10 — пьезометрический уровень подземных вод.

часто лимитируется не столько наличием известняков и доломитов, сколько содержанием CO_2 , зависящим от состава растительности и почв, а также структуры почв и т. д., и условиями его сохранения. Кроме того, надо иметь в виду, что какое-то количество карбонатных солей всегда есть в почвах, коре выветривания, моренных, лёссовых и других образованиях. Поэтому присутствие в воде гидрокарбонатов кальция и магния еще не является достаточным признаком для того, чтобы увязывать эти воды с процессами растворения известняков или доломитов.

Тем не менее в целом ряде случаев имеется возможность установления таких связей и даже картирования карбонатных пород по химическому составу подземных вод. Карбонатные породы часто закарстованы. Это приводит к усиленному водообмену и выравниванию химического состава воды во всем закарстованном массиве, в особенности по содержанию гидрокарбонатов кальция и магния. Так, статистическая обработка результатов опробования карстовых вод Карбонового плато в районе г. Боровичи (Новгородская область) показала, что коэффициент вариации для гидрокарбонат-иона составляет 13,3 и для кальций-иона 19,7% [Коротков, 1965а] — величины достаточно небольшие для толщи переслаивания карбонатных и глинистых пород. Видимо, для закарстованных однородных известняков разброс этот может быть еще меньшим, и тогда наличие ряда опробований с очень сходным химическим составом воды может свидетельствовать о ее связи с карбонатным массивом. Наиболее яркие примеры подобной связи встречаются в горных районах, особенно при наличии резких литологических контрастов с окружающими породами. Так, при гидрогеологическом картировании в районе второй гряды Крымских гор совершенно отчетливо по гидрохимическому признаку отбиваются верхнемеловые известняки и мергели.

Важной особенностью подземных вод карбонатных отложений является их чуткая реакция на степень доломитизации пород, позволяющая во многих случаях судить о наличии в карбонатном массиве доломитов или доломитизированных известняков, не вскрытых обнажениями или скважинами. Для грунтовых вод в известняках отношение rCa/rMg составляет обычно не ниже 3—5; в подземных водах, связанных с доломитами, это отношение изменяется, как правило, от 0,9 до 1,2. Нетрудно показать, что $rCa/rMg = 1$ соответствует растворению чистого доломита.

Таким образом, при растворении карбонатов в зависимости от содержания доломитов в массиве коэффициент rCa/rMg должен приближаться к 1,0. Значения $rCa/rMg < 1,2$ свидетельствуют о других процессах помимо простого выщелачивания, участвующих в формировании химического состава воды. Отметим еще одну особенность чисто «доломитовых» вод: величина сухого остатка в них несколько выше, чем в «известняковых», и составляет 300—600 мг/л.

Указанные закономерности использовались при геолого-гидрогеологическом картировании в южной части карбонатного массива Силурийского плато под Ленинградом. В табл. III-3 приведены примеры вод, связанных с выщелачиванием доломитов, по данным геологосъемочных работ 1960—1963 гг. [Коротков, 1965а].

Чрезвычайно важным и интересным является вопрос о степени насыщения природных вод карбонатными солями. Однако, как показывает опыт изучения карбонатных равновесий для природных вод, степень пересыщения карбонатными солями позволяет скорее судить о некоторых геохимических процессах, происходящих в недрах, и только косвенным образом о литологии водовмещающих пород. Поэтому рассмотрение этого вопроса перенесено в гл. V.

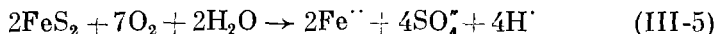
Примеры грунтовых вод, связанных с выщелачиванием доломитов¹

Местоположение скважины и глубина отбора пробы, м	Сухой остаток	Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	pH	$\frac{rCa}{rMg}$
д. Померанье, 36,9	406	35,9 18,7	39,2 38,6	71,2 42,6	17,3 5,8	9,0 2,4	466,8 91,8	7,5	1,10
д. Б. Сабск, 76,3 . .	325	12,4 8,8	32,2 43,0	59,1 48,2	17,7 8,9	6,0 2,2	305,0 88,9	7,4	1,12
д. Ян-Креуск, 40,0	424	145 9,2	35,4 42,6	66,0 48,2	19,4 8,9	14,8 5,0	323,4 86,1	7,6	1,13
д. Ямки, 40,0	538	13,3 6,7	43,6 41,3	90,0 52,0	63,9 22,4	46,0 11,9	323,3 65,7	7,5	1,25

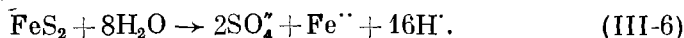
¹ См. табл. III-1.

Сульфиды. Наиболее распространенным сульфидным минералом в природе является пирит, достаточно широко известный как в осадочных, так и в изверженных и метаморфических породах.

Пирит, как показывают многочисленные опытные исследования и натурные данные, легко окисляется по схеме



или же при отсутствии свободного кислорода



Железо в дальнейшем может выпасть в виде плохо растворимых гидроокислов и окислов, а сульфат-ион и водородный ион, снижающий pH среды, остаются надежными гидрохимическими признаками, указывающими на наличие в породах пирита.

Поскольку пирит часто сопутствует рудным минералам, да и другие сульфиды вступают в аналогичные реакции, ореолы сульфат-иона и пониженных pH широко используются в рудопоисковой гидрохимии, по которой имеется обширная литература [Смирнов, 1955; Бродский, 1964; Голева, 1968; Албул, 1969 и др.].

Признаки растворения сульфидов часто помогают решить и другие геологические и гидрогеологические задачи и неоднократно использовались в практической деятельности авторов.

Пример. На Ленинградском месторождении горючих сланцев устанавливается довольно четкая гидрохимическая стратификация: в пределах глубин до 150—180 м выделяется 5—6 водоносных горизонтов, каждый из которых характеризуется своими особенностями химического состава воды [Шаукер, 1965]. Общей тенденцией для месторождения является увеличение книзу содержания хлор-иона от 4—6 мг/л в верхнем водоносном горизонте до 100—120 мг/л в нижнем и уменьшение содержания сульфат-иона от 10—15 до 2—5 мг/л (связанное с восстановлением его органическим веществом горючих сланцев). На месторождении распространены трещины северо-восточного простирания, часто закарстованные, в которых встречаются скопления различных сульфидов,

Показные воды Ленинградского месторождения горючих сланцев с аномально высоким содержанием сульфат-иона¹

Водопроявление	Дата отбора проб	Водо- носный горизонт	Среднее содержание SO ₄ для водонос- ного горизонта, мг/л	Na + K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	Сухой остаток, мг/л
Профил 1-10, шх. № 1,	3.I.1966	0,41	5,8	$\frac{416}{19,3}$	$\frac{37,3}{32,7}$	$\frac{89,8}{47,8}$	$\frac{65,6}{19,7}$	$\frac{73,2}{16,2}$	$\frac{366}{63,5}$	406
Профил 2-8 у карстового нару- шения VII, шх. № 2	24.IX.1965	0,41	5,8	$\frac{46,4}{18}$	$\frac{44,9}{33}$	$\frac{412}{49}$	$\frac{44,0}{11}$	$\frac{143}{26}$	$\frac{434}{68}$	607
Скв. 53, карстовое нарушение XXII, шх. № 2	21.X.1966	0,44	8,6	$\frac{11,9}{8,0}$	$\frac{38,2}{48,6}$	$\frac{55,7}{43,1}$	$\frac{12,4}{5,4}$	$\frac{18,9}{15,8}$	$\frac{308}{78,3}$	398
Скв. 40, карстовое нарушение V, шх. № 3	25.IV.1966	0,44	8,6	$\frac{13,7}{6,9}$	$\frac{37,4}{35,5}$	$\frac{29,8}{57,3}$	$\frac{12,4}{4,0}$	$\frac{13,4}{32,4}$	$\frac{336}{63,6}$	479
Трещина 40-бис, шх. № Крива	4.VI.1966	0,44	8,6	$\frac{15,5}{7,8}$	$\frac{38,2}{36,4}$	$\frac{96,2}{55,6}$	$\frac{12,5}{6,1}$	$\frac{83,9}{39,2}$	$\frac{386}{73,4}$	454

¹ См. табл. III-1 (сумма катионов и анионов не равна 100%), так как в таблице не приведены данные по NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻.

главным образом пирита. Последними работами (Шаукер, Коротков, 1968) было установлено следующее явление: вблизи крупных трещин или карстовых нарушений часто резко повышается содержание в воде сульфат-иона при сохранении характерного для опробуемого горизонта содержания хлор-иона (табл. III-4). Устанавливается, таким образом, важный в практическом отношении косвенный признак наличия карстовых нарушений или крупных трещин, который можно использовать при разведочных работах.

Можно привести интересные примеры связи химического состава природных вод с составом некоторых пород. Химические анализы подземных вод, обогащенных сульфатами натрия в результате растворения мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и тенардита (Na_2SO_4), приводятся в работе А. Б. Бехтурова, А. И. Мун и Б. А. Беремжанова [1955]. При разрушении щелочных пород образуются воды, обогащенные содой и часто фтором [Посохов, 1960].

Опыт практической работы авторов свидетельствует о том, что при всем многообразии связей между литологией и химическим составом природных вод (часто косвенных, определяемых не только составом пород, но и условиями их залегания, трещиноватостью, рельефом, климатом района в целом и микроклиматом, растительностью и т. д.) во многих случаях можно эмпирически установить целый ряд гидрохимических особенностей, свойственных данному водоносному горизонту в конкретных условиях его залегания на изучаемом участке, а затем использовать эти особенности как вспомогательный признак при геологическом и гидрогеологическом картировании, поисково-разведочных работах, в шахтной гидрогеологии.

Пример 1. При проведении гидрогеологической съемки в районе второй гряды Крымских гор (Коротков, 1969) была отмечена существенная разница в химическом составе воды трех основных водоносных комплексов — верхнемелового, нижнемелового и нижнеюрского (рис. III-3).

Верхнемеловой водоносный комплекс, сложенный преимущественно сильно трещиноватыми мергелями, содержит воду гидрокарбонатного кальциевого состава с небольшой примесью сульфатных и хлоридных солей. В силу достаточно интенсивного водообмена состав этой воды во всех источниках очень однороден и всегда попадает на выделенное поле в графике Н. И. Толстихина.

Нижнемеловой водоносный комплекс обладает более пестрым литологическим составом. Здесь развиты известняки, мергели, конгломераты, условия водообмена более затрудненные. Содержание сульфатных и хлоридных солей в водах заметно возрастает.

Нижнеюрский водоносный комплекс, представленный сильно метаморфизованными глинистыми пиритизированными сланцами, содержит очень небольшие запасы воды в древесине и щебенке зоны выветривания; циркуляция воды слабая, вода быстро обогащается сульфатными солями в результате окисления тонких вкрапленностей пирита.

Анализ гидрохимических данных в ряде случаев позволяет установить близкое залегание сланцев, часто скрытых под делювиальными и аллювиальными отложениями.

Пример 2. При изучении молодых андезит-базальтовых лав Армении [Аветисян, 1956] было замечено, что связанные с ними воды обогащены хлоридными солями. Высказывалось предположение, что присутствие хлор-иона связано с составом основной магмы (в виде хлористого аммиака и хлористо-водородных эманаций). При современном выветривании лав образуются слабо минерализованные воды хлор-кальциевого и хлор-магниевого (по В. А. Сулину) типов.

Н. И. Долуханова [1956] в процессе геологического картирования Памбакского хребта в Армянской ССР отметила еще ряд гидрохимических признаков,

связанных с литологией водовмещающих пород, позволивших ей выделить характерные поля на графике Н. И. Толстихина (рис. III-4) и использовать гидрохимический метод как вспомогательный.

Пример 3. В последние годы появился целый ряд интересных публикаций об увязке химического состава подземных и поверхностных вод Сев. Кавказа с литологическим типом водовмещающих пород [Коновалов, 1968; Куцева, 1968; Коновалов, Петросьянц, 1968; Бадоев, Немерюк, Пальцев, 1969]. Все эти работы и ряд других касаются одного региона. Анализ их свидетельствует о том, что постепенно отрабатываются определенные гидрохимические критерии (табл. III-5): близкий к атмосферным осадкам состав вод,

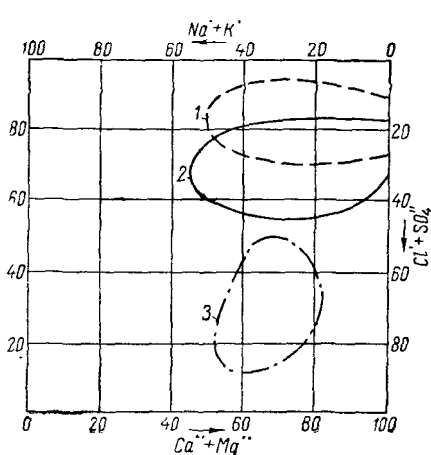


Рис. III-3. График-квадрат Н. И. Толстихина для подземных вод второй группы Крымских гор (район Куйбышево — Голубинка).

Водосносный комплекс: 1 — верхнемеловой, 2 — нижнемеловой, 3 — нижнеюрский.

связанных с гранитоидами; повышенное содержание хлоридных солей в водах эльбрусских лав (видимо, по тем же причинам, что и в предыдущем примере); небольшое повышение содержания сульфатных солей при $r\text{Ca}/r\text{Mg} < 1$ в водах филлитовидной толщи; резкое повышение содержания карбонатов кальция в воде на площади развития юрских известняков; резкое снижение pH, повышение содержания сульфатных солей, появление железа, цинка, меди в водах сульфидных зон. Отмеченные особенности позволили выявить скрытые контакты водосносных комплексов с помощью гидрохимической съемки [Коновалов и др. 1967].

Пример 4. Особенности химического состава подземных вод различных типов пород были использованы Леграндом [Le Grand, 1958] при проведении геологической съемки в Сев. Каролине (Юж. Аппалачи).

В частности, им отмечены характерные особенности подземных вод, связанных с гранитами и диоритами (табл. III-6), и аномалии по pH и SO_4^{--} , приуроченные к сульфидным зонам. Все эти данные оказались надежным подспорьем при геологическом картировании.

Пример 5. Повышенным содержанием NaHCO_3 отличаются воды, связанные со щелочными породами, при выветривании которых протекает реакция

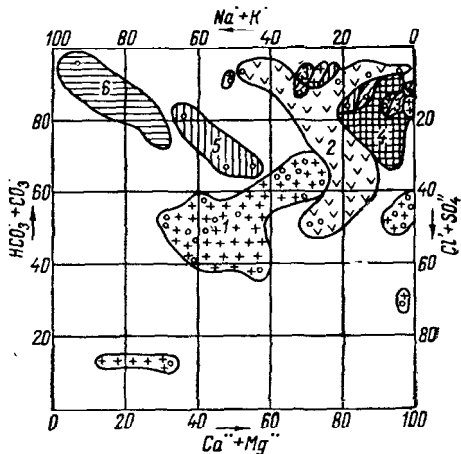


Рис. III-4. График-квадрат Н. И. Толстихина для подземных вод средней части Памбакского хребта в Армении [Долуханова, 1956].

Воды: 1 — минеральные, 2 — палеозойских образований и контакта с ними верхнемеловых отложений и третичных лав, 3 — верхнемеловых отложений и контакта с ними эоценовых отложений и третичных лав, 4 — щелочных и нефелиновых сиенитов и контакта с ними третичных лав, 5 — кварцевых диоритов и контакта с ними третичных лав, 6 — крупных разломов.

ТАБЛИЦА III-5

Химический состав природных вод, связанных с некоторыми типами пород Северного Кавказа [Коновалов и др., 1967; Кудева, Снежно, Коновалов, 1967]

Породы	Место взятия пробы	Na ⁺ + K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ₄ [']	SO ₄ [']	HCO ₃ [']	Σ и	pH
Гранит	р. Донгуз-Орун	0,5	3,8	1,2	1,4	2,9	13,4	23,2	7,2
		12,8	54,8	32,4	10,8	13,6	75,6		
Лава г. Эльбрус	р. Гарбаша	30,0	58,0	5,5	22,9	22,4	45,2	148,7	8,1
		62,0	14,4	23,6	32,4	30,4	37,2		
Филлиты	Бассейн р. Тохана	6,8	19,2	14,8	2,8	46,5	85,4	175,4	7,9
		11,0	39,2	49,8	3,2	39,6	57,2		
Юрские известняки	р. Тырнауз- Су	6,0	51,1	7,4	7,4	10,1	183,0	265,0	8,22
		7,4	74,8	17,8	6,0	6,0	88,0		
Сульфид- ная зона	руч. Кислый	0,5	10,0	1,5	5,0	259,9	Нет	325,3	2,67
		0,4	9,0	2,2	2,6	97,4			

Примечания. 1. В числителе — содержание ионов, мг/л, в знаменателе — то же, %-экв. 2. В пробе из сульфидной зоны $Fe^{++} \frac{4,8}{3,0}$; $Fe^{+++} \frac{42}{40,8}$; $Zn \frac{4,3}{2,4}$; $Cu \frac{6,5}{3,6}$; $H^{+} \frac{2,1}{38,6}$.

ТАБЛИЦА III-6

Состав подземных вод в одном из районов Сев. Каролины (США) ppm [Le Grand, 1958], мг/л

Породы	Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Fe	Cl [']	SO ₄ [']	HCO ₃ [']	pH	Сухой остаток	Количество анализов
Граниты	7	2	5	0,2	2	2	34	6,5	71	29
	7	2	5	1,2	4	4	35	—	75	
Диориты	11	12	38	0,2	14	17	127	7,1	145	23
	14	12	49	0,6	18	44	137	—	172	
Сульфидная зона	11	36	18	23	39	109	58	6,0	328	1

Примечания. В числителе — медиана, в знаменателе — мода.

Этот признак бесспорно можно использовать при картировании массивов щелочных пород. Для сравнения в табл. III-7 приводятся средний состав подземных вод, связанных с нефелиновыми сиенитами Кольского полуострова [Климочкин, Климочкина, 1964], и средний состав подземных вод северного склона г. Каменник на Панском габбро-норитовом массиве Кольского полуострова [Антонов, 1964].

ТАБЛИЦА III-7

Состав подземных вод нефелиновых сиенитов и габбро-поритов на Кольском полуострове¹

Породы	Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	Σ _и	Количество проб
Нефелиновые сиениты	11,3 92	0,12 2	0,6 6	4,6 25	2,9 11	20,7 64	40,2	10
Габбро-пориты	1,6 27	0,84 29	2,12 44	1,3 15	0,38 4	12,0 81	18,2	8

¹ См. табл. III-4.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКТНИЧЕСКИЕ НАРУШЕНИЯ

Анализ структурных и тектонических особенностей территории может быть двояким: 1) оценка по гидрохимическим данным особенностей крупной структуры в целом, ее раскрытости, истории формирования как бассейна подземных вод, условий накопления некоторых полезных ископаемых (нефть, газ, бром и др.); 2) выявление отдельных тектонических нарушений, локальных структур, древних эрозионных врезов и пр.

Для решения первой группы вопросов необходимы тщательный анализ всего имеющегося гидрогеологического и гидрохимического материала по району, палеогидрогеологические реконструкции, анализ современных тектонических движений. Исследования такого характера имеются по целому ряду регионов и в данной работе они не рассматриваются.

Опыт расшифровки частных структурно-тектонических особенностей территорий по гидрохимическим данным также довольно велик. В большинстве случаев это — выявление тектонических нарушений по гидрохимическим индикаторам, например по повышенному содержанию в воде ртути [Альбов, 1966], радона [Богданова, Ясько, 1967], углекислого газа [Дублянский, Шутов, 1966], появлению щелочных вод [Мехтиев, Рачинский, 1967], повышенной температуре [Ясько, Максимов, 1968]. Имеются работы более общего порядка с оценкой по гидрохимическим данным структурно-тектонических условий того или иного района [Барс, Всеволожская, 1963; Захарченко, 1966; Любомиров, 1958; Максимович, Михайлов, 1966]. Рассмотрим несколько примеров структурного анализа в закрытых областях по результатам гидрохимических исследований, произведенных авторами или при их участии.

Северо-Западное Предкавказье. В структурном отношении этот район представляет собой пологую моноклиналь северо-западного простирания, сложенную в основном палеоген-неогеновыми отложениями. Среди них выделяется

олигоценый водоносный комплекс, приуроченный к пескам и песчанкам нижнего и среднего майкопа ($Pg_3 mkr_{1,2}$), суммарной мощностью до 600 м. Верхняя часть майкопских отложений является хорошим регионально выдержанным водоупором. Снизу майкопские водоносные горизонты ограничены глинами и мергелями эоцена (форамниферовые слои) (рис. III-5). Всего выделяется семь водоносных горизонтов, все они вытянуты в виде узкой полосы от г. Нефтегорска на северо-запад.

Горизонты I—IV на участке г. Нефтегорска выходят на поверхность. Приведенные давления в них нарастают в сторону погружения, что позволяет область их выхода рассматривать как зону разгрузки. Очертания горизонтов весьма причудливы, и на их периферии образуются так называемые песчаные заливы, водообмен в которых практически отсутствует и имеются скопления нефти и газа.

Динамика и химия подземных вод в каждом горизонте определяются его формой: в центральных частях горизонтов, где мощность и пористость повышены, воды имеют меньшую минерализацию (9—15 г/л), чем на участках выклинивания, где минерализация достигает 22—25 г/л. В целом горизонты имеют прямую гидрохимическую зональность: по мере погружения воды от пресных переходят в солоноватые и соленые, от гидрокарбонатных кальциевых к гидрокарбонатно-хлоридным натриевым.

Горизонты V—VII на поверхность нигде не выходят и между собой связаны. Соединение их с верхней серией горизонтов в настоящее время не установлено, но в силу литологических особенностей толщи возможно. В противоположность верхним горизонтам в нижних к линии их выклинивания приурочены воды менее минерализованные в сравнении с водами центральных частей этих горизонтов, где мощность и пористость песков повышены. Кроме того, в горизонтах V—VII средняя минерализация вод несколько ниже минерализации вод в верхней серии водоносных пластов.

Если предположить, что о горизонтах V—VII нам ничего не известно, то можно показать, что гидрогеологический анализ только верхних водоносных пластов (I—IV) позволяет прогнозировать существование и особенности нижней серии горизонтов (V—VII). В верхних песчаных горизонтах высокоминерализованные хлоридные натриевые воды, распространенные на их периферии, являются реликтами седиментационных вод, близких по возрасту водовмещающим породам. Воды такого типа и минерализации когда-то занимали все верхние горизонты целиком. Последующее геологическое развитие моноклинала привело к размыву неогеновых и верхнемайкопских отложений и раскрытию водоносных горизонтов I—IV. В настоящее время приведенные давления возрастают

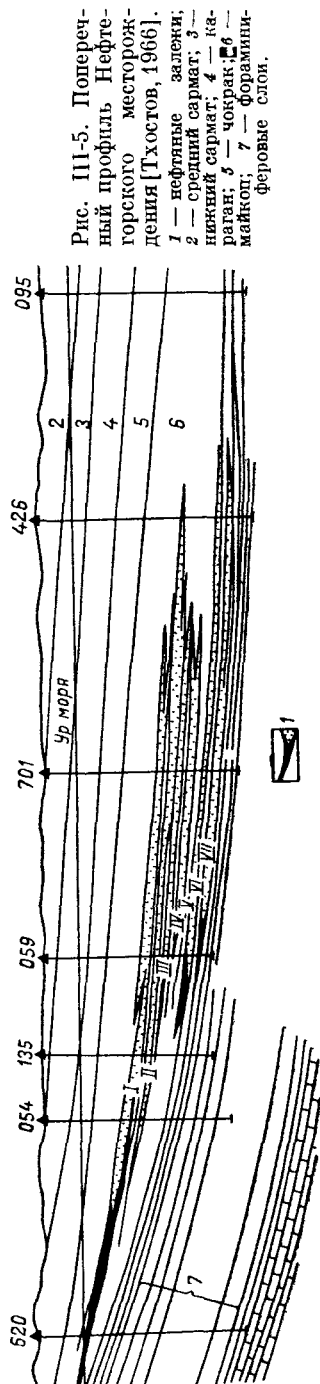


Рис. III-5. Поперечный профиль Нефтегорского месторождения [Тхостов, 1966].

в направлении погружения этих горизонтов [Тхостов, 1966]. К моменту их раскрытия превышение давлений в области погружения над напорами и в области выхода горизонтов на дневную поверхность могло быть только больше современного.

Все это свидетельствует о том, что воды горизонтов I—IV в районе г. Нефтегорска, где эти горизонты обнажаются, вытекают на поверхность и участвуют в грунтовом и поверхностном стоке. Проникновение в эти горизонты метеорных вод имеет лишь локальное значение и ограничено местным базисом эрозии. При такой гидродинамике наблюдаемое уменьшение минерализации в центральных частях водоносных пластов в сравнении с периферийными участками, на которых сохранились седиментационные воды, может быть объяснено только притоками слабо минерализованных вод из каких-то иных горизонтов, расположенных ниже серии I—IV.

В действительности такими горизонтами являются песчаные пласты V—VII. Как уже отмечалось, на их периферии в закрытых песчаных «заливах» развиты воды с пониженной минерализацией, свидетельствующие о том, что в более ранние эпохи воды такого типа занимали пласты V—VII целиком, а после установления современных гидродинамических условий (перемещение вод в более верхние горизонты) были отжаты в горизонты I—IV.¹ Им на смену в горизонты V—VII пришли воды, более минерализованные. В силу уже рассмотренных гидродинамических условий олигоценового водоносного комплекса эти более минерализованные воды могли поступать только снизу из горизонтов, еще более закрытых и изолированных от поверхности, чем пласты V—VII. Эти горизонты, по-видимому, еще более сдвинуты на северо-восток и находятся на глубинах около 1500 м и более.

Предположение о существовании водоносных горизонтов, расположенных ниже олигоценового водоносного комплекса, сделанное на основании анализа гидрохимических и гидродинамических особенностей горизонтов I—VII, согласуется с представлениями В. Н. Корценштейна [1960] о смыкании среднемаикопских водоносных горизонтов Северо-Западного Предкавказья с хадумским водоносным горизонтом Ставрополя за счет увеличения мощностей песчаных пластов.

Бассейн р. Волхова. Интересные гидрогеологические и структурные условия наблюдаются в старооскольско-швентойском водоносном комплексе верхнего и среднего девона в бассейне р. Волхова. Породы этого комплекса представлены тонко- и мелкозернистыми песками и песчаниками с редкими прослоями алевролитов и глин. Общая мощность комплекса 30—220 м.

В кровле залегает карбонатно-глинистая толща верхнего девона мощностью 40—60 м, в подошве — толща мергелей, известняков и песчаников наровского горизонта среднего девона. Региональными исследованиями [Архангельский, 1959б; Зельдина, Коротков, 1964; Коротков, 1965а и др.] установлено, что породы почвы и кровли старооскольско-швентойского водоносного комплекса, являясь слабо выраженными водоносными горизонтами, одновременно служат для него относительноными водоупорами, обуславливающими, как правило, резкие изменения напора и состава воды в вертикальном разрезе. Воды этого комплекса высоконапорные, соленоватые и соленые, по составу хлоридные натриевые. По мере погружения пород комплекса на юго-восток минерализация подземных вод постепенно растет, но на фоне плавного ее увеличения выделяются зоны аномально высокой минерализации — в бассейне р. Шелони, впадающей в оз. Ильмень, и в районе г. Старой Руссы. Характерной особенностью этих зон является не только повышенная минерализация воды, но и наличие восходящих соленых источников — явление сравнительно редкое для северо-запада Русской платформы. Рассмотрим подробнее гидрохимические аномалии.

Аномальные значения величины минерализации подземных вод, восходящие соленые источники, внедрение соленых вод в отложения карбонатно-глинистой толщи верхнего девона в низовьях р. Шелони — все эти факты наводят на мысль о существовании здесь какой-то водопроводящей зоны повышенной трещинова-

¹ По мнению Е. А. Барс и Ю. А. Висковского (1965), низкая минерализация вод этих горизонтов связана с отжатием связанной воды, обладающей пониженной минерализацией, из глинистых пород. *Прим. ред.*

тости или тектонического нарушения. С большей вероятностью можно предполагать первое, поскольку аномальные гидрогеологические условия имеют

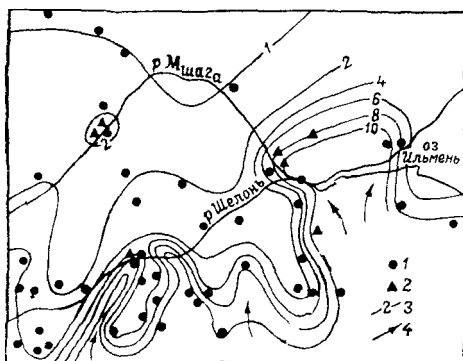


Рис. III-6. Распределение минерализации подземных вод старооскольско-швентойского комплекса в низовьях р. Шелони [Коротков, Павлов, 1969]. 1 — буровые скважины, 2 — источники, 3 — изолинии минерализации, 4 — направление внедрения соленых вод.

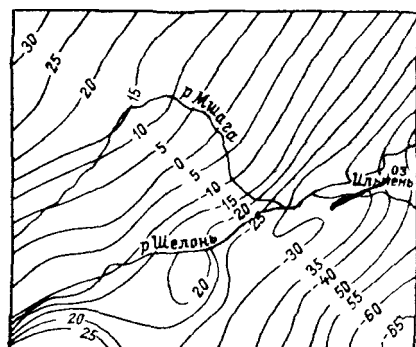


Рис. III-7. Структурная карта кровли старооскольско-швентойского комплекса в низовье р. Шелони (по А. И. Шмаенку).

площадное распространение, а не фиксируют четкой тектонической линии. Результаты опробования многочисленных гидрогеологических скважин показали, что пьезометрическая поверхность старооскольско-швентойского водоносного комплекса падает к р. Шелони, а минерализация воды изменяется в широких пределах (от 2 до 10 г/л), причем воды более высокой минерализации внедряются с юго-востока в виде отдельных языков, направленных вкост реки (рис. III-6). Такой характер распределения минерализации воды позволяет говорить о существовании положительных структур, расположенных вдоль реки. Данные структурно-картировочного бурения подтверждают эту мысль (рис. III-7). В крыльях поднятий относительно повышается трещиноватость водоупорных пород наровского горизонта и карбонатно-глинистой толщи, и это приводит к образованию восходящих источников и засолению подземных вод верхних горизонтов. Расположение зон повышенной трещиноватости вкост простирания структурной полосы приводит к образованию среди соленых вод «языков» соленых вод, внедряющихся с юго-востока из нижних горизонтов в верхние. Пространственное расположение этих «языков» создает в отдельных точках

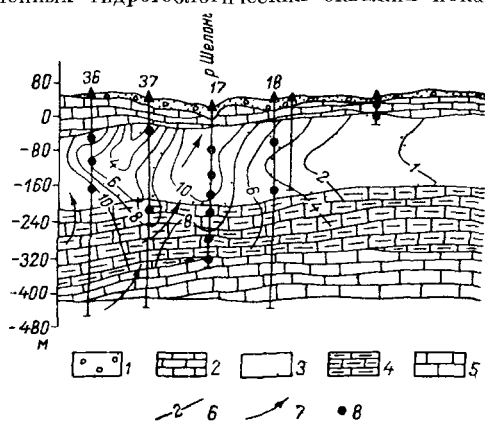


Рис. III-8. Распределение минерализации подземных вод старооскольско-швентойского водоносного комплекса в низовье р. Шелони (в разрезе).

1 — четвертичные отложения, 2 — карбонатно-глинистая толща верхнего девона, 3 — старооскольско-швентойский водоносный комплекс, 4 — наровский горизонт, 5 — карбонатная толща ордовика, 6 — изолинии минерализации г/л, 7 — пути внедрения соленых вод, 8 — точки опробования.

гидрохимическую инверсию (рис. III-8) Гидрогеологическая съемка, проведенная в среднем течении р. Шелони, показала, что и здесь гидрохимические аномалии связаны с антиклинальными поднятиями, амплитуда которых достигает 20 м. С Локоть-Подсевской структурой связано образование единственного на северо-западе естественного соленого оз. Луново (рис. III-9 и III-10). Хорошо фиксируются по гидрохимическим аномалиям небольшие структуры в районе г. Порхова и совхоза Полоное.

Структурные особенности этой территории оказывают большое влияние на химический состав поверхностных вод: все перечисленные структуры хорошо

выявляются по гидрохимическим аномалиям в водах рек, ручьев, озер и болот, гидрохимические данные и профили, по которым опубликованы [Коротков, Селадына, 1968]. Общие структурные особенности территории хорошо фиксируются и на мелкомасштабном гидрохимическом профиле по р. Шелони (рис. III-11) Можно, таким образом, утверждать, что к юго-западу от оз. Ильмень располагается серия антиклинальных поднятий, хорошо выявляемых по гидрохимическим

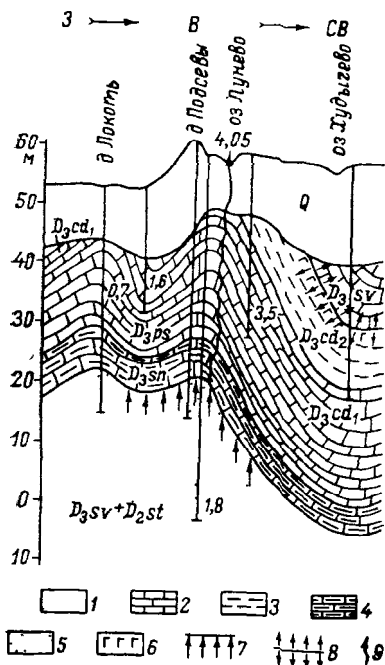


Рис. III-9 Характер засоления и разгрузки подземных вод в районе Локоть-Подсевской структуры [Коротков, Селадына, 1968].

1 — четвертичные отложения, 2 — известняки, 3 — глины, 4 — алевролиты, 5 — пески мелкозернистые и слабоцементированные песчаники, 6 — гипс, направление засоления водами 7 — хлоридными, 8 — сульфатными, 9 — восходящий солоноватый источник, цифры — минерализация, г/л.

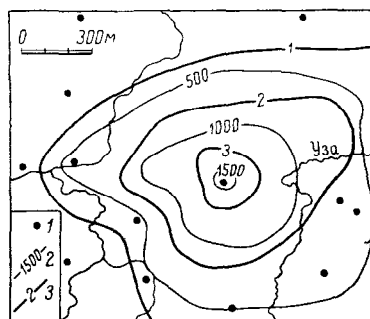


Рис. III-10. Характер распределения минерализации воды в псковско-лудовских известняках в районе Локоть-Подсевской структуры (по В. В. Селадыной, 1964 г.).

1 — скважины, 2 — изолинии содержания хлор-иона, мг/л, 3 — изолинии минерализации, г/л.

и гидрогеологическим данным: повышенной минерализации подземных вод старооскольско-швинтойского водоносного комплекса, засолению подземных вод карбонатно-глинистой толщи верхнего девона, образованию соленых восходящих источников (в том числе субаквальных), снижению изометрических уровней, изменению состава поверхностных вод.

По-видимому, можно принять, что существование в пределах моноклинали разгрузки подземных вод через вышележащие водоупорные толщ, сложная гидродинамическая и гидрохимическая обстановка в этой зоне, обусловленная взаимодействием различных водоносных комплексов, свидетельствуют о наличии какой-то усложняющей моноклинали структуры, особенности которой можно оценить при комплексном анализе всех имеющихся гидрохимических данных.

Другим структурным элементом, который может быть установлен по гидрохимическим данным в этом районе, является выклинивание водоупора. Карбонатно-глинистая толща верхнего девона, являющаяся в региональном плане верхним водоупором для старооскольско-швентойского водоносного комплекса, выклинивается на северо-западном крыле Русского артезианского бассейна. Граница ее проходит, в частности, по водоразделу рек Равань и Тигоды (район

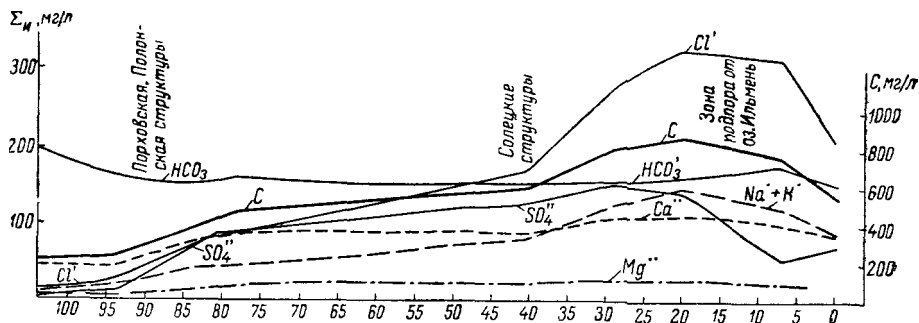


Рис. III-11. Гидрохимический профиль по р. Шелони на 7 августа 1964 г. Составил А. И. Коротков.

г. Любани). Гидрогеологическом съемкой, проведенной в этом районе, обнаружено около 40 солоноватых источников, выходящих в полосу протяжением 22 км [Коротков, 1963б]. В долине р. Керести, протекающей параллельно в 7—15 км к юго-востоку и находящейся, казалось бы, в сходных гидрогеологических условиях, таких источников не встречено, хотя предпосылки для этого есть: пьезометрический уровень в скважинах на 8 м выше уреза воды в реке.

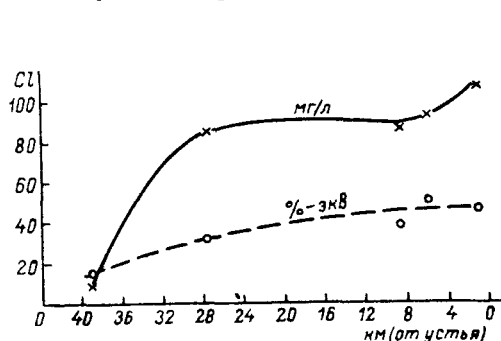


Рис. III-12. Изменение содержания хлора в воде р. Равань от верховьев к устью [Коротков, 1963а].

Тщательный анализ гидрогеологических условий и сопоставление этих данных с геологическим материалом и результатами гидрохимического опробования речной воды показали, что в данном случае причиной образования восходящих источников по р. Равань является выклинивание верхнего водоупора. Выходы источников позволяют откорректировать положение этой границы на геологической карте. Интересно, что р. Равань перехватывает поток движущихся с юго-востока солоноватых вод старооскольско-швентойского комплекса.

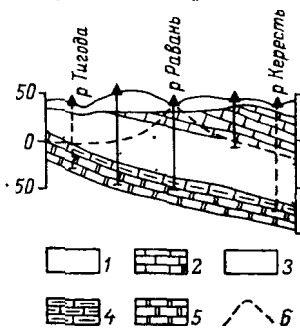


Рис. III-13. Характер залегания гидрохимической зоны солоноватых вод в нижнем течении р. Равань [Коротков, Саванин, 1965].

1 — четвертичные отложения, 2 — карбонатная толща верхнего девона; 3 — подсеитогорско-лужские пески и песчаники; 4 — наровские мергели; 5 — ордовикские доломиты и известняки; 6 — граница между пресными и солоноватыми водами.

Особенности эти прекрасно фиксируются как по данным опробования речных вод (рис. III-12), так и на геологическом профиле (рис. III-13). Выклинивание водоупора может быть также местным, связанным с глубоким эрозионным врезом реки. С таким выклиниванием связаны солоноватые источники в верховьях р. Мшаги (рис. III-6). Все подобные случаи следует тщательно изучать, сопоставлять с описанием обнажений по реке и отбраковывать при решении задач по выявлению структур и тектонических нарушений.

На рассмотренных двух участках показано, что тщательный анализ данных по гидрохимии подземных и поверхностных вод в комплексе с геологическим и гидрогеологическим анализом может оказать существенную помощь не только в общей структурно-тектонической характеристике района, но и в детализации отдельных черт его строения.

ЭЛЕМЕНТЫ ГЕОМОРФОЛОГИИ

В гумидных областях высокая увлажненность и интенсивный водообмен являются причиной того, что состав грунтовых вод, как

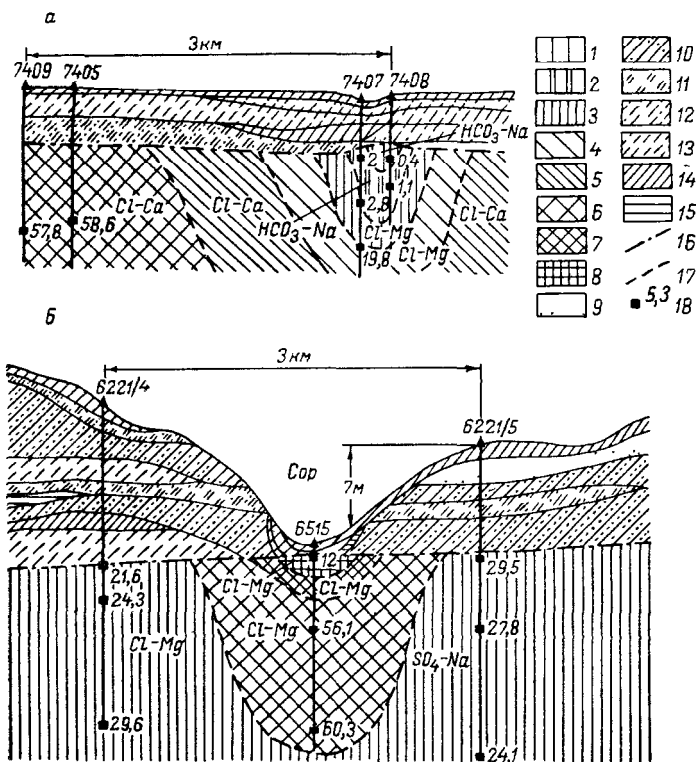


Рис. III-14. Гидрохимическая зональность грунтовых вод под паводинами (а) и сорами (б) [Самарина, 1963].

Величина минерализации воды, г/кг: 1 — < 1, 2 — 1—3, 3 — 3—10, 4 — 10—35, 5 — 35—50, 6 — 50—75, 7 — 75—100, 8 — > 100, литология пород (показана только выше уровня грунтовых вод): 9 — песок, 10 — супесь легкая, 11 — супесь тяжелая, 12 — суглинок легкий, 13 — суглинок средний, 14 — суглинок тяжелый, 15 — глины, 16 — уровень грунтовых вод; 17 — границы распространения вод с различной величиной минерализации; 18 — глубина отбора проб и минерализация воды, г/кг.

правило, не отражает отдельных элементов рельефа и микрорельефа. По мере продвижения на юг значение геоморфологических элементов в формировании химического состава грунтовых вод возрастает и в пустынных и полупустынных областях часто начинает

играть основную роль. Интересный материал по этому вопросу имеется в работе В. С. Самариной [1963]. Ею показано, что в пределах Прикаспийской низменности микрозональность грунтовых вод устанавливается даже под едва заметными понижениями (западинами) и микробугорками. В западинах скапливаются атмосферные осадки, опресняющие грунтовые воды, под микробуграми зональность обратная. Под более крупными понижениями рельефа (падинами), размеры которых достигают сотен квадратных метров, образуются купола опресненных вод, причем в зависимости от величины минерализации сменяется и тип воды (рис. III-14, а). Если же понижение в рельефе достигает зеркала грунтовых вод (обычно это наиболее крупные понижения — соры), зональность становится иной (рис. III-14, б), поскольку выходящие на поверхность грунтовые воды концентрируются вследствие интенсивного испарения.

Конечно, вряд ли кто-либо станет гидрохимическим методом выявлять геоморфологические элементы, но он, безусловно, должен быть использован при оценке форм рельефа как аккумуляторов атмосферной влаги, пополняющей запасы грунтовых вод, или, наоборот, естественных испарителей, в которых происходит истощение этих запасов.

ПОНЯТИЕ О ВОЗРАСТЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В настоящее время вопросы геохронологии подземных вод приобретают важное значение. Они связаны с решением многих проблем, таких как палеогидрогеологические реконструкции, формирование химического и газового состава вод, их происхождение, ресурсы, поиски и разведка полезных ископаемых и т. д.

Существующие методы определения возраста вод могут быть объединены в три группы: гидродинамические, методы инертных газов и изотопные.

Гидродинамические методы основаны на изучении законов движения подземных вод и формировании подземного стока. Они требуют тщательного исследования таких параметров, как коэффициент фильтрации, водопроницаемость, гидростатический напор, различные гидрологические показатели, а также детальных геологических и палеогидрогеологических построений, включающих установление областей питания и разгрузки для отдельных водоносных горизонтов, комплексов или для всей геогидродинамической системы в целом и выяснения времени их функционирования.

Методы определения возраста подземных вод с помощью инертных газов начали развиваться у нас в 30-х годах, когда В. П. Савченко [1935, 1936] предложил использовать для расчета скорость накопления гелия, образующегося при распаде эманации радия и представляющего собой не что иное, как α -излучение. Несколько позже от гелиевого метода перешли к гелий-аргоновому, в котором мерой времени по-прежнему остался гелий, а аргону отводилась пассивная роль как газу чисто воздушного происхождения. Серьезным недостатком гелий-аргонового метода является значительная степень субъективности в выборе основных расчетных параметров.

В 1969 г. Э. К. Герлинг, И. Н. Толстухин, Ю. А. Шуклоков и И. Л. Каменский предложили определять возраст подземных вод по соотношению радиогенного и воздушного аргона.

Даже краткий обзор методов, основанных на использовании инертных газов, показывает, что с их помощью, по существу, определяется не возраст вод, а время, прошедшее от начала накопления гелия или радиогенного аргона (Э. К. Герлинг, И. Н. Толстухин и др.) в данной воде. В идеальном случае это время соответствует возрасту воды. Однако в реальных условиях такое совпадение, по-видимому, не всегда имеет место. Причиной этому могут служить самые разно-

образные процессы, протекающие в пласте на протяжении геологической истории развития каждой геогидродинамической системы. К ним могут быть отнесены смешение вод различного генезиса, изменения химического состава вод и минерализации, пластовых температур и давлений, что само по себе при прочих равных условиях и наличии скоплений свободного газа или нефти может приводить к смещению гелий-аргонового соотношения из-за различной растворимости этих газов и создавать видимость «омоложения» или «старения» подземных вод [Королев, 1967]. Неоднократная смена пластовых давлений и температур способны значительно исказить первоначальные соотношения гелия и аргона и привести к серьезным ошибкам в определении возраста воды.

Смешение же вод различного происхождения вообще затрудняет само понятие «возраст воды», так как придает ему значение какой-то средней величины, которая навряд ли имеет большое значение при изучении истории подземных вод и геогидродинамических систем.

Изотопные методы основаны главным образом на использовании некоторых радиоактивных изотопов как индикаторов, позволяющих рассчитывать время нахождения воды в водоносном горизонте. Многие из этих индикаторов имеют космогенное происхождение и постоянно образуются в верхних слоях атмосферы (9—12 км) в результате взаимодействия нейтронов космического излучения в основном с ядрами азота и кислорода (табл. IV-1).

В настоящее время для определения возраста подземных вод чаще других используются H^3 и C^{14} [Сойфер, 1961; Bach, Cherry, Haushaw, 1966; Vegemann, Libby, 1957; Reeder, 1964; Tomers, 1966 и др.], известно также применение Si^{32} [Nijampurkar и др., 1966].

ТАБЛИЦА IV-1

Характеристика основных радиоактивных изотопов-индикаторов (по В. И. Ферронскому [1967], с добавлениями авторов)

Изотоп и его символ	Период полураспада, годы	Энергия β -излучения, Мэв	Реакция образования *	Равновесное содержание на земле	Расчетный максимальный возраст, годы
Тритий H^3 . . .	12,26	0,0176	$N^{14} (n, H^3) C^{12}$	12 кг	50
Бериллий Be^{10} .	$2,5 \cdot 10^6$	0,56	$N^{14} (p, 4p, n) Be^{10}$ $O^{16} (p, 5p, 2n) Be^{10}$	800 т	$> 10^7$
Углерод C^{14} . . .	$5,76 \cdot 10^3$	0,16	$N^{14} (n, p) C^{14}$ $O^{16} (n, 3p) C^{14}$	60 т	$(4-5) \cdot 10^4$
Кремний Si^{32} . .	710	0,1	Расщепление Ar^{40}	$3 \cdot 10^2$ атом/(см ² · год)	$(1; 1,5) \cdot 10^3$
Хлор Cl^{36}	$3 \cdot 10^5$	0,714	$Ar^{40} (p, 2p, 3n) Cl^{36}$	10^4-10^6 атомов на 1 мл осадков	$(1-1,5) \cdot 10^6$

* n — нейтроны, p — протоны.

Наилучшим изотопом-индикатором бесспорно является тритий, так как он входит в состав молекул воды. Однако определение с его помощью возраста воды имеет очень низкий порог времени (всего 50 лет). В этом отношении изотопы Si^{32} и Cl^{36} значительно лучше, но следует иметь в виду, что в определенных условиях их концентрации в водах могут уменьшаться в результате обмена с породами. Значительные перспективы открываются при использовании в качестве индикаторов Cl^{36} и Be^{10} , так как при своем космогенном происхождении они позволили бы определять возраст вод от 1—10 млн. лет.

При использовании всех перечисленных радиоактивных изотопов имеется в виду одна довольно простая схема движения подземных вод: питание атмосферными осадками, движение в горных породах без дополнительного обогащения (под надежным водоупором), разгрузка. В иных гидрогеологических условиях космогенные изотопы не используются.

Помимо космогенных радиоактивных изотопов для определения некоторых возрастных характеристик (времени подъема струй воды от одного горизонта к другому, времени смешения различных вод) используются короткоживущие изотопы радия ThX , MsThI [Огильви, 1951; Павлов, 1964].

При исследовании смешения генетически различных вод возникает вопрос о том, как понимать их возраст. В настоящее время с помощью методов инертных газов определяется некоторый средний «возраст», отвечающий, вообще говоря, пропорции смешения исходных составляющих. Но такой «возраст» не имеет геологического смысла. В результате смешения, особенно вод глубоких и верхних горизонтов, характеризующихся резко отличными физико-химическими свойствами, образуется совершенно новый тип вод, так как в естественных условиях такое смешение не является простым разбавлением, а сопровождается сложными геохимическими процессами (см. гл. V). Образующиеся при этом «новые» воды начинают свою геологическую историю с момента аннигиляции исходных составляющих. Такой подход к возрасту «смешанных» вод имеет ясный геологический смысл и важное значение при палеогидрогеологических реконструкциях.

Краткий обзор основных методов определения возраста подземных вод показывает, что в настоящее время в гидрогеологии применяется довольно много возрастных понятий, которые требуют упорядоченности и генетического осмысливания, а также разработки единого подхода к их вычислению как хронологических величин.

Подход к возрасту грунтовых и артезианских вод различен.

Изучение режима грунтовых вод показало, что питание их дискретно, при этом изменения химического состава, вызванные поступлением метеорных вод и процессом испарения, с глубиной затухают. А. А. Коноплянцев, В. С. Ковалевский и С. М. Семенова [1963] в потоке грунтовых вод выделяют верхнюю зону активного водообмена, подвергающуюся наиболее сильному влиянию метеорных факторов по сравнению с его нижележащими частями.

Последнее обстоятельство позволяет утверждать, что в вертикальном разрезе поток грунтовых вод является разновозрастным: у его поверхности находятся воды более молодые, чем в нижних слоях. Кроме того, в силу движения вод в самом потоке ниже активной зоны вниз по течению также должно происходить «старение» вод. Если построить принципиальную схематическую эюру возраста вод в различных сечениях грунтового потока, то возрастная амплитуда по вертикали в среднем будет существенно увеличиваться по направлению фильтрации (рис. IV-1).

Таким образом, очевидно, что для грунтовых вод речь может идти по крайней мере о двух возрастных понятиях: о времени водообмена для водоносного горизонта в целом и о времени пребывания

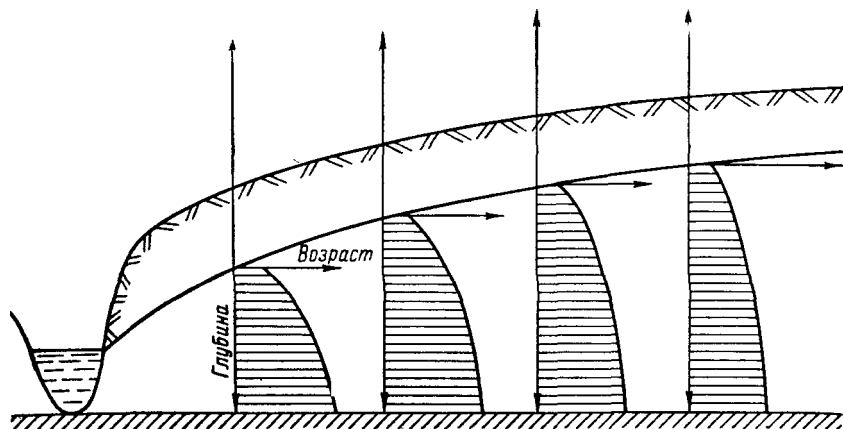


Рис. IV-1. Схема возрастной дифференциации в грунтовом потоке.

метеорных вод в трещинах и порах водовмещающих пород от момента их попадания в грунтовый поток до момента появления в точке опробования. В первом случае следует говорить о полном водообмене или максимальном возрасте грунтовых вод данного водоносного горизонта или бассейна грунтовых вод, во втором — о возрасте грунтовых вод на данном участке.

Для подземных вод глубоких горизонтов земной коры возрастная схема значительно усложняется. Для них характерна длительная история геологического развития, в течение которой направление движения подземных вод могло неоднократно меняться, происходило перераспределение напоров, изменялся тектонический план водоносных комплексов и т. д. Среди этих вод могут быть выделены воды эндогенные и экзогенные.

Первые образуются в пределах магматических очагов и подкорových зон, проникая в литосферу вместе с магмой или другим путем. Однако среди вод, распространенных на доступных нам глубинах, доля вод эндогенного происхождения чрезвычайно мала.

Экзогенные воды могут быть подразделены на седиментогенные и инфильтрагенные, а каждая из этих групп на талассогенные

(морского генезиса) и метеогенные (атмосферного генезиса). Основная масса седиментогенных вод относится к талассогенным, а большинство инфильтрогенных вод — к метеогенным (Карцев, Вагин, Басков, 1969).

В настоящее время установлено, что на движение вод в глубоких частях земной коры влияет не только гидростатический напор, передающийся из областей питания, но и целый ряд других, зачастую более мощных, факторов, в первую очередь таких, как геостатическое и геотектоническое давление.

Все водонапорные системы характеризуются циклическим развитием. В каждом гидрогеологическом цикле выделяются два этапа: элизионный и инфильтрационный [Карцев, Вагин, Басков, 1969]. На первом этапе происходит осадконакопление и тектоническое погружение, сопровождающееся геостатически-элизионным, реже геодинамически-элизионным водообменом, т. е. выжиманием седиментационных вод из водоупоров (глин, соленосных толщ, известняков и т. д.) в пласты коллектора (пески, песчаники, трещиноватые известняки и т. д.). При поднятии бассейна осадконакопления происходит денудация водоупорных и водоносных слоев и наступает второй этап гидрогеологического цикла — инфильтрационный, на котором метеогенные воды проникают в глубокие горизонты и постепенно заменяют воды седиментогенные¹. Однако такая замена всегда является неполной. Среди инфильтрогенных вод спорадически сохраняются остатки древних седиментогенных, сами же инфильтрогенные воды не просто вытесняют седиментогенные, но смешиваются с ними, образуя языки проникновения. При этом на инфильтрационном этапе водообмена наблюдается процесс всасывания вод из пород-коллекторов в водоупорные толщи, чаще всего в глины. В этот процесс втягиваются не только седиментогенные воды, но и поступающие инфильтрогенные. Очевидно, что после нескольких гидрогеологических циклов гидрогеологическая обстановка в водонапорной системе становится чрезвычайно сложной, что заставляет подходить к оценке возраста подземных вод на таких объектах особенно внимательно и осторожно.

Общим выражением характера движения подземных вод является неравномерность как по скорости, так и по распределению напоров, по охвату площади и степени вытеснения первоначально насыщающих породы вод. По-видимому, наиболее типичными являются комбинированные геогидродинамические системы, т. е. такие системы, в которых часть порового и трещинного пространства (обычно в области выхода на поверхность) занята инфильтрогенными водами, а другая (обычно более погруженная) — седиментогенными. В таких случаях часто можно говорить о двух различных областях питания: одна находится в наиболее погруженных частях бассейна, а вторая — в наиболее приподнятых. Первая получает воду седиментогенную, отжимаемую из глинистых водоупоров под действием геостатических и геотектонических нагрузок, а вторая — метеорого происхождения.

¹ Четкого разграничения режимов на этих этапах может и не быть. *Прим. ред.*

Такие представления складываются, в частности, о Русском артезианском бассейне, в пределах которого некоторые положительные структуры являются, по-видимому, полностью или частично участками разгрузки седиментогенных вод [Тхостов, 1966]. Аналогичные гидрогеологические схемы можно предположить для Западно-Туркменского артезианского бассейна [Колодий, 1966], Южно-Таджикской впадины [Талипов, 1965], Ферганского артезианского бассейна [Султанходжаев, 1966] и др.

Характерным примером такой геогидродинамической системы могут служить воды старооскольско-швентойского водоносного комплекса в нижнем течении р. Шелони (Новгородская область). В региональном плане воды этого комплекса изменяются как по составу, так и по минерализации. К северу от р. Шелони они пресные гидрокарбонатные кальциевые, а к югу — соленые хлоридные натриевые. Установлено, что долина р. Шелони является мощной дренирующей зоной, к которой направлено два встречных потока: пресных вод с севера и соленых с юга (рис. III-6, III-8).

С точки зрения современных представлений можно говорить, что старооскольско-швентойский водоносный комплекс Ленинградского артезианского бассейна обладает здесь по крайней мере двумя областями питания: инфильтрационной с севера и элизионной с юга. Область же разгрузки располагается в бассейне р. Шелони и является общей для обоих потоков. При этом область разгрузки характеризуется пестротой химического состава подземных вод и сложной конфигурацией изолиний равной минерализации, свидетельствующих о своеобразном проникновении одних вод в другие, о сложной и активной геохимической обстановке в этом районе [Коротков, Павлов, 1969].

Краткий обзор современных представлений о развитии водонапорных систем позволяет уточнить те возрастные понятия, которые являются важными для гидрогеологии. К таким понятиям в первую очередь относятся продолжительность и количество гидрогеологических циклов, а также длительность элизионных и инфильтрационных водообменов, которые имели место в истории развития данной водонапорной системы. Связь этих характеристик с понятием «возраст воды» можно проиллюстрировать, рассмотрев несколько типичных случаев.

Очевидно, что при наличии только элизионного этапа развития геогидродинамической системы в ней будут находиться воды преимущественно одновозрастные вмещающим породам. Только на отдельных участках, где существуют зоны дробления и повышенной трещиноватости (например, перегибы складок, тектонические разломы), возможно наличие более древних вод, проникших из нижележащих толщ. В таких условиях начало временного отсчета однозначно — это время образования самих пород (время осадконакопления), устанавливаемое геологическими методами. Гидрохимические методы (инертных газов, изотопные) должны этот возраст лишь подтвердить. Геогидродинамический же путь оценки возраста вод здесь мало пригоден ввиду очень низких скоростей их движения.

При двух этапах развития (элизионном и инфильтрационном) чаще всего можно говорить о сохранении в глубоких частях структур вод седиментационных и сингенетических вмещающим породам и о наличии вод инфильтрогенных в верхних частях. Между двумя этими генетическими типами находятся воды, возникшие как продукт их смешения, которое началось при смене элизионного водообмена на инфильтрационный. При этом очевидно, что одна из составляющих этого процесса (элизионная) имеет возраст, совпадающий с возрастом водовмещающих пород, а вторая (инфильтрогенная) в отдельных точках водонапорной системы имеет переменный возраст. Для гидрогеологии особый интерес представляет возраст инфильтрогенной составляющей, причем самой древней, поскольку именно он датирует смену этапов развития данной геогидродинамической системы. Установить это время можно следующим образом.

1. Определяется возраст «чистых» седиментогенных вод S (методы инертных газов).

2. Определяется наибольший «средний» возраст в зоне смешения N (методы инертных газов).

3. Рассчитывается соотношение объемов смешавшихся седиментогенных V_s и инфильтрогенных V_i вод на участке с наибольшим «средним» возрастом (дейтериевый метод или по хлор-иону с использованием уравнения смешения).

4. Вычисляется возраст наиболее древней инфильтрогенной составляющей i или дата начала инфильтрационного этапа развития данной геогидродинамической системы:

$$i = \frac{N(V_s + V_i) - SV_s}{V_i}, \quad (\text{IV-1})$$

Для водонапорных систем, переживших несколько гидрогеологических циклов, произвести датировку периодов, когда происходила смена этапов или самих циклов, с помощью только гидрохимического метода трудно, но, по-видимому, с привлечением палео-гидрогеологических реконструкций, основанных на геологических и гидрогеологических закономерностях, возможно. Не исключено, что для решения этой задачи могут быть предложены принципиально иные идеи и методы. При этом следует только помнить, что определять следует не просто «возраст» воды, а дату того или иного этапа в истории ее формирования как геологического тела.

МЕТОДЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Из многочисленных методов определения возраста подземных вод наиболее широко используется гелий-аргоновый, впервые предложенный В. П. Савченко [1935, 1936] и позже несколько пересмотренный А. Л. Козловым [1950]. В основу этого метода было положено вычисление скорости накопления гелия в горных породах с неко-

торым средним содержанием урана и тория как основных элементов, генерирующих гелий. Расчет производился по формуле

$$t = \frac{\text{He}}{(11 \cdot 10^{-8} \text{U} + 2,4 \cdot 10^{-8} \text{Th}) k_{\text{отд}} (1 - k_{\text{диф}}) \frac{\gamma}{n}}, \text{ лет}, \quad (\text{IV-2})$$

где He — концентрация гелия в 1 см³ воды, см³; U и Th — содержание урана и тория в породе, г/г; $k_{\text{отд}}$ — коэффициент отдачи гелия из пород в воду, доли ед.; $k_{\text{диф}}$ — потери гелия из воды через подстилающие и покрывающие породы в результате диффузии, доли ед.; γ — удельный вес пород, г/см³; n — пористость пород, доли ед.; $11 \cdot 10^{-8}$, $2,4 \cdot 10^{-8}$ — количество гелия, образующегося из 1 г соответственно урана и тория за 1 год, см³/г.

Стремясь получить формулу наиболее простого вида и удобную для массовых вычислений, В. П. Савченко и А. Л. Козлов при расчете величины t брали средние значения всех параметров для осадочных пород, как основных коллекторов подземных вод.

Так, А. Л. Козловым были приняты такие средние содержания радиоактивных элементов: $\text{U} = 7 \cdot 10^{-6}$ г/г; $\text{Th} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ г/г; средняя пористость $n = 0,12$; средний удельный вес $\gamma = 2,5$ г/см³; $k_{\text{отд}} = 0,6$; $k_{\text{диф}} = 0,75$. Заметим, что последние две величины были выбраны довольно произвольно; без каких-либо хотя бы ориентировочных расчетов. В итоге средняя годовая скорость накопления гелия в 1 см³ воды, заполняющей поры осадочных пород, оказалась равной $3,4 \cdot 10^{-12}$ см³.

Далее, приняв, что аргон приблизительно равномерно распределен в земной коре и его упругость в растворе равна упругости в земной атмосфере ($0,0093 \text{ ат}$), рассчитали содержание аргона в 1 см³ подземной воды $3,9 \cdot 10^{-4}$ см³ (при условии, что вода насыщается воздухом, будучи пресной, при температуре 10°C и давлении 1 ат).

В результате формула для вычисления возраста пластовых вод получила вид

$$t = \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \cdot \frac{3,9 \cdot 10^{-4}}{3,4 \cdot 10^{-12}} = 115 \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \text{ млн. лет.} \quad (\text{IV-3})$$

В. П. Савченко были приняты для расчета несколько иные значения исходных параметров и соответственно получен коэффициент пропорциональности (назовем его M) не 115, а 77,1. Формулы применимы при условии полного учета газов, растворенных в воде.

Из рассмотренного видно, что для вычисления возраста воды t достаточно воспользоваться выражением (IV-2), которое, например, по А. Л. Козлову имело бы вид

$$t = 2,94 \cdot 10^{11} \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \text{ лет.} \quad (\text{IV-4})$$

Однако гелий-аргоновое отношение является более удобным, так как содержание газов обычно измеряют в объемных процентах, которые для гелия и аргона могут значительно изменяться в зависимости от общего содержания газов в воде. Соотношение же объемных

процентов будет в основном зависеть от количества гелия, поступившего в пласт в связи с радиоактивным распадом.

В отношении значений коэффициента M , полученных В. П. Савченко и А. Л. Козловым, может быть высказано несколько замечаний. Часть из них касается недоучета некоторых процессов, от которых зависит соотношение гелия и аргона в пласте. Так, гелий генерируется не только ураном и торием, но и самарием-147. Кроме того, часть гелия может иметь атмосферное происхождение, а аргона — радиогенное. Замечания другого рода касаются расчетных параметров, выбранных как средние величины для осадочных пород в целом. Однако следует сказать, что В. П. Савченко и А. Л. Козлов пошли на такие упрощения сознательно, считая, что интересующий нас возраст подземных вод достаточно вычислить приближенно, оценивая лишь порядок величин для сравнения их с возрастом вмещающих пород.

В 1956 г. М. Н. Митин предложил новые формулы для расчета возраста воды, основанные на гелиевом, аргоновом и ксеноновом методах, которые базировались уже не на средних, а на конкретных для каждого участка величинах исходных параметров. В силу своей громоздкости и недостаточной экспериментальной обоснованности некоторых параметров формулы М. Н. Митина не получили широкого признания, и большинство исследователей по-прежнему используют формулы В. П. Савченко и А. Л. Козлова, хотя с их помощью получают зачастую противоречивые результаты.

Нам кажется, что общим недостатком обсуждаемых методов является чрезмерная категоричность исходных положений: В. П. Савченко и А. Л. Козлов слишком усредняют параметры и упрощают процессы накопления гелия и аргона в подземных водах, а М. Н. Митин, наоборот, излишне детализирует расчетную схему. По-видимому, целесообразно найти какие-то промежуточные принципы, которые базировались бы на средних параметрах для отдельных наиболее часто встречающихся видов пород и учитывали современные представления о формировании водонапорных систем. Иными словами, следует рассчитать не одно значение коэффициента M , а несколько для наиболее типичных условий. При этом в схему расчета необходимо внести некоторую корректуру. Вместо удельного веса породы γ правильнее использовать объемный вес скелета σ_c и принять новые значения интенсивностей гелиообразования 1 г урана $U^{238} + U^{235} \ 12 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ и 1 г тория $Th^{232} \ 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. [Якуцени, 1968, стр. 46]. Образование гелия за счет самария-147, по-видимому, можно не учитывать ввиду его малой генерирующей активности и очень низких содержаний в горных породах. В результате формула может быть записана в несколько ином виде:

$$t = \frac{He}{(12 \cdot 10^{-8}U + 2,7 \cdot 10^{-8}Th) k_{отд} (1 - k_{диф}) \frac{\sigma_c}{n}}, \text{ лет.} \quad (IV-5)$$

Допущение В. П. Савченко и А. Л. Козлова, что гелий в пластовых водах имеет только радиогенное происхождение, по-видимому, по-

лезно сохранить, поскольку на точность расчетов оно вряд ли окажет серьезное влияние, так как содержание в воздухе аргона почти в 2000 раз превосходит содержание гелия¹.

В настоящее время установлено, что в горных породах с обычным содержанием урана, тория и калия отношение концентрации гелия и радиоактивного аргона $Ar_{\text{рад}}$ при обычных коэффициентах их диффузии — величина более или менее постоянная (Герлинг и др., 1969):

$$\frac{He}{Ar_{\text{рад}}} = 10 \pm 5. \quad (IV-6)$$

Принимая во внимание это отношение, измеряемую в подземных водах концентрацию аргона можно выразить так:

$$Ar = 0,1He + Ar_{\text{возд}}, \quad (IV-7)$$

где $Ar_{\text{возд}}$ — содержание в воде аргона воздушного происхождения.

У В. П. Савченко и А. Л. Козлова величина $Ar_{\text{возд}}$ рассчитывалась на основании схемы проникновения метеорных вод в глубокие горизонты земной коры. В настоящее время взгляд на генезис подземных вод зоны затрудненного и весьма затрудненного водообмена существенно изменился. Большинство исследователей считают, что основная масса подземных вод глубоких горизонтов (возраст которых обычно определяется гелий-аргоновым методом) имеет седиментогенное происхождение и относится к талассогенному типу [Карцев, Вагин, Басков, 1969]; метеогенные же воды на этих глубинах обычно могут находиться в смеси с седиментогенным. По-видимому, расчет величины $Ar_{\text{возд}}$ следует делать не для пресных вод, а для вод морского типа. Для этого воспользуемся растворимостью аргона в растворе хлористого натрия с концентрацией 1 г-экв при 10° С и давлении 1 ат ($29,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3$) [Якуцени, 1968, стр. 16] и парциальным давлением аргона в воздухе ($0,0093 \text{ ат}$)²:

$$Ar_{\text{возд}} = 0,0093 \cdot 29,8 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^3.$$

Тогда формула (IV-7) примет вид

$$Ar = 0,1He + 2,8 \cdot 10^{-4}. \quad (IV-8)$$

Из формулы (IV-2) следует, что

$$He = He_{t=1}t. \quad (IV-9)$$

¹ При определении количества гелия необходим учет баланса процессов его накопления и рассеивания. В частности, в некоторых случаях необходим учет гелия, поступающего в осадочный чехол из фундамента (Якуцени, 1968 г.), *Прим. ред.*

² В настоящее время установлено широкое развитие более крепких седиментогенных рассолов. Для них величина $Ar_{\text{возд}}$ будет иметь иные в зависимости от минерализации значения (вплоть до $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^3$). *Прим. ред.*

С учетом выражений (IV-8) и (IV-9) можно записать

$$\frac{\text{He}}{\text{Ar}} = \frac{\text{He}_{t=1}t}{0,1\text{He} + 2,8 \cdot 10^{-4}}; \quad (\text{IV-10})$$

$$t = \frac{0,1\text{He} + 2,8 \cdot 10^{-4}}{\text{He}_{t=1}} \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ar}}. \quad (\text{IV-11})$$

Величина $\text{He}_{t=1}$ вычислялась по формуле (IV-5) для основных видов изверженных, осадочных и метаморфических пород, расчетные параметры для которых взяты из различных литературных источников [Виноградов, 1962; Максимович, 1948; Приклонский, 1952 и др.]. Значения коэффициентов $k_{\text{отд}}$ и $k_{\text{диф}}$ при этом были выбраны на основании материалов по геохимии гелия, приведенных у В. П. Якуцени [1968].

Известно, что на отдачу гелия породами оказывает влияние множество факторов: состояние кристаллической решетки генерирующего гелий минерала, характер локализации в минерале радиоактивных элементов, наличие вторичных изменений в структуре кристалла, механические и химические воздействия на минерал и т. д.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что основные породообразующие минералы плохо удерживают гелий. Потери гелия в них составляют 70—80% и более. Э. Г. Герлинг, И. Н. Толстихин, Ю. А. Шукулюков и И. А. Каменский (1969) показали, что среднее медианное (из распределения) значение потерь гелия составляет $80 \pm 20\%$.

Степень сохранности гелия существенным образом зависит от возраста минералов. Чем больше возраст минерала, тем меньше сохранилось в нем радиогенного гелия. Возраст, по-видимому, как бы интегрирует воздействие всех остальных условий в сторону увеличения отдачи гелия минералами. Н. Б. Кивел [Якуцени, 1968, стр. 81] на примере диабазов и базальтов показал, что сохранность гелия в образцах, датированных миоценом, составляет 60, датированных триасом — 45, докембрием — 34%. При выборе расчетных значений коэффициента $k_{\text{отд}}$ это положение нельзя не учитывать. Если приведенные цифры рассматривать как характерные соотношения в изменении отдачи гелия породами, то, по-видимому, можно считать, что $k_{\text{отд}}$ в пределах 0,6—1,0 ($k_{\text{отд}} = 80 \pm 20\%$) распределяется для отдельных геохронологических групп пород в пропорции $Kz : Mz : (Pz + pCm) = 40 : 55 : 65 = 1 : 1,375 : 1,62$, т. е. $k_{\text{отд}}$ для пород Kz равен 0,6, Mz — 0,825, Pz (pCm) — 0,975.

Диффузионные потери гелия, вероятно, с достаточной точностью можно оценить по составляющим его баланса для Земли [Якуцени, 1968, стр. 94]. Общее количество образующегося на Земле гелия практически соответствует его возникновению за счет α -распада радиоактивных элементов в ее недрах и составляет $2,94 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{год}$. Количество гелия, диссипирующее в космос из экзосферы, равно $0,32 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{год}$. Тогда потери гелия можно оценить как $k_n = (0,32 \cdot 10^{13}) / (2,94 \cdot 10^{13}) \approx 0,11$. Однако эти 11% относятся ко всему образуемому гелию, нас же интересуют потери только той его части, которая покинула материнские минералы и попала в поры

породы. Очевидно, что при известных величинах $k_{отд}$ и $k_{п}$ такой расчет сделать несложно:

$$k_{диф}^{Kz} = \frac{k_{п}}{k_{отд}^{Kz}} = 0,183;$$

$$k_{диф}^{Mz} = \frac{k_{п}}{k_{отд}^{Mz}} = 0,133;$$

$$k_{диф}^{Pz(pCm)} = \frac{k_{п}}{k_{отд}^{Pz(pCm)}} = 0,113.$$

Все основные параметры для вычисления величины $He_{t=1}$, полученные ее значения и окончательный вид формулы (IV-11) приведены в табл. IV-2.

Приведенные в табл. IV-2 расчетные формулы достаточно удобны. Если фактический материал позволяет вычислить содержание гелия в кубических сантиметрах на 1 см^3 воды или известно содержание радиогенного аргона, то формулой следует пользоваться в заданном виде (понимая, что $0,4He \approx Ar_{рад}$). Если же содержание гелия и аргона получено только в объемных процентах, то расчетные формулы могут быть использованы в упрощенном виде (например, для кислых пород $Kz \ t \approx 2,26 \cdot 10^6 \frac{He}{Ar}$), разумеется, с одновременным понижением точности, так как в этом случае принимается, что $Ar_{рад} \approx 0$.¹

В табл. IV-3 даются примеры использования приведенных выше расчетных формул и полученные результаты сравниваются со значениями возраста, вычисленными по формулам А. Л. Козлова и В. П. Савченко. Сравнение этих величин говорит о преимуществе дифференцированного вычисления коэффициента пропорциональности M и показывает значительную мобильность предлагаемых формул. Эта мобильность проявляется не только в том, что для различных литологических разностей пород выбираются различные формулы, но и в том, что появляется возможность, при литологически сложных (пестрых) разрезах быстро выводить усредненные величины M , а также достаточно просто учитывать влияние различных интрузий и кристаллических пород фундамента (изверженных и метаморфических).

Для иллюстрации высказанных положений коротко прокомментируем табл. IV-3. Характеризуя подземные воды юрских отложений Черкесской площади, В. Н. Корценштейн [1966] относит их к зоне застойного водного режима, из чего можно предположить, что их возраст совпадает с возрастом вмещающих пород. Вычисления по формулам А. Л. Козлова и В. П. Савченко дают чрезвычайно завышенные значения возраста, что заставляет В. Н. Корценштейна говорить о сильном влиянии на образование гелия в коре выветривания кристаллического фундамента, на котором непосредственно залегают нижнеюрские породы. По формулам из табл. IV-2 такое

¹ Содержание $Ar_{рад}$ может быть ориентировочно оценено в соответствии с расчетами В. П. Савченко. *Прим. ред.*

Расчет величин $He_0 = 1$

Группа пород по химическому составу	Средние значения ос-новных параметров				Хвостное образование He в породах $10^{12} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{год}$	Количество He , поступающее в 1 см^3 воды (при $K_{\text{эф}} = 1$, $K_{\text{диф}} = 0$), $\text{см}^3/\text{год}$	Геохимическая группа	$He = 1$, $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{год}$	Вид формулы для расчетов возраста воды t , годы
	$t, 10^{-6} \text{ г/г}$	$Th, 10^{-6} \text{ г/г}$	$Ue, \text{ г/см}^3$	$n, \%$					
Базальт (гранит, лапарит и др.)	35	48	25	49	0,91	$2,53 \cdot 10^{-10}$	Kz	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$t = (8,1 \cdot 10^8 He) / (2,26 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Mz	$1,81 \cdot 10^{-10}$	$t = (5,5 \cdot 10^8 He) / (1,55 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Pz (pCm)	$2,19 \cdot 10^{-10}$	$t = (1,6 \cdot 10^8 He) / (1,28 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
Средние (диориты, андезиты)	18	7	27	44	0,41	$1 \cdot 10^{-10}$	Kz	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$t = (2 \cdot 10^8 He) / (5,7 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Mz	$7,15 \cdot 10^{-11}$	$t = (1,4 \cdot 10^8 He) / (3,9 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Pz (pCm)	$8,15 \cdot 10^{-11}$	$t = (1,2 \cdot 10^8 He) / (3,2 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
Осадочные (глины, известняки и др.)	0,5	3	3	0,97	0,14	$4,2 \cdot 10^{-11}$	Kz	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$t = (1,8 \cdot 10^8 He) / (13 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Mz	$3 \cdot 10^{-11}$	$t = (1,3 \cdot 10^8 He) / (9,3 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
							Pz (pCm)	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$t = (2,8 \cdot 10^8 He) / (7,8 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$

Полупериоды

Ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные, и радиочастоты	0,003	0,005	~ 1	0,0003	$1,2 \cdot 10^{-13}$	Kz	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$t = (1,7 \cdot 10^{12})\text{e} \pm 4800 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Mz	$8,6 \cdot 10^{-14}$	$t = (1,2 \cdot 10^{12})\text{e} \pm 3300 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Pz (pCm)	$1 \cdot 10^{-13}$	$t = (1 \cdot 10^{12})\text{e} \pm 2800 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
<hr/>								
Газы	4,2	12,5	2,16	18	0,85	Kz	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$t = (2 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 55 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Mz	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,1 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 38 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Pz (pCm)	$9 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,1 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 31 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
<hr/>								
Аргониты	4	12	2,49	7	0,81	Kz	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$t = (7,2 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 29 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Mz	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$t = (3,8 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 13 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Pz (pCm)	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$t = (3 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 11 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
<hr/>								
Песчанники	3,5	5,5	2,28	12,6	0,57	Kz	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$t = (2 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 55 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Mz	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,4 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 38 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Pz (pCm)	$9 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,1 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 31 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
<hr/>								
Карбонаты	1,8	2,0	2,48	8	0,27	Kz	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$t = (2,4 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 68 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Mz	$6 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,7 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 47 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$
						Pz (pCm)	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$t = (1,5 \cdot 10^{10})\text{e} \pm 39 \cdot 10^6 \frac{\text{He}}{\text{Ar}}$

Тип пород	Группа пород по химическому составу	Средние значения основных параметров				Удельное образование He в породах, 10^{-12} см ³ /г · год	Количество He , поступающее в 1 см ³ воды (при $K_{отд} = 1$, $K_{диф} = 0$), см ³ /г · год	Геохронологическая группа	$He_t = 1$ см ³ /см ³ · год	Вид формулы для расчетов возраста воды t , годы (He , см ³ /см ³ ; в отношении $\frac{He}{Ar}$ концентрации He и Ar в любых одинаковых единицах)
		U , 10^{-6} г/г	Th , 10^{-6} г/г	Sc , г/см ³	n , %					
Осадочные	Галогены и осадки выпаривания	0,5	1,0	2,41	0,4	0,085	$5,1 \cdot 10^{-11}$	Kz	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$t = (4 \cdot 10^9 He + 11 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
								Mz	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$t = (2,8 \cdot 10^9 He + 7,8 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
								Pz (pCm)	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$t = (2,3 \cdot 10^9 He + 6,4 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
Метаморфические	Глинистые сланцы	3	10	2,57	4	0,64	$4,1 \cdot 10^{-11}$	Kz	$2 \cdot 10^{-11}$	$t = (5 \cdot 10^9 He + 14 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
								Mz	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$t = (3,4 \cdot 10^9 He + 9,7 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
								Pz (pCm)	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$t = (2,9 \cdot 10^9 He + 8 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$
	Гнейсы, сланцы кристаллические	6,2	8,7	2,6 (?)	0,39	0,98	$6,54 \cdot 10^{-10}$	Pz (pCm)	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$t = (1,8 \cdot 10^9 He + 0,5 \cdot 10^6) \frac{He}{Ar}$

Примечания. 1. Концентрации урана и тория в изверженных породах взяты по А. П. Вилоградскому [1962], в осадочных породах и глинистых сланцах у В. П. Якулева [1968, стр. 58], для гнейсов — из «Справочника по радиометрии» [1957, стр. 159]. 2. Значения объемного веса скелета σ_c для изверженных пород и гнейсов приведены по В. А. Прикладскому [1952, стр. 23—27], для глинистых сланцев подсчитаны по их пористости n и удельному весу глины $\delta = 2,63$ г/см³. 3. Пористость n изверженных пород, гнейсов и глинистых сланцев взята по С. А. Максимовичу [1948]. 4. Значения σ_c и n для осадочных пород даны по М. Т. Озерской [1967, стр. 724] для территории СССР.

Расчет возраста подземных вод по газовой провинции Центрального Предкавказья (исходные данные взяты из работы В. П. Корженштейна [1966])

Площадь	Номер скважины	Интервал опробования, м	H _г , об. %	Ar, об. %	Возраст, 10 ⁶ лет		Расчетные формулы, по А. Н. Павлову	Возраст, 10 ⁶ лет, по А. Н. Павлову
					по А. Н. Павлову	точно		
					$\frac{H_2}{Ar}$			

Нижняя юра*

Черкесская	P-4	1546-1563	1,624	0,232	7	805	540	$\left\{ \begin{array}{l} t = 19,8 \cdot 10^6 \cdot \frac{He}{Ar} \\ Ar_{rad} \approx 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 139 \\ 159 \end{array} \right\}$
	P-4	1260-1236	1,749	0,217	8	925	620	$Ar_{rad} \approx 0$	159

Нижний мел**

Александровская	P-14	1910-1892	0,096	0,106	0,9	104	70	$\left\{ \begin{array}{l} t \approx 38 \cdot 10^6 \cdot \frac{He}{Ar} \\ Ar_{rad} \approx 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 34 \\ 63 \end{array} \right\}$
	P-1	2342-2520	0,117	0,070	1,67	192	129	$Ar_{rad} \approx 0$	63
	P-6	2692-2686	0,071	0,038	4,87	215	144		71

Верхний мел***

Александровская	P-15	1779-1724	0,044	0,071	0,62	71	68	$\left\{ \begin{array}{l} t \approx 47 \cdot 10^6 \cdot \frac{He}{Ar} \\ Ar_{rad} \approx 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 29 \\ 44 \end{array} \right\}$
	P-3	2047-2014	0,037	0,039	0,95	109	73	$Ar_{rad} \approx 0$	44

Площадь

Площадь	Площадь, м	Fe, об. %	Ar, об. %	Ar Fe	Возраст, 10 ⁶ лет		Расчетные формулы, по А. П. Павлову	Возраст, 10 ⁶ лет, по А. П. Павлову
					по А. П. Павлову	по В. П. Сави- ченко		

Наполев ***

Расплавовская	P-14	230—225	0,004	0,004	64	44	$t \approx 55 \cdot 10^6 \frac{He}{Ar}$	32
Надзоринская	P-2	540—522	0,000	0,538	20	13	$Ar_{зад} \approx 0$	9
»	P-2	540—522	$8 \cdot 10^{-5}$	4,8%	20	13	$t \approx 2 \cdot 10^6 \frac{He}{Ar} \times$	11
			$< 10^{-4}$ ****				$\times 10^6 \frac{He}{Ar}$	

* На Черкесской площади впервые обнаружены представители исключительно терригенными осадками, залегающими непосредственно на кристаллическом основании. Поэтому расчетная формула отражает равное участие в образовании тела всех пород Pz (pSm) и песчаников и глини вулканической системы.

** Индикаторные отношения представлены преимущественно глинистыми породами.

*** Выходимые отношения представлены исключительно известняками и другими карбонатными породами.

**** Исходящая часть изогенных отношений представлена аэрированными и мелкокристаллическими песками.

***** Сохранения тела и аргона рассчитаны по фактической парциальной утрате газа и их растворимости при пластовой температуре 46°С для раствора NaCl с концентрацией 1 г-мг, смоделированной.

влияние можно учесть, взяв коэффициент M как среднюю величину между кислыми породами палеозоя и допалеозоя и песчаниками и глинами юрской системы. При таком подходе возраст вод на Черкесской площади определяется как юрский (125—160 млн. лет).

Воды нижнемеловых отложений, по А. Л. Козлову, имеют возраст 104—215 млн. лет, т. е. самые молодые из них захватывают нижнемеловую эпоху, а самые древние — пермский период; по В. П. Савченко — верхнемеловую эпоху — юрский период. На основании гидрогеологических закономерностей В. Н. Корценштейн [1960] делает вывод о проникновении в нижнемеловые отложения инфильтрационных вод из области питания, чему приведенные значения возраста не соответствуют. По нашим расчетам, «средний» возраст вод этих отложений отвечает палеогеновому периоду (для самых молодых вод) и верхнемеловому (для самых древних).

Аналогичный сдвиг в сторону «омолаживания» результатов расчеты по нашим формулам дают и для подземных вод других водоносных комплексов Центрального Предкавказья, что в отличие от результатов по А. Л. Козлову и В. П. Савченко лучше увязывается с гидрогеологическими построениями на основании материалов гидрохимии и гидродинамики [Корценштейн, 1960].

Приведенные в табл. IV-2 формулы для определения возраста подземных вод основаны на тех же принципах, что и формулы В. П. Савченко, А. Л. Козлова. Это обстоятельство позволяет использовать уже существующие многочисленные данные по содержанию гелия и аргона в водах без каких-либо дополнительных полевых и лабораторных работ.

Недавно Э. Г. Герлингом, И. Н. Толстихиным, Ю. А. Шуклюковым и И. Л. Каменским (1969) была показана возможность определения возраста подземных вод по соотношению радиогенного и воздушного аргона:

$$t = M \frac{Ar_{\text{рад}}}{Ar_{\text{возд}}}, \text{ млн. лет,} \quad (\text{IV-12})$$

где

$$M = \frac{2,33 \cdot 10^3 C_{Ar}^t n p_{Ar}}{(100 - n) d K m_{Ar}^t}; \quad (\text{IV-13})$$

C_{Ar}^t — растворимость аргона в 1 см³ воды при фиксированной температуре и давлении 760 мм рт. ст., см³ *; p_{Ar} — парциальное давление аргона в атмосфере; n — пористость пород, %; K — содержание калия в породах, г/г; d — средняя плотность пород, г/см³; m_{Ar}^t — отношение радиогенного аргона, потерянного породой, ко всему образовавшемуся.

* Величину C_{Ar}^t следует определять с учетом не только температуры, но и минерализации воды. *Прим. ред.*

Этими же авторами было получено более строгое выражение для формулы В. П. Савченко:

$$t = \frac{0,093 C_{\text{Ar}}^t \left[\left(\frac{\text{He}}{\text{Ar}_{\text{возд}}} \right)_{\text{изм}} - 0,56 \cdot 10^{-3} \frac{C_{\text{He}}^t}{C_{\text{Ar}}^t} \right]}{\frac{100-n}{P_{\text{Ar}}} d (1,2U + 0,29\text{Th}) m_{\text{He}}}, \text{ млн. лет,} \quad (\text{IV-14})$$

где U , Th — содержание в породах урана и тория, g/g ; m_{He} — коэффициент потерь гелия.

Расчет возраста подземных вод по последним двум формулам дает результаты, значительно превосходящие возраст водовмещающих пород, что авторы объясняют подтоком радиогенных гелия и аргона с глубины, т. е. считают, что принятая ими модель «замкнутого» пласта недостаточно точно отражает реальные условия и требует совершенствования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ПО КОРОТКОЖИВУЩИМ ИЗОТОПАМ

В настоящее время при изотопном методе определения возраста подземных вод чаще всего используются элементы с достаточно малым периодом полураспада, что в значительной мере ограничивает временной диапазон их применения. Кроме того, в большинстве случаев физическая модель, по которой производятся вычисления, является весьма простой: поступление элемента с атмосферными осадками, полная изоляция водоносного пласта в области движения, отсутствие поступлений элемента в области разгрузки. Примеры расчетов по такой модели хорошо известны в литературе, ссылки на которую частично уже приводились в начале этой главы. Поэтому рассмотрим здесь лишь самые последние предложения относительно данного метода и некоторые частные решения, выполненные по схеме, отличающейся от общепринятой модели.

Недавно И. Н. Толстихиным и И. Л. Каменским [1969] была показана возможность определения возраста подземных вод тритий — гелий-3-методом. Авторами рассматривается обычная модель водоносного горизонта и вычисление возраста t рекомендуется проводить по формуле

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{T_k + \text{He}_{\text{рад}}^3 - \text{He}_{\text{атм}}^3}{T_k} \right], \quad (\text{IV-15})$$

где λ — постоянная распада трития, $\lambda = 0,056$; T_k — концентрация трития в воде, вытекающей из водоносного горизонта или отобранной из него путем опробования; $\text{He}_{\text{рад}}^3$ — содержание радиогенного гелия в воде; $\text{He}_{\text{атм}}^3$ — содержание атмосферного гелия, растворившегося в этой же воде до ее изоляции от атмосферы.

По существу, числитель правой части формулы (IV-15) равен концентрации трития в метеорной воде, попавшей в водоносный горизонт, а разность $\text{He}_{\text{рад}}^3 - \text{He}_{\text{атм}}^3$ показывает количество радиоген-

ного изотопа He^3 , образовавшегося в результате β -распада трития за время t . Введение в расчет помимо материнского еще и дочернего изотопа уточняет и упрощает оценку возраста, так как величина концентрации трития в метеорной воде весьма мобильна во времени и трудно поддается объективному учету.

Исходя из растворимости гелия в пресной воде при 10°C и давлении 760 мм рт. ст. , его содержания в воздухе и отношения изотопов $\text{He}^3/\text{He}^4 = 1,2 \cdot 10^{-6}$, авторы формулу (IV-15) приводят к виду, более удобному для расчетов:

$$t = \frac{1}{0,056} \ln \left[\frac{T_k + 4 \cdot 10^{11} \text{He}^{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{He}^3}{\text{He}^4} \right)^{\text{H}_2\text{O}} - 24}{T_k} \right], \quad (\text{IV-16})$$

где T_k — измеренная концентрация трития, тритиевые ед.; $\text{He}^{\text{H}_2\text{O}}$ — содержание гелия в воде; $(\text{He}^3/\text{He}^4)^{\text{H}_2\text{O}}$ — измеренное отношение изотопов гелия, выделенного из воды.

Делая оговорки в отношении возможных потерь и добавок He^3 , И. Н. Толстухин и И. Л. Каменский считают, что тритий — гелий-3-метод может давать достаточно высокую точность при измерении возраста «молодых» вод.

Изотопный метод определения возраста подземных вод может быть применен и в иных условиях. В общепринятой модели весь расчет базируется только на метеогенных изотопах, однако существует еще ряд изотопов, образующихся в литосфере. При отсутствии водообмена или медленном движении подземных вод между некоторыми материнскими и дочерними элементами в системе вода — порода может сохраняться радиоактивное равновесие или условия, близкие к нему. Если воды покидают такой пласт, то равновесие нарушается в сторону быстрого уменьшения концентраций того изотопа, период полураспада которого меньше. Это обстоятельство позволяет оценить время, прошедшее с того момента, когда рассматриваемая вода оказалась за пределами материнского пласта.

Исходя из изложенных принципов, Н. А. Огильви [1951] вычислил время подъема струй кисловодского нарзана от горизонта палеозойских пород до зоны смешения с пресными водами верхних горизонтов. Расчет производился следующим образом.

1. Строились зависимости $\text{Ra}^{226} = \varphi(\text{Cl})$, $\text{ThX} = f(\text{Cl})$.

2. В силу смешанного происхождения нарзана и химической устойчивости хлор-иона в том и другом случае зависимости получились прямыми. Однако первая прямая проходила через начало координат, а вторая пересекала ось концентраций хлор-иона в точке 80 мг/л Cl .

3. Образование дефицита ThX (Ra^{224}) может быть объяснено только радиоактивным распадом, так как при допущении каких-либо сорбционных или других химических и физических потерь наблюдался бы и дефицит Ra^{226} (как изотопа), но первая прямая исходила бы из начала координат.

4. Пересекая ось ординат в пределах отрицательной части шкалы, прямая $\text{ThX} = f(\text{Cl})$ фиксирует на ней величину тех потерь, которые

возникли в результате распада за время движения минеральной воды от пород палеозоя (где предполагаются равновесные условия).

5. Принимая максимальное количество ThX , обнаруженное в нарзане, полученном из наиболее глубоких скважин, за истинное его содержание в палеозойских породах, Н. А. Огильви вычислил время распада, равное (в соответствии с принятой моделью) времени подъема струй минеральных вод от палеозойского фундамента (30 ч). Если считать, что смешение приводит к образованию новой воды, то полученное время соответствует ее возрасту.

А. Н. Павловым [1964] на основании тех же принципов был выполнен подсчет возраста мацестинских минеральных вод по MsThI . Анализ гидрохимических материалов по Хосты-Мацестинскому месторождению сероводородных вод позволил выявить следующие закономерности (рис. IV-2).

1. Концентрации ионов $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , HCO_3^- , определяющих гидрохимический тип мацестинской воды, с глубиной изменяются одинаково: до 300 м наблюдается постепенное разбавление, а в интервале 300—900 м концентрации резко увеличиваются. Далее с глубиной гидрохимический режим остается более или менее постоянным.

2. Поведение брома аналогично поведению главных ионов.

3. Сульфатный ион дает своеобразную кривую, показывающую довольно однородные концентрации в интервале 600—1500 м и некоторое повышение их на глубинах 1600—1800 м. Глубже 1800 м концентрация сульфат-иона резко уменьшается и стремится к нулю.

4. Кривая сероводорода ведет себя противоположно кривой сульфат-иона.

5. Ход температурной кривой по характеру напоминает ход кривой сероводорода.

6. Ход кривой концентрации радия по общему характеру представляет собой нечто среднее между кривыми сероводорода, температуры и главных ионов.

Концентрации радия в сероводородных водах Мацесты достигают высоких значений, аномальных для вод карбонатной толщи, даже если они относятся к водам хлор-натриевого типа. Судя по кривым сероводорода, сульфат-иона и температуры, можно предполагать наличие притока посторонних вод. С этим притоком могут быть увязаны и повышенные концентрации радия.

Для района Хосты можно составить графики зависимости химического состава вод от глубины только для интервала 1650—2200 м по скв. Т-1 (рис. IV-2, б). Эти графики показывают следующее.

1. Резкое увеличение содержания хлора, кальция и гидрокарбонат-иона на глубинах 1650—1800 м.

2. Более слабое увеличение суммы щелочных ионов.

3. Практически неизменными на всем интервале глубин остаются концентрации магния и свободной углекислоты.

4. Резко уменьшается с глубиной концентрация сульфат-иона.

5. Ход кривых концентрации радия, мезотория I, брома, йода, сероводорода и температуры характеризуется местными аномалиями.

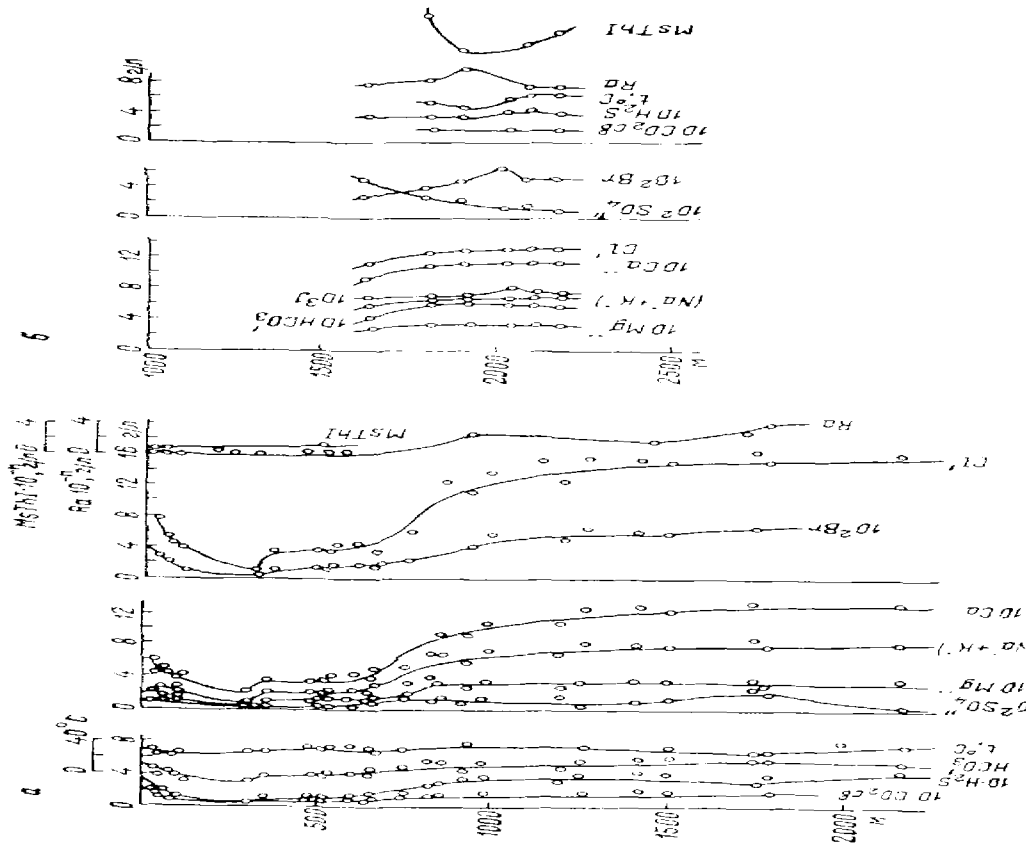


Рис. IV-2. Изменение химического состава вод с глубиной в районе Мангеста (а) и Хоста (б).

На глубинах 1830—2120 м отмечается довольно резкое увеличение содержания радия, максимальное значение которого соответствует глубине 1930 м. На том же интервале резко уменьшается содержание мезотория I, причем минимальное его значение совпадает с глубиной 1930 м, т. е. противостоит максимуму радия. На глубинах 1830—2120 м резко возрастают концентрации йода и брома. Максимальное их содержание соответствует глубине 2055 м. Для этого же интервала наблюдается резкое уменьшение температуры, минимальное значение которой отмечается на глубине 1930 м. Наконец, в интервале 1930—2200 м наблюдается некоторое возрастание концентрации сероводорода.

Концентрация радия в сероводородных водах Хосты находится в прямой связи с содержанием хлора, кальция, суммой щелочных металлов, сероводорода, гидрокарбонат-иона и в обратной связи с температурой и концентрацией мезотория I и сульфат-иона.

Абсолютные значения концентраций радия очень велики и могут считаться аномальными для вод карбонатной толщи, даже для вод хлор-натриевого типа.

В районе Хосты несомненно наличие струй, проявляющихся в скв. Т-1 в интервале глубин 1830—2120 м. Эти струи на указанных глубинах обогащают сероводородные воды ионами хлора, кальция, щелочными металлами, бромом, йодом, радием; они же охлаждают минеральные воды и вызывают разбавление мезотория. С их проявлением связано резкое падение концентраций сульфат-иона. По-видимому, можно говорить о внедрении в хостинские минеральные воды еще полностью не разрушенных вод нефтяного типа с высокой концентрацией радия и более высокой минерализацией.

Появление вод нефтяного типа весьма просто объясняет поведение сульфатов, гидрокарбонатов и сероводорода. Только низкая температура при повышенной минерализации и низкие содержания мезотория I при высоких концентрациях радия, казалось бы, противоречат существованию струй вод именно нефтяного типа. Однако эти явления объясняют одно другое. Известно, что при равновесии отношения радия к урану и мезотория I к торию составляют: $Ra/U = 3.36 \cdot 10^{-7}$; $MsThI/Th = 4,74 \cdot 10^{-10}$.

Закастованные известняки мела и верхней юры, к которым приурочены сероводородные минеральные воды, не могут быть материнскими в отношении радия. По причине их промытости равновесия радий — уран, мезоторий I — торий тоже должны быть нарушены. Радиоактивное равновесие может быть сохранено в среднеюрских терригенных толщах, залегающих на глубинах более 3000 м. Для условий равновесия в глинах известно отношение $Th/U = 3,0$. Тогда

$$\frac{Th}{U} = \frac{MsThI \cdot 3,36 \cdot 10^{-7}}{Ra \cdot 4,74 \cdot 10^{-10}} = 3,0; \quad \frac{MsThI}{Ra} = 4,23 \cdot 10^{-3}.$$

Принимая содержания радия в сероводородных водах Хосты и Мацесты за равновесные, можно вычислить те количества мезотория I, которые должны соответствовать равновесным количествам радия в терригенной толще:

	Глубина, м	Соотношение между расчет- ным и фактическим содержанием MsThI
Мацеста		
скв. Т-2	457—500	1,06
скв. 6	61,7	1,23
скв. 5	50	1,92
Хоста, скв. Т-1	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left\{ \begin{array}{l} 1827 \\ 1930 \\ 2120 \\ 2226 \end{array} \right.$ </div>	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left\{ \begin{array}{l} 13,5 \\ 38,0 \\ 17,1 \\ 13,3 \end{array} \right.$ </div>

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Фактические содержания мезотория I в водах Мацесты одного порядка с равновесными и весьма близки к ним.

2. Фактические содержания мезотория I в водах Хосты на порядок ниже равновесных. Существующий дефицит мезотория I в Хосте можно объяснить только радиоактивным распадом. Предположения о сорбционных потерях будут неверны, так как мезоторий I является изотопом радия, т. е. обладает теми же свойствами, что и радий. Тогда по уравнению распада следует записать $N/N_0 = 0,1$; $e^{-\lambda t} = 0,1$. Этому соответствует отношение $t/T = 3,2$. Период полураспада мезотория I составляет $T = 6,7$ года. Следовательно, время распада дефицитного количества мезотория I составит $t = 21 \div 22$ года.

Таким образом, можно утверждать, что за 20—25 лет высокоминерализованные, богатые радием, с равновесным радио количеством мезотория I воды нефтяного типа продвигаются из среднеюрских терригенных толщ, богатых органическим веществом и нефтепродуктами, в более молодые верхние горизонты; по пути они охлаждаются, теряют мезоторий I в результате распада, после чего попадают в горизонты сероводородных вод района Хосты.

Такая версия весьма правдоподобна, так как наличие в меловых карбонатных толщах эпигенетичных битумов и еще не окисленных нефтей в настоящее время доказано. В палеоген-неогеновых отложениях на территории Сочи известны многочисленные выходы горючих газов, а минеральные воды содержат растворенный метан. Наличие притоков газообразных и жидких нефтепродуктов из глубин этого района свидетельствует об одновременном притоке вод, связанных с этими продуктами.

Выдвинутая версия позволяет взглянуть на генезис минеральных сероводородных вод Хосто-Мацестинского месторождения с точки зрения смешения вод двух типов. Морские воды, богатые сульфат-ионом, по тектоническим разломам (ступенчатые сбросы материкового склона) проникают на некоторую глубину, где встречаются с поднимающимися вверх древними водами нефтяного типа из терригенных толщ средней юры. В процессе смешения и сопутствующих реакций образуются минеральные воды, богатые радием и сероводородом. Такой генезис вероятен не только для вод Хосты, но и для

вод Мацесты. Об этом говорят следующие факты: 1) аномально высокие для карбонатной толщи концентрации радия в водах Мацесты; 2) сходный для вод района Хосты и для вод Мацесты ход кривых содержания сероводорода, сульфат-иона и радия.

К отличиям притоков вод нефтяного типа на Мацесте от хостинских следует отнести, вероятно, тот факт, что на Мацесте эти воды не охлаждаются, продвигаясь прямо в район месторождения, и поэтому они несут близкие к равновесным концентрации мезотория I. Расчет по скв. Т-2, 6 и 5 на Мацесте дает соответственно возраст около 0,5, 2 и 6 лет. Интересно отметить, что многолетние опытные и экспериментальные работы на Мацестинском месторождении привели В. М. Куканова [1968, стр. 150—153] к выводу о современном возрасте сероводородных минеральных вод. В. М. Куканов убедительно показал, что метаморфизация солевого и газового состава внедряющихся морских вод в условиях взаимодействия с известняками протекает с большой скоростью и может заканчиваться в несколько лет. Такая однозначность результатов, полученных с помощью $MsThI$ и детального гидрогеологического анализа многолетних материалов по месторождению, показывает, что при правильном выборе расчетной модели изотопные методы позволяют решать довольно широкий круг задач, связанных с оценкой возраста подземных вод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ВОДООБМЕНА ПО ДАННЫМ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

В настоящее время в гидрогеологии под водообменом понимают процесс замены вод, находящихся в водоносном горизонте, водами, поступающими в этот горизонт при питании. Для характеристики этого процесса Г. Н. Каменским было предложено понятие интенсивности водообмена, которое имело смысл коэффициента и выражалось как отношение годового расхода к общим ресурсам подземных вод [Овчинников, Горбушина, 1965].

Рассмотрим грунтовый водоносный горизонт. По вертикальному разрезу воды в нем всегда разновозрастны, при этом наиболее молодые, как правило, занимают самые верхние его слои. Если воды, питающие водоносный горизонт, по своему химическому составу и минерализации заметно отличаются от вод самого потока, то о характере их распределения в последнем можно судить по результатам химического опробования. При определенных допущениях данные такого опробования позволяют рассчитать время полного водообмена. Эти допущения, как и сама модель питания, движения и разгрузки грунтовых вод, соответствуют схеме, которая подробно рассматривается в гл. VI.

Если в течение года гидрохимические поинтервальные опробования в совершенной скважине, вскрывающей грунтовый поток, провести таким образом, чтобы они совпадали по времени с периодами низкого и высокого стояния уровней, то задача по определению времени водообмена в грунтовом водоносном горизонте может быть решена следующим образом.

1. На каждое опробование строится кривая зависимости концентрации хлор-иона¹ от глубины. Глубина отсчитывается от поверхности грунтового потока.

2. По полученным кривым рассчитываются средневзвешенные по глубине концентрации хлор-иона на каждый момент опробования. Первая средневзвешенная концентрация характеризует период высокого стояния уровней, с которого могут быть начаты циклы опробования, и обозначается C_1 . Вторая средневзвешенная концентрация характеризует меженный период — C_2 , третья — снова период высокого стояния уровней — C_3 , четвертая — новую межень — C_4 , пятая — последний период стояния уровней, по времени совпадающий с первым — C_5 .

Как показано ниже (см. гл. VI), больше двух максимумов и двух минимумов для годового цикла не характерно (в случае одного годового максимума и одного годового минимума рассчитываются только три средневзвешенные концентрации хлор-иона). Таким образом, получаем пять уравнений:

$$C_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_{1i} C_{1i}}{H_1}; \quad (\text{IV-17})$$

$$C_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_{2i} C_{2i}}{H_2}; \quad (\text{IV-18})$$

$$C_3 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_{3i} C_{3i}}{H_3}; \quad (\text{IV-19})$$

$$C_4 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_{4i} C_{4i}}{H_4}; \quad (\text{IV-20})$$

$$C_5 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_{5i} C_{5i}}{H_5}, \quad (\text{IV-21})$$

где ΔH_i — элементарный интервал глубины; C_i — средняя концентрация хлор-иона в пределах данного элементарного интервала; H — мощность грунтового потока на период опробования.

3. Исходя из автономности периодов подъема и периодов спада уровней, с помощью правила смещения можно рассчитать долю вод, уходящих при испарении (V_{1-2} , V_{3-4}), и вод инфильтрационных

¹ Хлор-ион выбирается потому, что он наиболее гидрофилен, т. е. практически не образует трудно растворимых минералов, не адсорбируется коллоидными системами (за исключением красноземных почв) и не накапливается биогенным путем (см. гл. I).

(V_{2-3} , V_{4-5}) от объема потока в пределах данной скважины. Принимая за концентрацию хлор-иона в инфильтрационных водах его концентрацию на поверхности грунтового потока в периоды высокого стояния уровней (C_3^0 , C_5^0) и считая, что испаряющаяся вода (пар) хлор-ионов не содержит в заметных количествах ($C_2^0 \approx 0$, $C_4^0 \approx 0$), получим

$$V_{1-2} = \frac{C_1 - C_2}{C_2}; \quad (IV-22)$$

$$V_{2-3} = \frac{C_2 - C_3}{C_2 - C_3^0}; \quad (IV-23)$$

$$V_{3-4} = \frac{C_3 - C_4}{C_4}; \quad (IV-24)$$

$$V_{4-5} = \frac{C_4 - C_5}{C_4 - C_5^0}. \quad (IV-25)$$

Очевидно, что величины V_{2-3} , V_{4-5} , как правило, будут положительными, а величины V_{1-2} , V_{3-4} отрицательными. В тех же редких случаях, когда минерализация грунтовых вод в период спада уровней уменьшается, задача предлагаемым способом, по-видимому, не решается.

4. Произведя алгебраическое сложение полученных величин, найдем долю годового инфильтрационного питания грунтового потока от его максимального объема V_n , т. е. от общих головных его ресурсов:

$$V_n = V_{1-2} + V_{2-3} + V_{3-4} + V_{4-5}. \quad (IV-26)$$

Эта доля будет представлять собой интенсивность водообмена в понятии Г. Н. Каменского. Очевидно, что величина, обратная ей, характеризует время полного водообмена в годах

$$T = \frac{1}{V_n}. \quad (IV-27)$$

Если год исследований близок по своим климатическим характеристикам к среднемноголетнему, то рассчитанное время полного водообмена является достаточно объективным. В иных случаях следует вводить соответствующие поправки. Проще всего это делать через коэффициент, представляющий собой отношение среднемноголетних осадков к осадкам, выпавшим в год исследования.

В качестве примера подобного расчета можно привести определение времени полного водообмена по двум колодцам, вскрывающим грунтовый поток в пределах Адлерской низменности, расположенной на Черноморском побережье Кавказа. Подробное описание морфологических, климатических, геологических и гидрогеологических условий этой низменности дается в гл. VI.

Режимные гидрохимические наблюдения за грунтовыми водами Адлерской низменности проводились в виде трех опробований: двух весенних (март 1961 г. и март — май 1962 г.) и одного летнего (август — сентябрь 1961 г.).

К сожалению, опробование не носило поинтервального характера, а охватывало только приповерхностные слои грунтового потока (табл. IV-4). Однако о характере распределения концентраций хлор-иона с глубиной можно судить даже по одним этим данным,

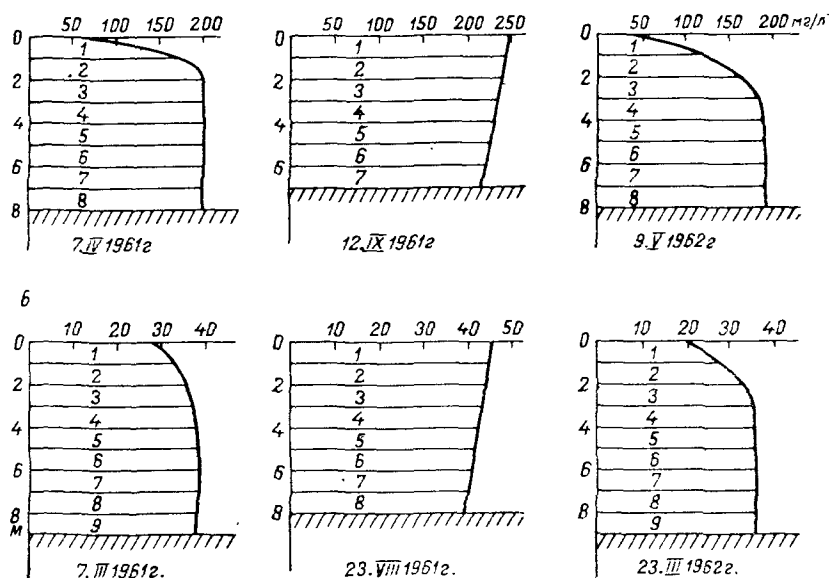


Рис. IV-3. Распределение концентраций хлор-иона по разрезу грунтового потока (Адлерская низменность) в характерные периоды года (а — колодец 66, б — колодец 36).

ТАБЛИЦА IV-4

Изменения химического состава в приповерхностных слоях грунтовых вод Адлерской низменности

Номер колодца	Дата опробования	Глубина от поверхности земли, м	Концентрация ионов, мг/л						Общая минерализация, мг/л
			Na ⁺ + K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	HCO ₃ ⁻	
66	7.IV 1961 г.	2,44	96	3	53	60	14	304	530
	12.IX 1961 г.	3,08	263	77	76	249	7	1145	1817
	9.V 1962 г.	—	30	4	83	29	16	281	443
36	7.III 1961 г.	0,96	15	9	82	28	26	250	410
	23.VIII 1961 г.	2,23	23	15	135	46	39	421	679
	23.III 1962 г.	—	10	8	70	18	15	232	353

если воспользоваться формулой, предложенной В. М. Легостаевым [1951], и графиками зависимости колебаний общей минерализации грунтовых вод от глубины отбора проб воды, которые приводятся в работе А. А. Коноплянцев, В. С. Ковалевского и С. М. Семенова [1963].

Для удобства расчетов при построении графиков глубины от поверхности грунтовых вод округлялись до целых чисел. Вычисление времени полного водообмена по участку колодца 66 проводилось следующим образом.

На 7.IV 1961 г. средневзвешенная по глубине колодца концентрация хлор-иона (рис. IV-3, а)

$$C_1 = \frac{125 \cdot 1 + 190 \cdot 1 + 200 \cdot 6}{8} = 190 \text{ мг/л};$$

на 12.IX 1961 г.

$$C_2 = \frac{240 \cdot 1 + 238 \cdot 1 + 235 \cdot 1 + 230 \cdot 1 + 228 \cdot 1 + 225 \cdot 1 + 220 \cdot 1}{7} = 230 \text{ мг/л};$$

на 9.V 1962 г.

$$C_3 = \frac{80 \cdot 1 + 150 \cdot 1 + 185 \cdot 1 + 190 \cdot 5}{8} = 170 \text{ мг/л}.$$

Тогда величина V_{1-2} составила минус 0,17, а величина V_{2-3} плюс 0,35. В результате интенсивность водообмена оказалась равной 0,18, время же полного водообмена — около 5 лет.

Аналогичные вычисления по данным колодца 36 (рис. IV-3, б) определили время полного водообмена в 4,5 года.

Несмотря на приближенный характер расчетов, их результаты хорошо согласуются с временем водообмена, полученным для этих же колодцев по максимальным мощностям грунтового потока H , величине водоотдачи μ и инфильтрации U [Павлов, 1967].

Колодец 66

$$T = \frac{H\mu}{U} = \frac{8000 \cdot 0,35}{590} \approx 4,6 \text{ года};$$

колодец 36

$$T = \frac{9000 \cdot 0,35}{760} \approx 4,2 \text{ года}.$$

Предложенный метод оценки времени полного водообмена грунтового потока не претендует на универсальность, однако может, по-видимому, использоваться достаточно широко.

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

В зоне активного водообмена основными процессами взаимодействия пород и подземных вод можно считать растворение и выщелачивание. Характер и скорость этих процессов зависят от минералогического состава пород, состава находящихся в них водорастворимых солей, их количества и распределения, фильтрационной способности породы, условий фильтрации и ряда других причин. Н. Н. Веригиным [1957] были даны математические выражения этой зависимости, а А. Е. Орадовская [1957] подтвердила их экспериментально.

Применительно к растворению солей при фильтрации воды в горных породах Н. Н. Веригин основной закон растворения описывает следующим уравнением:

$$\delta \frac{\partial \xi}{\partial t} = -K (C_m - C_n) \omega, \quad (V-1)$$

где δ — плотность солей, г/см³; ξ — удельный объем солей, содержащихся в породе в момент времени t , доли единицы объема засоленной породы; K — коэффициент скорости растворения, см/сек; ω — удельная поверхность водорастворимых солей см⁻¹; C_m — концентрация предельного насыщения воды солями данного состава, г/см³; C_n — концентрация солей в жидкости в момент времени t , г/см³.

Величины ξ и C_n зависят от времени t и координат x, y, z . Удельная поверхность водорастворимых солей ω не зависит от C_n , но зависит от величины ξ и, следовательно, также от времени и координат. При этом величина ω определяется характером засоления породы. Из уравнений молекулярной и конвективной диффузии известно, что $K = \varphi(v, d, D, \nu)$, где v — скорость фильтрации, см/сек; d — характерный линейный размер растворяемого тела, см; D — коэффициент диффузии, см²/сек; ν — кинематическая вязкость воды, см²/сек.

Рассмотрев характер засоления пород и его влияние на эффективную поверхность растворения солей ω , а также проанализировав критериальные уравнения кинетики растворения и зависимость коэффициента K от скорости фильтрации и физических параметров, Н. Н. Веригин основной закон растворения переписывает в виде уравнения

$$\delta \frac{\partial \xi}{\partial t} = -\gamma (C_m - C_n) \xi^n, \quad (V-2)$$

где для пленочного типа засоления пород

$$n = 0, \quad \gamma = \beta_s \sqrt{v} + \rho_s, \quad (V-3)$$

а для дисперсного типа засоления пород

$$n = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \beta_v \sqrt{v} + \rho_v \zeta^{-\frac{1}{6}}. \quad (\text{V-4})$$

Параметры β_s , β_v и ρ_s , ρ_v зависят только от физико-механических свойств породы, воды и солей (d , m_0 , v , D , ζ_0)¹. При расчете растворения солей величины β и ρ Н. Н. Веригин предполагает определять опытным путем. В случае достаточно больших скоростей фильтрации Н. Н. Веригин принимает

$$\gamma = \beta_s \sqrt{v}; \quad (\text{V-3}')$$

$$\gamma = \beta_v \sqrt{v}. \quad (\text{V-4}')$$

Далее, проанализировав уравнения движения и сохранения массы водорастворимых солей, Н. Н. Веригин дает уравнение постоянства массы солей в виде

$$v \frac{\partial C_n}{\partial x} + \delta \frac{\partial \zeta}{\partial t} = 0. \quad (\text{V-5})$$

С помощью уравнения (V-5) дается решение уравнения (V-2) для пленочного и дисперсного типа засоления пород при следующих допущениях и граничных условиях:

1) фильтрация воды в засоленной породе является установившейся и равномерной ($v = \text{const}$);

2) задача одномерна ($v_z = v_y = 0$; $v_x = v$);

3) засоленная порода представляет собой полуограниченное пористое тело, которое в начальный момент времени $t = 0$ имеет засоленность $\zeta_0 = \text{const}$;

4) при $t = 0$ через внешнюю границу породы начинается поступление воды, имеющей постоянную концентрацию C_0 и постоянную скорость: при $x = 0$ $C(0, t) = C_0 = \text{const}$;

5) на выходе из породы ($x = \infty$) $C(\infty, t) = C_m = \text{const}$.

Интегрирование уравнения (V-2) после подстановки в него величины $\delta \frac{\partial \zeta}{\partial t}$ из уравнения (V-5) дает следующие выражения, описывающие изменение концентрации какой-либо соли в воде при движении ее через засоленный массив породы с постоянной скоростью v :

для пленочного типа засоления пород

$$C_1 = C_m - (C_m - C_0) e^{-\frac{\gamma}{v} x}; \quad (\text{V-6})$$

для дисперсного типа засоления пород

$$C_2 = C_m - (C_m - C_0) \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\gamma \sqrt{\zeta_0} x}{2v}}, \quad (\text{V-6}')$$

¹ Размерность β_s и β_v — $(\text{см} \cdot \text{сек})^{-\frac{1}{2}}$; ρ_s и ρ_v — см^{-1} ; m_0 — постоянная пористость.

где γ — коэффициент растворения, сек^{-1} ; ξ_0 — начальный удельный объем солей, содержащихся в породе в момент времени $t = 0$, доли ед.

Таким образом, при наличии соответствующих данных процесс растворения и выщелачивания пород подземными водами может быть охарактеризован количественно.

ГРАВИТАЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

В последнее время появились основания говорить о выносе солей из глинистых пород при их дегидратации под действием геостатического давления. Эта своеобразная форма перехода растворимых компонентов из породы в воду получила название геостатического, или гравитационного, выщелачивания [Котова, Павлов, 1968]. Работами П. А. Крюкова [1959, 1960], В. Д. Ломтадзе [1959] и других было установлено, что при отжатии поровых вод из образцов глинистых пород минерализация отдельных порций воды, полученных при различных нагрузках, неодинакова. Более минерализованными всегда являются первые порции, отжимаемые при меньших нагрузках, а менее минерализованными — последние, отжимаемые при больших нагрузках.

ТАБЛИЦА V-1

Примеры вертикальной гидрохимической зональности водоупоров по результатам изучения поровых вод в глинах

Геологический возраст	Глубина отбора образца, м	Минерализация поровых вод, г/л	Давление, при ко- тором отжаты поро- вые воды, кг/см ²
Днепровско-Донецкий артезианский бассейн			
J	735—745	40,1	От 100 до 1000 [Бабинец, 1960]
J	815—825	36,9	
J	850—870	30,7	
T	1140—1150	30,7	
Каспийское море, Алятская структура			
Продуктивная толща плиоцена N ₂	731—738	126	250—1000 [Пушкина, 1964]
	745—752	78	
	Водоносный пропласток		
	780—787	132	
	836—843	108	
	857—864	22	
	Водоносный пропласток		
	871—878	119	
	908—915	22	
	Водоносный пропласток		
	952—969	68	
	1115—1122	63	
	1130—1132	58	

Установление этой закономерности оказало существенное влияние на развитие представлений о формировании химического состава подземных вод и, в частности, вод зоны катагенеза, а также на вопрос о вертикальной гидрохимической зональности [Гуревич, Зайцев, Толстихин, 1958]. Формирование химического состава подземных вод тесно связано с процессом литификации осадков, изменяющихся от ила до горной породы. При этом происходит непрерывное отжимание воды — вначале свободной, а затем связанной. Такая миграция обуславливает тесную генетическую связь гравитационных пластовых вод с водами водоупоров [Карцев, Вагин, 1966].

С позиций закономерности изменения минерализации поровых вод при отжиме можно полагать, что наряду с прямой вертикальной гидрохимической зональностью водоносных горизонтов должна существовать обратная ей вертикальная гидрохимическая зональность водоупоров. Можно привести ряд примеров, показывающих такую зональность водоупоров (табл. V-1, V-2).

Из приведенных данных видно, что с глубиной минерализация поровых вод глинистых пород закономерно уменьшается.¹ Это уменьшение носит прерывистый характер, что, по-видимому, связано с чередованием в разрезе водоносных и водоупорных горизонтов, а также неоднородностью литологического состава самих водоупоров. Такой же прерывистостью отличается и соответствующая вертикальная гидрохимическая зональность пластовых вод.

К сожалению, в настоящее время встречаются лишь единичные работы по изучению поровых вод на непрерывных и достаточно больших разрезах. Поэтому нельзя привести значительного количества примеров, указывающих на вертикальную гидрохимическую зональность водоупоров. Но даже имеющийся материал позволяет говорить о существовании двух типов вертикальной гидрохимической зональности: 1) для пластовых вод, 2) для водоупоров.

В последние годы закономерность изменения минерализации поровых вод в процессе отжима стала изучаться с количественной стороны. В 1965 г. была проведена серия опытов с искусственно приготовленными образцами глин [Котова, 1965]. Исходя из заранее выбранной начальной влажности и минерализации, готовились пасты, из которых затем отжимался поровый раствор. Нагрузки прикладывались ступенями. Первая ступень 0,5, последняя — 3000 кг/см². Определялась минерализация отдельных порций отжатой воды, а затем рассчитывался общий солевой баланс. В качестве примера приводятся 2 эксперимента (табл. V-3).

Данные табл. V-3 позволяют рассмотреть зависимость изменения общего количества солей в поровых водах от приложенной нагрузки. Эти изменения рационально проанализировать в относительных величинах — в процентах от исходных минерализации и количества солей (табл. V-4, рис. V-1).

¹ В данном случае интерес представляют не абсолютные значения минерализации поровых вод, а характер ее изменения с глубиной. Поэтому наряду с данными по поровым водам можно использовать результаты водных вытяжек.

ТАБЛИЦА V-2

Примеры вертикальной гидрохимической зональности водоупоров по результатам водных вытяжек из образцов керна, Северо-Западное Предкавказье

Площадь	Номер сква- жины	Геологичес- кий покров	Глубина взят- ия керна, м	Порода	Минерализа- ция, г/л	Характеристика водо- носных горизонтов	
						Интер- вал обрабо- тки, м	Мини- мум, г/л
Новодмитровская	435	Pg ₃ -N ₁	1558-1563	Глина песчанистая	2,07	1180-2028	7-12
	110	—	2374-2378	Аргиллит	1,53	—	—
	110	Pg ₃ -N ₁	2840-2844	»	1,63	2022-2612	6-11
	435	Pg ₂	2843-2850	Глина песчанистая	0,98	2376-2700	14-18
	375	Pg ₂	3119-3120	Алеврит	0,96	2437-2958	17-20
	300	—	3490-3500	»	0,94	—	—
Восточно-Северская	76	N ₁ ³	1243-1250	Аргиллит	3,52	1354-1414	13
	76	Pg ₃ -N ₁	2251-2261	»	1,26	2302-2614	7-11
						2496-2528	9
	76	Pg ₂	2851-2866	»	1,32	2560-2957	16-17
						12700-2908	17-20
Афипская	3	—	1530-1535	Аргиллит	2,26	—	—
	3	N ₁ ³	1913-1918	»	2,04	2235-2247	37
	5	N ₁ ³	2922-2930	»	0,93	2384-2413	45
	5	—	3183-3195	»	1,43	—	—
Зыба - Глубокий Яр	130	—	1035-1037	Глинистый сланец	1,03	—	—
	130	Pg ₂	1150-1152	Глина	0,86	1152-1254	15
	720	Pg ₂	1305-1315	Аргиллит	0,88	1031-1896	8-18
	720	Pg ₁ ²	1550	»	1,00	1201-1616	12-14
	625	Pg ₁ ²	2847	Глина	0,72	2037-2309	19
	625	—	2906-2970	»	0,90	—	—

ТАБЛИЦА V-3

Основные результаты экспериментальных работ по отжиму поровых вод

Навеска влажной породы, г	Влажность, %	Номер фракции	Удельная нагрузка, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	Количество раствора, мл			Содержание Ca^{++} в растворе. <i>мг-экв</i>					
				исходное	отжатое	оставшееся	в исходном объеме раствора	в 1 л	в отжатом объеме раствора	в 1 л	в оставшемся объеме раствора	в 1 л

Насыщение 0,1 н. раствором

166,0	28,9	1	10	37	4,6	32,4	7,4	200	1,03	225	6,37	197
		2	30		4,6	27,8			1,01	222	5,36	193
		3	60		4,8	23,0			1,03	218	4,33	188
		4	150		4,6	18,4			0,99	212	3,34	183
		5	400		4,5	13,9			0,87	194	2,47	178
		6	1000		4,3	9,6			0,78	180	1,69	176

Насыщение 0,01 н. раствором

162,5	20,5	1	10	27,7	2,8	24,9	0,554	20	0,066	23,5	0,488	19,6
		2	30		3,0	21,9			0,069	22,8	0,419	19,1
		3	60		3,0	18,9			0,067	22,1	0,352	18,6
		4	150		3,0	15,9			0,058	21,3	0,294	18,5
		5	400		2,7	13,2			0,055	20,1	0,239	18,1
		6	1000		2,5	10,7			0,048	19,0	0,191	17,9
		7	3000		2,0	8,7			0,036	18,0	0,155	17,8

ТАБЛИЦА V-4

Вынос солей из глины при экспериментальном отжиме поровых вод, % от исходного

Удельная нагрузка p , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	I эксперимент				II эксперимент			
	Минерализация раствора		Количество оставшихся солей	Оставшаяся влажность	Минерализация раствора		Количество оставшихся солей	Оставшаяся влажность
	отжато	оставшегося			отжато	оставшегося		
10	113	99	86	88	117	98	88	90
30	112	97	73	75	114	96	76	79
60	109	94	59	62	111	93	64	68
150	106	92	45	50	106	92	53	57
400	97	89	33	38	100	91	43	48
1000	90	88	23	26	95	90	35	39

При увеличении нагрузки общее количество солей в глинах интенсивно и закономерно уменьшается. Это уменьшение можно рассматривать как особый вид выноса солей, который назван гравитационным. Гравитационный вынос солей имеет свои особенности, связанные с дегидратацией глин. Отжимающаяся по мере уплотнения вода выносит растворенные соли.

Связь гравитационного выноса солей с процессом дегидратации показана на рис. V-2 и выражается прямой линией

$$C = W - 4, \quad (V-7)$$

где C — количество оставшихся солей, % от исходного; W — оставшаяся влажность, % от начальной.

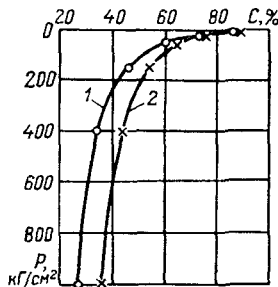


Рис. V-1. Кривая выноса солей по двум экспериментам.

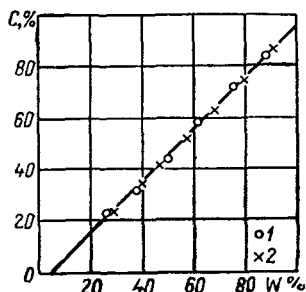


Рис. V-2. Связь гравитационного выноса солей с процессом дегидратации.

1, 2 — первый и второй эксперименты.

Важным обстоятельством здесь, по-видимому, является общность описанной закономерности для глинистых пород с разной минерализацией поровых вод.

Полученные на рис. V-1 кривые, по существу, позволяют описать общий теоретический вид второго типа вертикальной гидрохимической зональности, в основе которой лежит процесс гравитационного выноса солей водоупорных горизонтов.

Идея гравитационного выноса солей из глинистых водоупоров под действием геостатических и тектонических нагрузок хорошо согласуется с современными представлениями о динамике подземных вод артезианских бассейнов [Зайцев, 1967; Карцев, Вагин, 1966; Колодий, 1966; Мухин, 1965]. По этим представлениям при смене тектонических циклов гидрогеологическая роль водоупоров инверсионно меняется: то они отдают воду, то поглощают, затем вновь отдают и вновь поглощают.¹ При этом каждый раз, исходя из кривых выноса солей (рис. V-1) и зависимости (V-7), они отдают воду более минерализованную, чем получают. Следовательно, можно говорить о постоянном в масштабах геологического времени выносе солей из водоупоров. Этот вынос имеет характер прерывистых

¹ Обратимость этих процессов на всех стадиях уплотнения и литификации отложений не очевидна. Затронутый вопрос требует специального изучения. *Прим. ред.*

циклов: за каждым периодом выноса следует относительное засоление, которое сменяется новым выносом. Возможно, что эти гидрохимические циклы совпадают во времени с палеогидрогеологическими циклами [Карцев, Вагин, 1962].

Гравитационный вынос солей является, по-видимому, одним из главных процессов, принимающих участие в формировании химического состава подземных вод зоны катагенеза, но далеко не единственным. Здесь можно говорить о целом ряде осложняющих факторов и явлений: неоднородности литологического состава слагающих водоупоры пород, различной палеогидрогеологической истории развития отдельных комплексов пород, отличиях в физико-химических и температурных условиях, различных интенсивности и характере

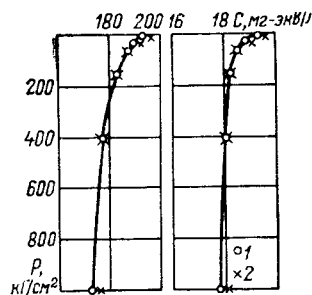


Рис. V-3. Изменение минерализации поровых вод, оставшихся в породе после приложенной нагрузки. 1 — теоретическая кривая; 2 — фактические данные.

скважин, выражается в величинах концентраций (мг-экв/л, г/л, г/кг и т. д.) веществ, растворенных в поровой воде.

С целью более удобного использования закономерностей гравитационного выноса солей при решении некоторых практических задач по данным табл. V-3 построены кривые изменения минерализации поровых вод, оставшихся в породе после приложения данной ступени нагрузки (рис. V-3). Полученные кривые имеют вид

$$C = C_0 \left(1 - e^{-\frac{\lambda}{p^n}} \right), \quad (V-8)$$

где C — минерализация поровых вод (мг-экв/л, г/л и т. д.), оставшихся в породе при нагрузке $p \neq 0$; C_0 — начальная минерализация поровых вод (мг-экв/л, г/л и т. д.) при отсутствии отжимающей нагрузки, $p = 0$; λ , n — постоянные, учитывающие физико-химические, геологические, структурные и другие условия приложения нагрузок (по экспериментальным данным для нашего случая получены следующие значения постоянных: $\lambda = 4,45 \div 4,0$; $n = 0,116 \div 0,087$; табл. V-4).

Для каждого конкретных геологических и гидрогеологических условий существует своя кривая изменения минерализации остав-

шейся поровой воды, отражающая процесс гравитационного выноса солей. Многообразие природных условий позволяет говорить о существовании целой серии кривых указанного вида.

Если принять, что реальные условия гравитационного выноса солей из горных пород, слагающих водоупорные горизонты, отличаются от экспериментальных настолько, что ошибка, возникающая при замене первых вторыми, является допустимой, то с помощью уравнения (V-8) в принципе можно решать задачу по оценке минерализации вод бассейна седиментации. Для этого достаточно знать минерализацию поровых вод в трех сравнительно удаленных друг от друга точках разреза, характеризующих один и тот же стратиграфический комплекс пород, т. е. знать величины C_1 , C_2 , C_3 и соответствующие им p_1 , p_2 , p_3 . Найденная величина C_0 с принятой точностью будет отражать минерализацию вод в бассейне седиментации.

С помощью величины C_0 и по известным значениям величин C_1 , C_2 , C_3 , ..., C_n можно вычислить всю кривую гравитационного выщелачивания (в относительных величинах) для наблюдаемых условий. На основании этой конкретной кривой и уравнения (V-8) представляется возможным рассчитать общий вынос воды и солей с 1 км^2 данной водоупорной толщи.

Решение системы из трех уравнений вида (V-8) относительно величины C_0 сводится к графическому решению равенства

$$\left[\frac{p_1}{p_2} \right]^{f_1(C_0)} - f_2(C_0) = 0, \quad (\text{V-9})$$

где

$$f_1(C_0) = \frac{\lg \left(1 - \frac{C_2}{C_0} \right)}{\lg \left(1 - \frac{C_1}{C_0} \right)} ; \quad (\text{V-10})$$

$$f_2(C_0) = \frac{\lg \left(1 - \frac{C_3}{C_0} \right)}{\lg \left(1 - \frac{C_1}{C_0} \right)}. \quad (\text{V-11})$$

Очевидно, даже приближенное решение указанной задачи открывает широкие перспективы в методике палеогидрогеологических исследований.

Изложенные идеи возникли на небольшом фактическом материале, но они хорошо увязываются с данными экспериментальных исследований и существующими ныне взглядами на динамику подземных вод артезианских бассейнов. Всякий новый материал по изучению поровых вод, бесспорно, позволит уточнить и развить высказанные представления о роли водоупоров в формировании химического состава подземных вод и подойти к вопросу о граничных условиях, в которых процесс гравитационного выноса солей является определяющим.

СМЕШЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВОД И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Большинство природных вод представляет собой сложные смеси по минерализации, составу, температуре, плотности и другим характеристикам. Еще А. Н. Огильви [1909] показал, что для таких смесей между содержанием отдельных компонентов C и общей минерализацией M существует линейная зависимость

$$C = aM + b, \quad (V-12)$$

где a и b — постоянные параметры (a — угловой коэффициент, b — отрезок на оси ординат).

Если под минерализацией понимать сумму отдельных компонентов, определяющих состав воды ($M = \sum C$), то очевидно, что при $M = 0$ величина C также должна равняться нулю. В то же время в воде определенной минерализации какой-то компонент может отсутствовать. В этом случае зависимость (V-12) будет выглядеть следующим образом:

$$aM + b = 0, \quad (V-13)$$

что возможно при $b < 0$.

Таким образом, исходя из смыслового взаимоотношения концентрации отдельных составляющих и общей минерализации, видно, что свободный член уравнения (V-12) $b \leq 0$. Обычно уравнением смешения пользуются для основных шести компонентов, которые в тех или иных количествах присутствуют практически во всех природных водах. Это дает основание зависимости (V-12) переписать как уравнение прямой, исходящей из начала координат:¹

$$C = aM. \quad (V-14)$$

Последнее уравнение дает право составить равенство

$$\frac{C_i}{C_{i+1}} = \frac{M_i}{M_{i+1}}. \quad (V-15)$$

Это равенство позволяет провести анализ довольно сложных геохимических процессов, протекающих при смешении вод, их разбавлении или концентрировании в результате испарения, в состав которых входят неустойчивые компоненты, в условиях, когда вмещающие горные породы являются геохимически активными. Возможность такого анализа покажем на конкретных примерах.

Пример 1. Как известно, минеральные воды Мацесты на значительную глубину разбавлены пресными водами метеорного происхождения. Основная масса пресных вод поступает в недра месторождения с северо-востока, из зоны хребтов Ахштырь, Ахун и Быхта, по системе открытых трещин и карстовых ходов в известняках мела.

Процессы разбавления на Мацесте захватили водовмещающую толщу известняков до глубины примерно 900 м. Динамика этого процесса изучена весьма детально, а гидрохимия до сих пор недостаточно ясна и понятна.

¹ Это уравнение показывает, что теоретически в основе разбавления должна лежать вода, не содержащая никаких растворенных компонентов, $M = 0$.

Еще в 1936—1939 гг. А. Н. Бунеев обратил внимание на то, что при сопоставлении найденных количеств сульфатов с общей минерализацией наблюдалось следующее: чем больше минеральная вода разбавлена, чем меньше в ней сероводорода, тем меньше в ней сульфатов, и наоборот. А. Н. Бунеев высказал предположение, что уменьшение содержания сульфатов в минеральных водах при их разбавлении может быть объяснено или тем, что подмешивающиеся пресные воды совершенно бессульфатны, или же тем, что после смешения вод восстановительные процессы приводят к дальнейшему образованию H_2S за счет этих сульфатов [Бунеев, 1949]. В настоящее время появилась возможность это предположение проверить на более обширном фактическом материале.

Разбавление минеральных вод Мацесты пресными водами усложняется тем, что окислительно-восстановительные характеристики обеих вод принципиально отличаются. При смешении могут возникать по крайней мере три гидрохимические зоны: 1) слабовосстановительная; 2) нейтральная; 3) слабоокислительная. Образование этих зон было отмечено в Хосте при сбросе минеральных вод мацестинского типа в аллювиальный поток пресных вод. Этот сброс рассматривался как экспериментальное смешение, и на нем был проверен принцип анализа процесса разубоживания для всего месторождения. Вода, образовавшаяся при смешении, опробовалась в скв. П-2.

В основу было положено равенство (V-15), а соотношение $\frac{M_i}{M_{i+1}}$ принималось как некоторый коэффициент разбавления R . При этом за начальную M_i принималась минерализация минеральной воды, поступающей из эксплуатационной скважины ($M_i = 22,91 \text{ г/л}$), за конечную M_{i+1} — минерализация после разбавления ($M_{i+1} = 18,76 \text{ г/л}$). По коэффициенту разбавления вычислялся теоретический состав смеси, исходя из состава неразбавленной минеральной воды (табл. V-5). Отношение фактической концентрации того или иного компонента к расчетной (K — коэффициент реального смешения) характеризует его поведение при реальном смешении.

ТАБЛИЦА V-5

Смешение минеральной воды с пресной в пос. Хоста

Ионы	Состав минеральной воды в скв. Т-1, г/л	Состав разбавленной минеральной воды в скв. П-2, г/л	Расчетный состав смеси при $R=1,22$ (на 27. IV 1959 г.), г/л	Коэффициент реального смешения K
$Na^+ + K^+$	7,1401	5,5398	5,850	0,95
Mg^{++}	0,3477	0,2839	0,285	0,99
Ca^{++}	1,0680	1,2280	0,880	1,39
HCO_3^-	0,7930	0,3111	0,650	0,48
SO_4^{--}	0,0049	0,0247	0,004	6,17
Cl^-	13,4748	11,3472	11,050	1,03
Br^-	0,0780	0,0220	0,064	0,34
J^-	0,0079	0,0020	0,006	0,33
$H_2S_{\text{общ}}$	0,4500	0,0000	0,369	0,00
Общая минерализация . .	22,9144	18,7587	—	—

Как показал подсчет, остаются неизменными количества ионов натрия, магния, хлора, увеличивается количество ионов кальция и сульфат-ионов. При этом содержание кальция возрастает в 1,4 раза, а содержание сульфат-иона — в 6. Значительно уменьшается количество HCO_3^- , Br^- , J^- и исчезает сероводород. Сероводород окисляется до коллоидной серы и ионов $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} , SO_4^{--} .

Пример 2. Подобный расчет был сделан и для Мацестинского района по глубоким скв. Т-1 и Т-2, и для скв. Т-1 и Т-2 в Хосте. Обогащение вод ионами SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и коллоидной серой, как правило, происходит одновременно с обеднением их сероводородом. При этом обогащение коллоидной серой и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ хорошо согласуется с уменьшением концентрации свободного сероводорода, а колебания концентраций SO_4^{2-} с изменением общего H_2S .

В ряде случаев наблюдается увеличение количества общего сероводорода и одновременное уменьшение содержания иона SO_4^{2-} . Это, казалось бы, свидетельствует о наличии процессов сульфатредукции. Однако одновременное увеличение иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и коллоидной серы указывает на процесс окисления сероводорода. Как следует из подсчета атомарной серы, процесс смещения сопровождается значительными потерями серы (до 25%). Очевидно, коллоидной серы выделяется гораздо больше, и она отлагается во вмещающих породах.

Таким образом, гидрохимический анализ процесса смещения пресных метеорных вод с сероводородными водами Мацесты показывает, что предположение А. Н. Бунеева о сульфатредукции не подтверждается.

Гидрохимический анализ процесса смещения не только подтверждает факт разрушения минеральных вод пресными, но позволяет подойти к количественной оценке этого разрушения.

Подсчитав степень разбавления для разных объектов, можно выделить участки и периоды наибольших и наименьших поступлений пресных вод в толщю месторождения. Это позволит ставить вопрос о регуляции месторождения, а также уточнить наиболее водообильные зоны за контуром месторождения для водоснабжения.

Гидрохимические процессы обуславливают существенные изменения во вмещающих породах. Представление об этих изменениях дают водные и углекислые

ТАБЛИЦА V - 6

Гидрохимические коэффициенты по результатам химического анализа водных вытяжек из пород Сочинского артезианского бассейна

Район	Глубина, м	Порода	Встречаемость, %				Число образцов
			$\frac{r \text{ Na}}{r \text{ Cl}} > 1$	$\frac{r \text{ Ca}}{r \text{ Mg}} > 1$	$1 < \frac{r \text{ Ca}}{r \text{ Mg}} < 10$	$\frac{r \text{ Ca}}{r \text{ Mg}} > 10$	
Мацесты	0—20	Мергели, глины, известняки	88	88	75	12	8
	40—250	Известняки	82	60	75,5	21,5	65
	430—900	мергели Известняки	64,2	36	52	48	25
	900—1490	То же	35,6	43	7,15	92,85	14
Хосты	0—0	Мергели	25	50	100	0,0	4
	665—1932	Известняки	100	86,3	100	0,0	7

вытяжки из пород, а также изучение их минералогического состава. Гидрохимические коэффициенты, полученные в результате химического анализа водных вытяжек, сведены в табл. V-6.

В районе Мацесты у поверхности значения коэффициента r_{Na}/r_{Cl} превышают единицу в 88% случаев, а на глубине 900—1490 м — лишь в 35,6% случаев. Аналогичная зависимость сохраняется для значений $\frac{r_{Ca}}{r_{Mg}} > 1$ и

$1 < \frac{r_{Ca}}{r_{Mg}} < 10$. Только для $\frac{r_{Ca}}{r_{Mg}} > 10$ имеет место обратная зависимость.

По-видимому, при смешении сероводородных минеральных вод Мацесты с пресными метеорными водами первые в зоне смешения обогащаются сульфатами натрия, в результате чего коэффициент $\frac{r_{Na}}{r_{Cl}}$ повышается. При этом величина

коэффициента $\frac{r_{Ca}}{r_{Mg}}$ определяется только ионом кальция, так как количество магния по всему разрезу заметно не меняется. Характерно, что количество иона хлора в породах-коллекторах по всему разрезу практически неизменно. Количество иона натрия по разрезу также заметно не изменяется. Обогащены им только более глинистые породы — мергели.

В то же время концентрация иона SO_4^{2-} колеблется. Это можно объяснить только тем, что ион SO_4^{2-} — компонент, химически неустойчивый: в одном случае он может образоваться за счет окисления сероводорода, а в другом — восстанавливаться. В первом случае породы будут обогащены ионом SO_4^{2-} , во втором — обеднены им.

Минеральные воды Мацесты, залегающие глубже зоны разбавления, наиболее обогащены H_2S , поскольку привнос кислорода извне отсутствует. В зоне разбавления, наоборот, происходит медленное, но постоянное разрушение сероводорода минеральной воды. Воды медленно обогащаются коллоидной серой, а также ионами $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , которые постепенно могут мигрировать в породу.

Если принять точку зрения А. Н. Бунеева о сульфатредукции в зоне смешения, то распределение сульфат-иона в породах-коллекторах должно быть либо одинаковым по всему разрезу, либо обратным, т. е. наиболее обеднены сульфатами должны быть породы от поверхности до глубины 900 м, что противоречит приводимым фактам, полученным в последние годы.

Гидрогеологический анализ процесса смешения сероводородных минеральных вод Хосто-Мацестинского месторождения с пресными метеорными водами подводит к выводам генетического характера.

Толщи известняков верхней юры и мела на определенном этапе геологического развития района были промыты пресными метеорными водами с образованием карстовых емкостей [Пастушенко, 1959]. Одновременно произошло резкое обеднение толщ седиментационными солями. Далее карстовые емкости загрузились минеральной водой. Сами известняки обогатить эту воду солями не могли, так как наблюдаемый солевой комплекс в породах-коллекторах является эпигенетичным и определен химическим составом находящихся в них вод. Известняки вновь обогатились $NaCl$ по всему разрезу в одних и тех же пределах, так как гидрохимический тип вод по всей толще оказался одинаков. Обогащение же пород сульфат-ионами произошло неравномерно ввиду неравномерного распространения его в водах. В низах толщи, глубже 900 м, воды обеднены ионом SO_4^{2-} . В зоне опреснения вод и породы обогащаются ионом SO_4^{2-} за счет окисления сероводорода.

В 1966 г. А. П. Цурикова и В. Л. Цуриков рассмотрели вопрос об образовании карбонатных осадков при смешении морских вод с пресными. Они показали, что на всем пути смешения речных и морских вод может наблюдаться несколько зон выпадения и растворения карбоната кальция. Для оценки этих явлений ими было получено несколько зависимостей.

Согласно известному уравнению смешения, обозначив сумму ионов Ca^{++} и CO_3^{--} через K , можно записать

$$K_c = (K_o - K_p) M_o + K_p, \quad (\text{V-16})$$

где M_o — масса чистой морской воды в единице массы смеси.

Через концентрацию ионов хлора эту величину можно выразить как

$$M_o = \frac{\text{Cl}_c - \text{Cl}_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p} \quad (\text{V-17})$$

(индексы с, о, р обозначают, что характеристики относятся соответственно к смеси, воде открытого моря и речной).

Очевидно, что уравнение (V-16) справедливо только при условии, что концентрации K_o и K_p равны пределу насыщения L морской и речной воды карбонатом кальция ($K_o = L_o$; $K_p = L_p$). Тогда выражение (V-16) примет вид

$$K_c = (L_o - L_p) M_o + L_p. \quad (\text{V-18})$$

В случае же выпадения карбонатов кальция из раствора измеренная величина K будет отличаться от K_c на некоторую величину ΔK :

$$K = K_c - \Delta K. \quad (\text{V-19})$$

Согласно выкладкам А. П. Цуриковой и В. Л. Цурикова [1966],

$$-\Delta K = (K_p - L_p) e^{-\alpha M_o}, \quad (\text{V-20})$$

где α — коэффициент, зависящий от плотности воды и координат x, y, z .

Принимая, что зависимость (V-19) справедлива не только для суммы карбонатных ионов, но и для солёности S и считая, что

$$S - S_c = K - K_c, \quad (\text{V-21})$$

можно получить общее выражение для солёности при смешении морских и речных вод с учетом выпадения из раствора карбонатов кальция:

$$S = \frac{S_o - S_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p} \text{Cl} + (K_p - L_p) e^{-\alpha \frac{\text{Cl} - \text{Cl}_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p}} + S_p - \frac{S_o - S_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p} \text{Cl}_p; \quad (\text{V-22})$$

$$S = \frac{S_o - S_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p} \text{Cl} + (K_o - L_o) e^{-\alpha \frac{\text{Cl}_o - \text{Cl}}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p}} + S_o - \frac{S_o - S_p}{\text{Cl}_o - \text{Cl}_p} \text{Cl}_o. \quad (\text{V-23})$$

Уравнение (V-22) справедливо для случая уменьшения скорости выпадения CaCO_3 от устья реки в сторону открытого моря, а уравнение (V-23) — в обратном направлении. Обе зависимости получены при допущении, что относительная масса морской воды равномерно нарастает по мере удаления от устья. При этом в первом уравнении учитывается доля в смеси морской воды, а во втором уравнении — доля речной.

Рассмотренные примеры показывают, что процесс смешения природных вод представляет собой сложное физико-химическое явление. Прямолинейная зависимость (V-12), предложенная А. Н. Огильви, по-видимому, описывает довольно редкие случаи и может использоваться лишь как методический прием при анализе результатов смешения, показывая, насколько естественный процесс отклоняется от идеального.

В общем случае смешение приводит к нарушению физико-химического равновесия между подземными водами и вмещающими породами. При этом наиболее вероятными процессами являются либо переход растворенных компонентов в твердую фазу, либо переход компонентов твердой фазы в раствор, либо обменные реакции.

Выпадение из раствора тех или иных составляющих, по существу, является началом процесса минералообразования, который может происходить как в поверхностных бассейнах, так и в подземных водах. В зависимости от конкретных условий минералообразование при смешении различных природных вод может приводить к возникновению некоторых типов осадочных пород (известняки, мергели, песчаники с цементом химического происхождения и т. д.), цементации ранее сформировавшихся пород, появлению рудных месторождений. Умение прогнозировать результаты смешения имеет важное геологическое значение.

Выпадение солей в осадок может наблюдаться и при повышении минерализации воды в результате упаривания. Несмотря на то, что испарение и смешение как физические процессы отличаются, с математической точки зрения у них есть некоторые общие черты. Если представить, что вода с какой-то минерализацией C_1 разбавлена дистиллированной водой до минерализации C , то очевидно, что доля первой воды в этой смеси

$$V_1 = \frac{C}{C_1}, \quad (V-24)$$

а доля дистиллированной воды

$$V_2 = 1 - V_1 = \frac{C_1 - C}{C_1}. \quad (V-25)$$

При этом $C_1 > C$, а $C_2 = 0$. Если такого рода смешение заменить испарением, то $C_1 < C$ при C_2 , также равном нулю. В этом случае из выражения (V-25) получим отрицательную величину V_2 , что будет показывать наличие процесса испарения.

Процесс упаривания в открытых водоемах был достаточно детально исследован М. Г. Валяшко [1962] на примере морских вод. Для подземных вод этот процесс изучен еще слабо. Приведем примеры анализа результатов концентрирования вод.

Пример 1. В 1962 г. на Черноморском побережье Кавказа А. Н. Павловым [Романика, Павлов, 1964] с целью исследования этого явления были организованы режимные наблюдения за изменением химического состава вод источника, дренающего отложения карангатовской террасы. На рис. V-4 показана зависимость между составом и общей минерализацией вод источника на протяжении летнего периода, когда питание подземных вод атмосферными осадками

практически прекращается и наблюдается интенсивное испарение. Из рис. V-4 видно, что с возрастанием минерализации увеличивается содержание основных ионов по закону прямой линии. Однако при минерализации около 800 мг/л отражающая эту зависимость прямая меняет направление. Для кальция и гидрокарбонат-ионов прямая резко становится горизонтальной, а для сульфат-ионов также резко идет вверх. Это объясняется тем, что при минерализации порядка 800 мг/л происходит выпадение из раствора карбоната кальция, в результате чего содержание сульфатов относительно возрастает. Это обстоятельство отражает положение расчетной точки I, найденное путем следующих рассуждений:

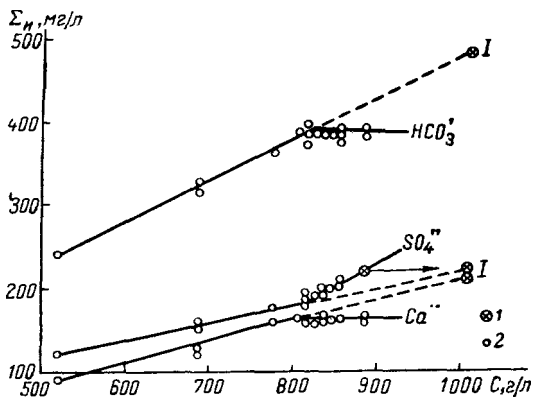


Рис. V-4. Зависимость между составом и минерализацией воды источника (отложения карангатской террасы на Черноморском побережье Кавказа).

1 — вычисленные содержания катионов и анионов в воде источника при минерализации 1020 мг/л; 2 — фактические содержания катионов и анионов в воде источника при различной минерализации.

установить момент выпадения из раствора тех или иных соединений.

Пример 2. Для выяснения условий формирования химического состава болотных вод района курорта Хилово (Новгородская область) была произведена статистическая обработка результатов химических анализов, из которых исключили пробы, отобранные на участках подтока в торфяники грунтовых и артезианских вод [Коротков, Селадына, 1968]. Полученные средние характеристики представлены ниже:

	Атмосферные осадки, мг/л	Болотные воды, мг/л
NH_4^+	0,4	7,5
Ca^{++}	0,4	3,8
Mg^{++}	0,2	0,6
Cl^-	0,8	8,9
SO_4^{--}	3,6	4,5
HCO_3^-	2,2	42,1
NO_3^-	0,6	Нет
Окисляемость, мг $\text{O}_2/\text{л}$	Нет данных	80
pH	5,5	4,0

Из приведенных данных видно, что содержание основных компонентов в болотных водах очень низкое. В формировании их состава существенную роль играют атмосферные осадки. В результате испарения с поверхности болот

минерализация последних повышается. Вместе с тем имеются существенные различия между составом болотных и атмосферных вод. Чтобы выявить процессы, приводящие к этим различиям, сравним полученные результаты со средним составом атмосферных вод района. Предположим, что содержание биологически инертного компонента — хлор-иона — увеличилось в сравнении с его содержанием в атмосферных осадках только за счет испарения с поверхности болот (интенсивного для очень жаркого лета 1963 г., когда отбирались пробы). Тогда изменение отношений содержаний остальных компонентов к хлор-иону может качественно характеризовать химические процессы в торфяниках.

Из приведенных данных также видно, что резко уменьшилось относительное содержание сульфатов, исчезли нитраты. Следовательно, в торфяниках протекает сульфатредукция и восстановление нитратов. Отмеченные особенности формирования химического состава вод верховых болот характерны не только для данного района, но и в целом для северо-западных районов страны.

В случае, когда факт смешения (концентрирования) установлен, с помощью уравнения смешения может быть решена задача по определению состава исходной воды. При этом вычисления лучше всего основывать на хлор-ионе, так как этот ион обладает высокой геохимической подвижностью и не образует трудно растворимых минералов, очень редко адсорбируется коллоидными системами и не накапливается биогенным путем:

$$V_1 = \frac{Cl - Cl_2}{Cl_1 - Cl_2}, \quad (V-26)$$

где Cl , Cl_1 , Cl_2 — концентрация хлор-иона соответственно в смеси, в 1-й воде и во 2-й составляющей; V_1 — объем 1-й воды, доли ед.

С помощью формулы (V-26) задача решается следующим образом:

- 1) зная химический состав смеси и составы вод, смешение которых предполагается, рассчитывают величину V_1 ;
- 2) с помощью величины V_1 на основе данных по составу выбранных смешивающихся вод вычисляют состав смеси;
- 3) фактический состав смеси сравнивают с рассчитанным;
- 4) сравнение проводят с помощью коэффициента K_c , равного отношению фактического содержания какого-либо иона к расчетному;
- 5) коэффициент сравнения вычисляют для нескольких ионов.

Если этот коэффициент для всех ионов равен или близок единице, то выбранные воды действительно смешиваются. Если для большинства ионов он сильно отличается от единицы и эти отличия не могут быть объяснены выпадением солей из раствора или обменными реакциями, то можно утверждать, что рассматриваемая смесь является продуктом каких-то иных вод. Таким образом, с помощью подбора составляющих можно установить, какие воды участвуют в смешении.

Для иллюстрации предлагаемой возможности расчет коэффициента сравнения произведен для случая лабораторного смешения морских и речных вод (табл. V-7).

Из табл. V-7 видно, что расчетный состав смеси практически совпадает с фактическим, причем можно утверждать, что все основные ионы участвуют в смешении более или менее одинаково.

Результаты лабораторного смешения морских и речных вод

Ионы	Речная вода	Морская вода	Состав смеси 1:5	Расчетный состав смеси, $V_1=0,165$	Коэффициент сравнения
Na ⁺ +K ⁺	11	5364	886	896	0,99
Mg ⁺⁺	3	596	99	101	0,98
Ca ⁺⁺	50	217	75	78	0,97
Cl [']	11	9290	1525	1525	1,0
SO ₄ ^{''}	21	1321	228	236	0,97
HCO ₃ [']	152	146	159	151	1,05
Σ C	250	17000	2980	3010	0,99

Пример. Решение задачи по определению составляющих смеси можно проиллюстрировать на примере разгрузки подземных вод старооскольско-пвентойского водоносного комплекса в долине р. Шелони (Северо-Запад РСФСР). Анализ существующих материалов по этому району позволяет предположить, что гидрохимическая обстановка на участке дренирования обусловлена смешением хлоридных натриевых вод (минерализация 10—12 г/л) старооскольско-пвентойского горизонта с пресными или слабосоленоватыми водами либо из подстилающих пород ордовика, либо из карбонатных отложений верхнего девона, либо с севера из отложений самого пвентойского горизонта. Для выяснения вопроса о том, откуда идет основное опреснение, какова реальная взаимосвязь различных водоносных комплексов, по предложенной схеме были проделаны расчеты для некоторых скважин. Приведем результаты вычислений по одной из них (табл. V-8).

ТАБЛИЦА V-8

Расчет опреснения по скв. 36, мг/л

Показатели по скважинам	Na ⁺ +K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl [']	SO ₄ ^{''}	HCO ₃ [']	SiO ₂	pH	Σ C
Скв. 36:									
исходная вода, глубина 200 м	2625	1086	371	5806	1600	120	6,4	7,4	11 560
фактическая вода, глубина 150 м	1388	541	222	3102	819	79	4,4	6,5	6120
Скв. 18, O ₁ pk, глубина 475 м:									
расчетный состав смеси, $V_1 = 0,462$	1344	596	218	3102	914	132	7,8	—	8600
коэффициент сравнения	1,03	0,91	1,02	1,0	0,90	0,60	0,56	—	0,71
Скв. 13, D ₃ sv:									
расчетный состав смеси $V_1 = 0,532$	1407	615	216	3102	855	269	9,0	—	6340
коэффициент сравнения	0,99	0,88	1,02	1,0	0,96	0,29	0,49	—	0,97
Скв. 37, D ₃ sp, глубина 63 м:									
расчетный состав смеси $V_1 = 0,435$	1325	568	208	3102	802	105	3,9	—	6000
коэффициент сравнения	1,04	0,96	1,06	1,0	1,02	0,75	1,12	—	1,02

Для скв. 36 за исходный состав воды, т. е. воды, которая опресняется, принималась вода с глубины 200 м, а за продукт смешения бралась вода с глубины 150 м. Рассчитывалось же три варианта: опреснение из отложений ордовика (O_{1pk} ; скв. 18), плевентийского горизонта ($D_{3\dot{s}v}$; скв. 13) и карбонатной толщи верхнего девона (D_{3sn} ; скв. 37). Анализ полученных коэффициентов сравнения показал, что наиболее вероятным источником опреснения являются воды из карбонатной толщи верхнего девона, а наименее вероятным — воды плевентийского горизонта. Интересно отметить, что коэффициенты сравнения, полученные для катионов и сульфат-иона по всем трем вариантам, практически совпадают и близки к единице, а для гидрокарбонат-иона и кремнезема во всех трех вариантах коэффициенты сравнения значительно отличаются и наиболее близки к единице только для вод снеогорского горизонта.

Принципы решения задачи по оценке составляющих смеси различных вод могут быть использованы более широко. Сравнение фактического и расчетного химического состава смеси двух или нескольких вод позволит оценить направление и интенсивность миграции отдельных компонентов и поведение различных неустойчивых соединений при геохимическом взаимодействии вод разного состава между собой и вмещающими горными породами. Так, можно зафиксировать катионный обмен, сорбцию и десорбцию, растворение солей и выпадение их из раствора.

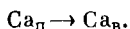
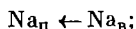
Предложенная схема дает, например, возможность оценить характер и направление миграционных процессов, происходящих в зоне аэрации в характерные периоды года. Для этого следует провести гидрохимическое опробование грунтовых вод в периоды подъема и спада уровней, а также иметь данные по химическому составу атмосферных осадков.

В качестве примера рассмотрим Адлерскую низменность (Кавказ), где был проведен годовой цикл гидрохимического опробования (март 1961 г. — август-сентябрь 1961 г. — март 1962 г.) [Романика, Павлов, 1964]. Периоды опробования ограничены двумя основными этапами в годовом режиме грунтовых вод. Первый этап совпадает с отсутствием атмосферного питания, он характеризует сток, а также изменение минерализации и состава подземных вод в результате испарения. Второй этап приходится на период интенсивного питания грунтовых вод атмосферными осадками.

Для периода спада уровней в случае увеличения минерализации расчет производился по формуле (V-24), в которой для определения величины V_1 использовалась концентрация хлор-иона (табл. V-9).

Для участка колодца 43, приведенного в табл. V-9 в качестве примера, коэффициент сравнения во всех случаях меньше единицы, что свидетельствует о переходе части всех компонентов грунтовых вод во вмещающие породы. В данном случае характер такой миграции трудно определить. Если считать, что соли щелочных металлов не выпадают из раствора, то процесс миграции можно изобразить следующим образом.

1. Между тонкодисперсной частью пород зоны аэрации и водой грунтового потока (в верхнем слое, где наблюдается падение уровней) происходят обменные реакции, в результате которых ионы натрия адсорбируются зернами породы, а вместо них в воду поступают ионы кальция. Этот процесс можно изобразить в виде схемы



Для данного примера обмен составит 0,135 мг-экв/л.

Оценка направленности миграционных процессов в зоне аэрации в летний период 1961 г. по колодцу 43

Ионы	Состав воды, мг-экв/л			K _c
	фактический на 7. III	фактический на 24. VIII	расчетный ¹ на 24. VIII	
Na ⁺ + K ⁺	0,44	0,71	0,845	0,84
Mg ²⁺	0,32	0,40	0,625	0,65
Ca ²⁺	4,40	5,27	8,450	0,62
Σ K	5,16	6,38	9,920	
Cl ⁻	0,50	0,96	0,960	1,0
SO ₄ ²⁻	0,46	0,62	0,885	0,70
HCO ₃ ⁻	4,20	4,80	8,075	0,595
Σ A	5,16	6,38	9,920	
Σ (A + K), г/л	0,42	0,46		

¹ V₁ по хлор-иону равно 1,92.

2. Ионы магния в количестве 0,225 мг-экв/л поступают в породу в обмен на равное количество ионов кальция, которых становится в растворе 0,225 + 0,135 + 3,180 = 3,54 мг-экв/л.

3. Это количество кальция выпадает из раствора в виде карбонатов (3,275) и сульфатов (0,265).

Рассмотренная миграционная схема, по-видимому, не является единственно возможной, однако ее можно считать наиболее вероятной.

Если в период спада уровней помимо испарения наблюдается одновременное питание со стороны реки или другого водоносного горизонта, то вычисления несколько усложняются: вначале по формуле (V-26) рассчитывается состав смеси, а затем учитывается испарение [см. формулу (V-24)], при этом за исходный принимается состав рассчитанной смеси.

Для зимнего периода расчет производился по данным среднего состава атмосферных осадков и составу грунтовых вод на начало периода. Для Адлерской низменности средний состав атмосферных осадков оказался следующим [Эзрев, 1962]:

	мг/л	мг-экв/л
Na ⁺ + K ⁺	6,0	0,26
Mg ²⁺	2,9	0,23
Ca ²⁺	4,0	0,19
Cl ⁻	3,9	0,11
SO ₄ ²⁻	9,6	0,20
HCO ₃ ⁻	21,6	0,36

В формуле (V-26) эти составляющие рассматривались под индексом «2» (Cl₂, Na₂, Ca₂ и т. д.). В качестве первой составляющей брался химический состав грунтовых вод в колодце 43 на начало периода, т. е. результаты августовского и сентябрьского опробований, за состав смеси принимались данные опробования в марте 1962 г., мг-экв/л:

	24.VIII 1961 г.	22.III 1962 г.
Na ⁺ + K ⁺	0,71	0,38
Mg ⁺⁺	0,40	1,17
Ca ⁺⁺	5,27	3,68
$\sum K$	6,38	5,23
Cl [']	0,96	0,40
SO ₄ [']	0,62	0,43
HCO ₃ [']	4,80	4,40
$\sum A$	6,38	5,23
$\sum (K + A), \text{ г/л}$	0,46	0,40

По формуле (V-26) рассчитываем, какой должен быть состав грунтовых вод на 22.III 1962 г., если бы происходило простое смешение грунтовых вод с атмосферными осадками среднего состава. Вначале по хлор-иону определяем величину

$$V_1 = \frac{Cl - Cl_2}{Cl_1 - Cl_2} = \frac{0,40 - 0,11}{0,96 - 0,11} = 0,34.$$

Затем по величине V_1 и концентрациям ионов в составляющих смеси оцениваем состав грунтовых вод после смешения:

$$\begin{aligned} (Na^+ + K^+) &= V_1 [(Na^+ + K^+)_1 - (Na^+ + K^+)_2] + (Na^+ + K^+)_2 = \\ &= 0,34 (0,71 - 0,26) + 0,26 = 0,41 \text{ мг-экв/л} \end{aligned}$$

и т. д. для всех ионов:

	Состав воды на 22.III 1962 г., мг-экв/л		K _c
	фактический		расчетный
Na ⁺ + K ⁺	0,38	0,41	0,93
Mg ⁺⁺	1,17	0,30	3,90
Ca ⁺⁺	3,68	1,92	1,90
$\sum K$	5,23	2,63	—
Cl [']	0,40	0,40	1
SO ₄ [']	0,43	0,34	1,29
HCO ₃ [']	4,40	1,89	2,34
$\sum A$	5,23	2,63	—
$\sum (K + A), \text{ г/л}$	0,40	—	—

Из приведенных данных видно, что в зимний период при инфильтрации атмосферных осадков происходит довольно интенсивный вынос элементов из зоны аэрации в грунтовый поток. Если считать, что соли щелочных металлов в зоне аэрации отсутствуют, то миграционная схема для участка колодца 43 на зимний период может быть представлена в следующем виде:

- 1) происходит обменная реакция $Na_{\text{п}} \leftarrow Na_{\text{в}}, Ca_{\text{п}} \rightarrow Ca_{\text{в}}$, в результате которой в воде появляется 0,03 мг-экв/л Ca;
- 2) за счет растворения карбонатов и сульфатов кальция в воду поступает соответственно 2,51 и 0,09 мг-экв/л Ca;
- 3) часть ионов кальция (0,87 мг-экв/л) обменивается на магний пород по схеме $Ca_{\text{п}} \leftarrow Ca_{\text{в}}, Mg_{\text{п}} \rightarrow Mg_{\text{в}}$.

По приведенным схемам были проделаны расчеты для основных колодцев и скважин, вскрывающих грунтовые воды на Адлерской низменности (всего около 100). Анализ результатов по каждому водопункту позволил с учетом геологических и гидрогеологических особенностей низменности судить о

миграционных процессах, происходящих в зоне аэрации в зимний и летний периоды. Было произведено районирование территории для каждого из периодов по преобладающему типу миграционных процессов (зоны привноса элементов из пород в воду, перехода элементов из воды в породу и солевого компенсации).

На примере Адлерской низменности показана возможность решения довольно сложной геохимической задачи с помощью уравнений смещения по данным режимных гидрохимических исследований. Очевидно, что в принципе задачи такого рода могут решаться и в других условиях, однако символика геохимических условий миграции в каждом конкретном случае должна разрабатываться своя.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

В последние годы в геологической литературе значительное внимание уделяется вопросам исследования физико-химических равновесий между природными водами и различными минеральными

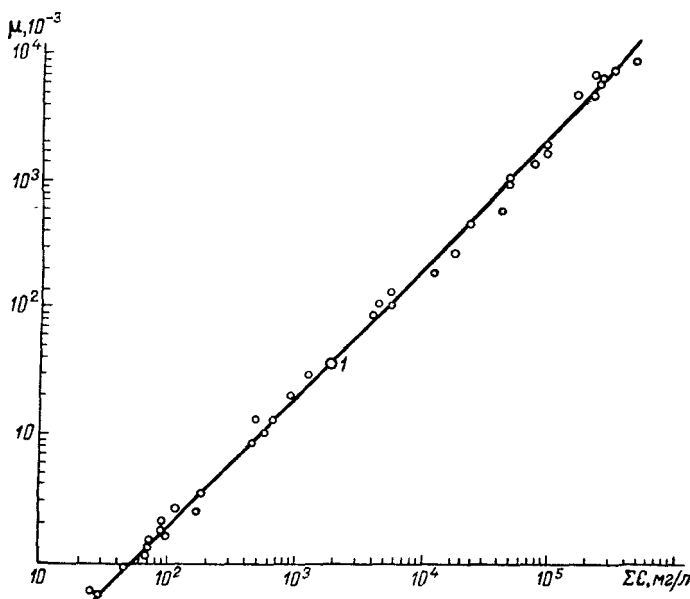


Рис. V-5. Региональная зависимость ионной силы природных вод μ от общей минерализации ΣC .

ассоциациями, входящими в той или иной форме в состав горных пород, с которыми природные воды контактируют. К наиболее общим работам этого направления можно отнести известную монографию Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [1968]. В данном разделе рассматриваются некоторые задачи, решение которых может расширить представление о значении физико-химических расчетов при генетической оценке геохимических и гидрогеологических условий.

При расчетах гидрогеохимических равновесий приходится иметь дело с конкретными измеренными концентрациями, от которых часто требуется перейти к термодинамическим концентрациям, для чего необходимо вычислять коэффициенты активности соответствующих

ионов γ_i . Для большинства природных вод зоны активного водообмена величину γ_i можно определять по формуле Дебая — Хюккеля [Гаррелс, Крайст, 1968], в которую помимо табличных характеристических констант растворителя входит ионная сила раствора μ . В случае, когда расчеты носят ориентировочный характер или отсутствуют точные данные о химическом составе воды, ионная сила природного раствора и величины γ_i могут быть найдены приближенно. В силу целого ряда обстоятельств минерализация природных вод тесно связана с их химическим составом [Валяшко, 1962], в результате чего между нею и ионной силой μ устанавливается коррелятивная зависимость (рис. V-5). Эта зависимость найдена на основе 38 анализов самых разных природных вод из различных районов земного шара (табл. V-10) и аппроксимируется формулой

$$\mu = 1,9 \cdot 10^{-3} \sum C, \quad (V-27)$$

где $\sum C$ — общая минерализация, мг/л.

Вычисленная по этой формуле ионная сила может отличаться от точного значения приблизительно на 20—25%.

При ориентировочных расчетах коэффициент активности можно определять по формуле

$$-\lg \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{\mu}, \quad (V-28)$$

где A — характеристическая константа, изменяющаяся в интервале температур 5—25° С соответственно от 0,4920 до 0,5085 [Гаррелс, Крайст, 1968, стр. 62, 63]; z_i — валентность соответствующего иона.

В зоне активного водообмена наиболее характерные температуры подземных вод находятся в пределах 5—25° С, а ионная сила редко превышает 0,04—0,05. По формуле (V-28) для таких вод были определены величины коэффициента активности, которые при крайних значениях указанных температур отличаются только в третьем знаке. Это дает основание для приближенной оценки величины γ_i пользоваться графической зависимостью $\gamma_i = \varphi(\mu)$, построенной на основании формулы (V-28) для одно- и двухвалентных ионов (рис. V-6). Кроме того, для пресных вод с ионной силой до 0,06 хорошие результаты дает расчет γ_i по способу О. А. Алекина [1954].

Все задачи, связанные с гидрогеохимическими равновесиями, можно разделить на две обширные группы: 1) построенные на фактическом материале, 2) основанные только на теоретических посылах.

Для большинства подземных вод задачи первого рода охватывают довольно узкий круг вопросов, так как их решение находится в зависимости от многих условий, и в первую очередь от объема имеющейся информации. Чаще всего оцениваются степень насыщения подземных вод карбонатами или сульфатами кальция, сульфидные равновесия, устойчивость в растворе тех или иных форм железа и некоторые другие вопросы.

Теоретические решения задач по равновесию карбонатов кальция подробно рассмотрены у Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [1968] и О. А. Алекина и Н. П. Моричевой [1962], однако численные расчеты

Ионная сила природных вод

Место взятия пробы воды	ΣC , мг/л	μ , 10^{-3}	Источник сведений
Киев, град	26	0,60	А. М. Овчинников [1955]
Осипенко, дождь	93	1,8	
Адлер, дождь	70	1,3	
Там же	130	2,7	А. Н. Павлов (1962)
Атмосферные осадки СССР	46	0,92	
Атмосферные осадки Северо-Запада СССР	28	0,56	О. А. Алекин [1953] (по Е. С. Бурксер)
оз. Телецкое	68	1,18	
оз. Байкал, 1000 м	90	1,83	О. А. Алекин [1953]
оз. Чудское	163	2,46	
оз. Балатон	481	13,0	
оз. Севан	662	12,9	
Гавтиади, колодец	540	10,3	
Там же	440	8,6	А. Н. Павлов (1961)
Адлер, колодец	180	3,4	
оз. Ута (США)	1230	29,46	
Мертвое море, поверхность	192130	4936	О. А. Алекин [1953]
Там же, 300 м	261870	7360	
оз. Богатое	352000	7654	
оз. Кара-Богаз-Гол	280800	6400	
Петровско-Купольная опорная скважина, 1298—1300 м	4265	92,8	В. М. Завьялов [1960]
Там же, 1204—1206 м	82207	1389	
Олекская опорная скважина, 756 м Фергана, скважина	4360	108	А. С. Муромцев [1960]
Ухта, скважина	101982	1907	
Челекен, скважина	52002	1027	Л. С. Балашов [1960]
Пермская обл., скважина	252219	4992	
Омск, скважина 2102—2114 м	284600	6265	
Кяриз (Ср. Азия)	24013	449	
оз. Соленое (Тамань)	900	20	А. М. Овчинников [1955]
Лиман Цокур Малый (Тамань)	250200	6886	
Сернистый источник г. Чирка (Тамань)	91050	1731	
Лиман Кизилташский (Тамань)	31350	564	А. Н. Павлов (1960)
Краснодарский край, скважина	56520	1031	
Там же	5900	102	
Предкавказье, скважина	12100	185	
Там же	100	1,73	
Там же	17250	278	
Адлер, источник	900	21	
Там же	690	15	

на конкретном материале представляют самостоятельный интерес и открывают возможности для новых размышлений и выводов. Рассмотрим примеры решения задач.

1. В пределах Черноморского побережья Кавказа были выбраны 10 анализов грунтовых вод разной минерализации преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава с $pH = 6,9$. Для всех анализов рассчитывалась концентрация насыщения раствора кальцием для системы с постоянной суммой растворенных карбонатных компо-

нентов [Гаррелс, Крайст, 1968, стр. 81]. Степень насыщения K_n вычислялась как отношение фактической концентрации кальция к расчетной, и затем строилась зависимость между нею и общей

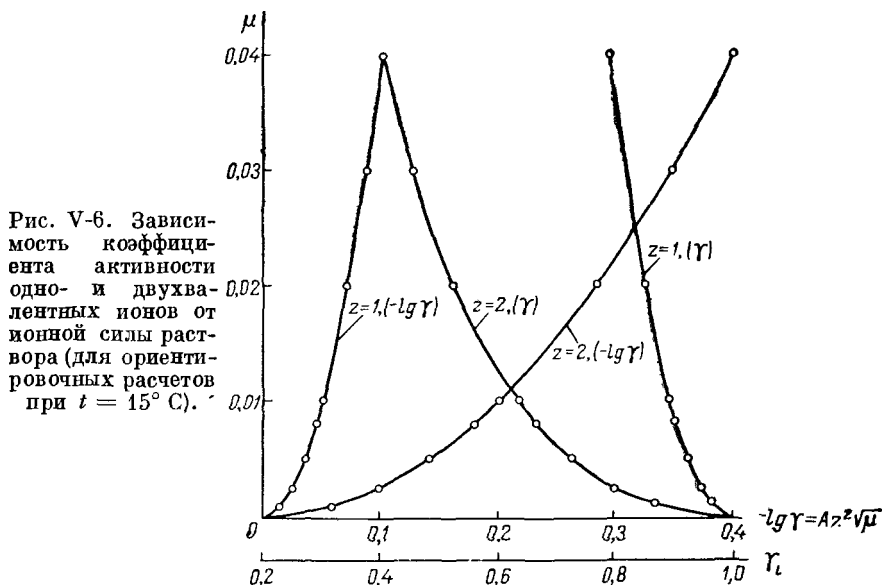


Рис. V-6. Зависимость коэффициента активности одно- и двухвалентных ионов от ионной силы раствора (для ориентировочных расчетов при $t = 15^\circ \text{C}$).

минерализацией воды (рис. V-7). Зависимость показала интересную связь между этими величинами. Оказалось, что для вод в основном гидрокарбонатного кальциевого состава с ростом минерализации коэффициент насыщения вначале закономерно увеличивается, а затем уменьшается, при этом экстремум кривой соответствует минерализации около 830 мг/л . По-видимому, при этой минерализации происходит выпадение из раствора карбоната кальция и гидрокарбонатный тип воды начинает переходить в сульфатный. Этот переход сопровождается увеличением недосыщенности раствора карбонатом кальция.

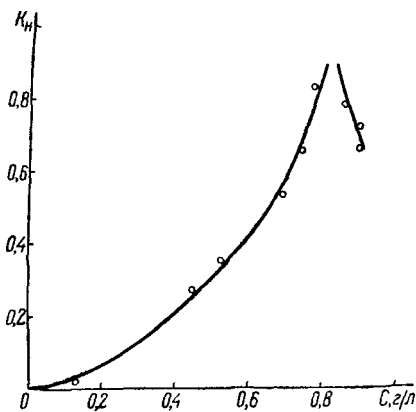


Рис. V-7. Изменение коэффициента насыщения природных вод кальцием (карбонатная форма) при увеличении минерализации.

Появление недосыщенности при увеличении минерализации может иметь место в том случае, когда за счет испарения происходит понижение уровня грунтовых вод, а зона аэрации не содержит карбонатных солей. Очевидно, выпадение карбонатов кальция в зоне аэрации происходит в виде слоя, отвечающего положению уровня грунтовых

вод при критической минерализации, величина которой в основном зависит от значений pH и температуры. Ниже этого слоя, не контактируя с ним, воды становятся недосыщенными. В период питания атмосферные осадки, проходя через этот слой, растворяют его и возвращают карбонаты кальция в грунтовый поток. Таким образом, результаты проделанных расчетов хорошо согласуются с выводами и построениями, полученными при анализе режимных гидрохимических наблюдений с помощью уравнения смешения и кривой $C = \varphi(M)$ (см. гл. V), и дополняют их.

2. Попытки приблизительной оценки концентрации различных форм миграции элементов с переменной валентностью по замеренным величинам Eh и pH основаны на использовании уравнения Нернста:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox][H]^m}{[red]}, \quad (V-29)$$

где E_h — окислительно-восстановительный потенциал, в; E° — нормальный потенциал реакции, в; R — газовая постоянная, равная 8,315 Дж/град·моль; T — абсолютная температура, °K; F — число Фарадея, равное 96495 к/г-эке; n — число электронов, участвующих в реакции; $[ox]$ — активность окисленной формы, моль/л; $[red]$ — активность восстановленной формы, моль/л; $[H]$ — активность ионов водорода, моль/л; m — число ионов водорода (протонов), участвующих в реакции.

ТАБЛИЦА V-11

Замеренные и расчетные величины E_h , мв

Реакция	Расчетная формула, выведенная из уравнения Нернста	Хилово, скв. 1-бис		Старая Русса, скв. 9	
		Замеренное	Расчетное	Замеренное	Расчетное
$S'' \rightleftharpoons S_{\text{аморфн}} + 2e$	$E_h = 461 - 28 \lg [S'']$		-160		-125
$HS' + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$	$E_h = 254 - 63pH + 7 \lg \frac{[SO_4^{2-}]}{[HS']}$	-127	-176	+135	-177
$S'' + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$E_h = 148 - 56pH + 7 \lg \frac{[SO_4^{2-}]}{[S'']}$		-212		-193

Примечания. 1. Константы диссоциации сероводорода $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$. 2. Коэффициенты активности рассчитаны по уравнению Дебая — Хюккеля. 3. Значение нормального потенциала для реакции $S'' \rightleftharpoons S + 2e$ взято для аморфной серы [Левченко, 1950]. 4. Нормальные потенциалы остальных реакций рассчитаны по значениям свободных энергий образования [Гаррелс, Крайст, 1968].

По этому уравнению для хиловских и старорусских минеральных вод [Коротков, 1965б] рассчитаны теоретические значения E_h в предположении существования равновесия между ионными соединениями серы в жидкой фазе (H_2S , HS' , S'' , SO_4) и между жидкой и твердой фазами (S'' и Саморфн). Как видно из табл. V-11, для хиловских сероводородных вод измеренное значение E_h сопоставимо с расчетным. Разница в результатах может быть связана с одной стороны, с целым рядом допущений, принимаемых при расчетах, и, с другой — с погрешностью замера E_h , погрешностями химического анализа и отсутствием синхронности в отборе проб на химический анализ и замере E_h и pH. Отсюда можно сделать вывод о том, что система серы в хиловских минеральных водах, имеющих концентрацию сероводорода ~ 25 мг/л, является потенциалобразующей.

В старорусских водах, содержащих очень небольшое количество сероводорода, расчетное значение E_h явно не совпадает с замеренным, что свидетельствует об отсутствии термодинамического равновесия в этих водах. Такого же рода явление установлено в минеральных водах бывшего курорта Сольцы.

На рис. V-8 показаны результаты опытов по окислению проб старорусских и хиловских вод кислородом воздуха, который пропускался в стакан для замера E_h с расходом 0,3 л/мин. При первом же соприкосновении артезианской воды с воздухом происходит резкий скачок, а затем постепенное увеличение E_h в течение 40—100 мин до постоянного значения (от 175 до 270 мВ), характеризующего наступление равновесия с кислородом воздуха. Для поверхностных вод равновесие наступает сразу и скачка потенциала почти нет. Было установлено, что при выходе артезианских вод в течение первых же минут вода обогащается кислородом; частично теряется свободная углекислота (20—30%) с выпадением части гидрокарбонатов в виде $CaCO_3$ и увеличением pH на 0,1—0,3 ед.; часть двухвалентного железа окисляется в трехвалентное; в сероводородных водах часть сероводорода окисляется до аморфной серы; часть железа выпадает в виде гидроокислов.

Из приведенных данных можно сделать ряд практических выводов по оборудованию и эксплуатации скважин на курортах Старой Руссы и Хилова. Так, было предложено переоборудование распределительного устройства в скважинах, используемых для получения лечебной питьевой воды, поскольку в распределительном баке происходят окислительные процессы, которые сопровождаются выпадением бальнеологически ценного железа, обнаруженного в виде пленок и хлопьев гидроокислов на стенках бака. Кроме того, увеличение E_h , видимо, сопровождается уменьшением реакционной способности воды относительно человеческого организма.

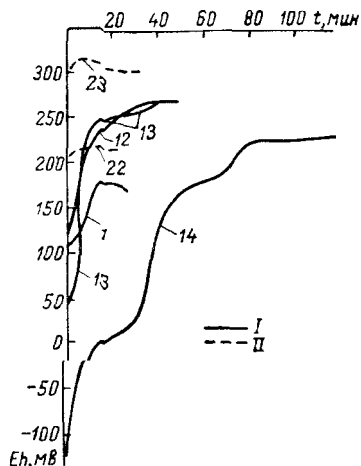


Рис. V-8. Изменение окислительно-восстановительного потенциала старорусских и хиловских минеральных вод и поверхностных вод района кислородом воздуха.

I — подземные воды; II — поверхностные воды; цифры на графике — номера проб воды.

3. Комплексный анализ гидрохимических, геохимических и гидрогеологических данных позволяет решать и более сложные вопросы, в частности проблему генезиса некоторых минеральных вод. Проиллюстрируем это на примере известных полюстровских железистых вод г. Ленинграда. В процессах генезиса этих вод до последнего времени оставалось много неясного. Различные точки зрения не подкреплялись достаточным фактическим материалом по химии вмещающих пород и окислительно-восстановительным условиям формирования железистых вод. С целью восполнения этого пробела было произведено изучение химического состава пород, минералогический анализ, изучение химического состава водных и солянокислых вытяжек из пород, изучение параметров окислительно-восстановительного состояния непосредственно на скважине завода минеральных вод (Коротков, Стронская, 1969).

ТАБЛИЦА V-12

Средние содержания окислов железа в продуктах четвертичных отложений на площади развития полюстровского водоносного горизонта

Геологический индекс пород	Литология	Число определений	FeO, %	Fe ₂ O ₃ , %	Σ
lgIIIvd b ₂	Песок	2	1,1	6,35	7,45
lgIIIvd b ₁	»	3	1,93	1,73	3,66
»	Глина	5	2,88	2,61	5,49
lgIIIvd och	Песок	2	1,98	0,45	2,44
»	Глина	1	1,89	1,42	3,31
gIIIvd lz	Суглинок и супесь	14	2,56	1,95	4,51
fIIIvd lz					
lg, fIIIvd kg + vg	Песок	2	1,09	0,32	1,41
	»	8	1,5	0,61	2,11
	Суглинок	5	2,7	1,35	4,05
	»	4	3,31	3,67	6,98
	»	16	2,27	1,60	3,87
mIIImk	Песок	5	2,36	1,72	4,18
gIIms		6	2,30	1,66	3,96
fIIIdn—ms					
gIIIdn	Суглинок				

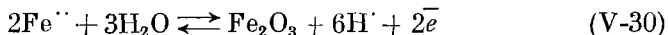
В табл. V-12 представлены средние значения содержания окислов железа в водовмещающих межморенных четвертичных отложениях и ближайших водоупорах. Весь разрез обогащен железом. Содержание окислов двух- и трехвалентного железа примерно равное. Судить по соотношению Fe₂O₃/FeO о характере окислительно-восстановительной обстановки осаждения железа трудно [Сташук, 1968]. Большое количество железосодержащих минералов, обычно хорошо переходящих в раствор в соляной кислоте, подтверждается и материалами солянокислых вытяжек, содержание железа в которых достигает 200—450 мг на 100 г породы для межморенного горизонта и 300—800 мг на 100 г породы для перекрывающего и под-

стилающего водоупоров, причем более ожелезнена нижняя морена. Какой-либо закономерности в распределении железа по площади не намечается, да ее и трудно ожидать по твердой фазе при малом числе скважин. Результаты минералогического анализа тех же образцов свидетельствуют о том, что большую часть тяжелой фракции составляют различные минералы железа; всегда встречаются окислы и гидроокислы (гематит, магнетит, ильменит, гётит, лимонит), сульфиды, главным образом пирит, карбонаты (сидерит). Парагенезис таких минералов говорит о неустойчивой окислительно-восстановительной обстановке и о том, что в условиях близкого залегания к поверхности должны идти процессы перехода одних минералов в другие. Действительно, сидерит и часто окислы по своему облику и агрегатному состоянию носят вторичный характер. В отношении генезиса железистых вод по результатам минералогического анализа можно говорить лишь о том, что имеется возможность образования железа как в результате восстановления окислов, так и окисления сульфидов.

Однозначно решить этот вопрос можно только проанализировав условия формирования железистых вод на основании изучения их окислительно-восстановительного состояния. По скважине на заводе минеральных вод получены следующие параметры: $pH = 6,1$; $Eh = +0,280$ в; $Fe^{2+} = 26$ мг/л $= 0,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л (родановым методом); $CO_{2\text{своб}} = 110$ мг/л; $HCO_3^- = 245$ мг/л. Все перечисленные параметры и компоненты определялись непосредственно у скважины, кроме железа, которое определялось в консервированной пробе.

Определим для равновесных условий (по данным величинам pH и концентрациям железа) величины окислительно-восстановительного потенциала сначала для реакции восстановления окислов и гидроокислов железа (гематита Fe_2O_3 , гётита $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, лимонита $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, магнетита Fe_3O_4), а затем для окисления пирита FeS_2 и сравним с замеренными. Промежуточные выкладки для получения величин нормальных потенциалов реакций по величине изобарного потенциала веществ, участвующих в реакции, а также вывод уравнения Нернста для каждой реакции опускаем. При расчетах в связи с небольшой минерализацией воды (ионная сила $\mu = 0,006$) и качественным характером основных выводов величины молярных концентраций приравниваем к активностям.

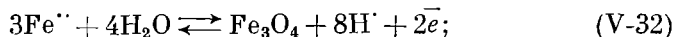
Для окислов трехвалентного железа можно написать равновесие



или

$$Eh = 0,728 - 0,059 \lg [Fe^{3+}] - 0,177pH = -0,190 \text{ в.} \quad (V-31)$$

Для окислов двух-трехвалентного железа

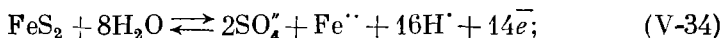


$$Eh = 0,980 - 0,0885 \lg [Fe^{2+}] - 0,236pH = -0,211 \text{ в.} \quad (V-33)$$

1 Три электрода дали результаты с разницей ± 5 мв.

В обеих реакциях равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала получилось значительно ниже замеренного, т. е. реакция идет вправо, в сторону окисления двухвалентного иона железа, окислы железа в этих условиях устойчивы.

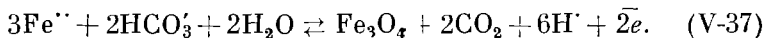
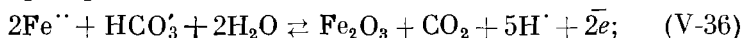
Рассмотрим реакцию окисления пирита:



$$\begin{aligned} E_h &= 0,354 - 0,067\text{pH} + 0,0042 \lg [\text{Fe}^{2+}] = \\ &= 0,354 - 0,422 - 0,014 = -0,082\text{в}. \end{aligned} \quad (\text{V-35})$$

Поскольку замеренная величина E_h значительно выше, реакция идет также вправо, в сторону окисления пирита, который в данной окислительно-восстановительной обстановке неустойчив. Окисление пирита сопровождается увеличением в воде содержания сульфат-иона и водородного иона, т. е. уменьшением pH и переходом в раствор железа. Действительно, как показала гидрогеологическая съемка, ореолы повышенного содержания железа совпадают с участками максимального содержания в воде сульфат-иона и наименьших значений pH. По-видимому, основной причиной появления в воде повышенного содержания железа является окисление пирита, а не восстановление окислов железа, как это предполагалось ранее [Овчинников, 1963].

Возникает вопрос, за счет чего удерживается железо, перешедшее в раствор при окислении пирита, почему не происходит дальнейшее его окисление до окислов и гидроокислов. Для того чтобы разобратся в этом процессе, напомним реакции окисления железа в присутствии гидрокарбонат-иона:



Из реакций (V-36) и (V-37) видно, что для того чтобы удержать железо в растворе, т. е. чтобы реакция сдвинулась влево, необходим избыток ионов водорода и углекислоты (принцип Ле-Шателье). По этим реакциям нетрудно подсчитать, что для удержания в растворе 26 мг железа соответственно необходимо 10—14 мг/л CO_2 и около 1 мг/л $[\text{H}^+]$, что соответствует pH около 3. При более высоких pH содержание CO_2 должно быть значительно большим. В. М. Гортиков, Е. В. Ренгартен и А. А. Горюнов [1937] получили следующую зависимость для равновесных содержаний $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{CO}_2]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ на основании 1-й и 2-й констант диссоциации угольной кислоты и произведения растворимости FeCO_3 :

$$p[\text{Fe}^{2+}] = 5,87 - 2p[\text{HCO}_3^-] + p[\text{CO}_2]. \quad (\text{V-38})$$

В полустровской воде на основании определений у скважины имеем:

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= 245 \text{ мг/л} = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad p[\text{HCO}_3^-] = 2,40; \\ [\text{CO}_2] &= 110 \text{ мг/л} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad p[\text{CO}_2] = 2,61; \\ [\text{Fe}^{2+}] &= 26 \text{ мг/л} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad p[\text{Fe}^{2+}] = 3,34. \end{aligned}$$

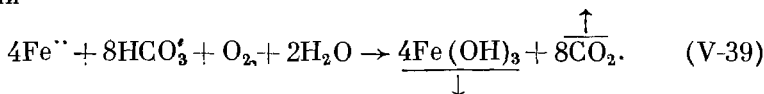
Из уравнения (V-38) получим

$$p[\text{Fe}^{++}] = 5,87 - 4,80 + 2,61 = 3,48,$$

т. е. величину, очень близкую к результатам анализа. Таким образом, можно констатировать, что 110 мг/л CO_2 является равновесным содержанием и уменьшение концентрации свободной углекислоты в воде приведет к окислению иона двухвалентного железа. Поскольку при процессах окисления пирита в данных геологических условиях (мало пирита, наличие примесей карбонатных минералов, нейтрализующих раствор) рН нигде не снижается меньше 6,1, можно утверждать, что концентрация углекислоты является основным фактором, контролирующим содержание железа в воде.

Трудно однозначно ответить на вопрос, с чем связано обогащение на отдельных участках воды межморенного горизонта углекислотой. На гидрогеологической карте намечается связь участков распространения железистых вод с болотными массивами и «окнами» в верхнем водоупоре, через которые могут просачиваться в межморенный горизонт обогащенные углекислотой болотные воды. В районе Полюстрово раньше тоже существовали болота, ныне осушенные и представляющие собой погребенные торфяники, в которых может продуцироваться углекислота. Другим источником углекислоты может являться органическое вещество самого межморенного горизонта, которым обогащены глинистые прослои. Результаты химического анализа спонтанных газов свидетельствуют о повышенном содержании метана и углекислоты в водоносном горизонте.

Рассмотрим теперь процессы окисления полюстровской железистой воды при выходе ее на поверхность. В. М. Гортиков, Е. В. Ренгартен и А. А. Горюнов [1937] показали, что такое окисление идет по реакции



Из этой реакции видно, что вместе с железом из воды уходит вдвое большее количество миллиграмм-эквивалентов бикарбоната-иона, или на 26 мг Fe^{++} — 49,3 мг HCO_3' . Фактически же, как показывают многочисленные анализы воды, из которой выпало все железо, содержание гидрокарбонат-иона падает от 245 мг/л¹, полученных в пробе непосредственно у скважины, до 45—50, т. е. одновременно выпадает в осадок кальцит.

Изменение состава воды сопровождается соответственным увеличением Eh (окисление) и рН (увеличение щелочности в связи с уходом из воды $\text{CO}_{2\text{своб}}$). Была прослежена скорость этого процесса в открытых бутылках с водой из скважины Полюстровского завода. На рис. V-9 видно, что интенсивное выпадение железа из воды начинается только на третий день. Это явление проверялось несколько

¹ Во всех литературных источниках и на этикетках состав полюстровской воды дается по пробам, из которых вместе с железом выпала часть HCO_3' и Ca^{++}

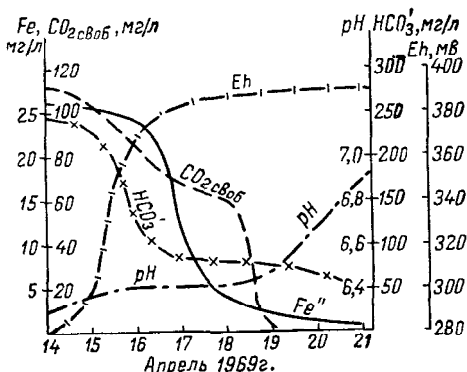
раз и установлено, что ни перемешивание воды, ни продувание через нее воздуха не приводят к быстрому изменению pH и Eh, как это наблюдается в приведенном примере для хилловских и старорусских минеральных вод. Такая забуференность полюстровских вод имеет очень большое практическое значение для использования их в бальнеологических целях. В связи с этим становится объяснимым целебное действие полюстровских вод, применявшихся в XIX в. не только для внутреннего употребления, но и в виде ванн и душей.

4. Из задач теоретической группы значительный геохимический интерес представляют вопросы о возможных формах нахождения элементов в природных водах. Методика расчетов и построение диаграмм хорошо освещена в литературе [Гаррелс, Крайст, 1968; Шемякин, 1967 и др.], однако для многих элементов теоретические решения такого рода еще не выполнены.

Попробуем, например, на основе физико-химических равновесий рассмотреть формы миграции мышьяка в природных водах и оценить возможности образования реальгар-аурипигментовых руд из углекислых мышьяковистых вод [Шемякин, Павлов, 1967].

Известные в настоящее время углекислые мышьяковистые воды связаны с зонами глубокой циркуляции и, как правило, формируются в областях альпийской складчатости и активного вулканизма. В СССР наиболее интенсивные проявления этих вод встречаются на Южном Сахалине, Камчатке, в Забайкалье и Закавказье.

Рис. V-9. Изменение во времени pH, Eh и содержаний Fe^{2+} , HCO_3^- , CO_2 своб в воде скважины Полюстровского завода минеральных вод при ее окислении кислородом воздуха.



Природе этих вод и их рудообразующей деятельности посвящен целый ряд работ [Аверьев, 1960, 1962; Иванов, 1955 и др.]. Однако некоторые вопросы, связанные с генезисом и поведением мышьяка в этих водах, остаются до сих пор дискуссионными, их проверка физико-химическими расчетами представляет известный интерес.

При изучении углекислых мышьяковистых вод возникают следующие вопросы: 1) в каких формах присутствует и может присутствовать мышьяк в природных водах; 2) какова возможность растворения реальгара и аурипигмента или их образования из природного раствора в связи со значительными скоплениями этих минералов в районе источников; 3) каковы возможные максимальные концентрации мышьяка в природных водах.

Первый вопрос решался с помощью вычислений полей устойчивости различных ионных форм мышьяка H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} (табл. V-13) в координатах Eh — pH (см.

Вычисление полей устойчивости основных ионных форм мышьяка

Реакции	ΔF° реакции	E°	Уравнения
$\text{AsO}_4''' + \text{H}^+ \rightarrow \text{HAsO}_4''$	-17,0		$\text{pH} = 12,46$
$\text{H}_2\text{AsO}_3' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_4'' + 3\text{H}^+ + 2e^-$	28,09	0,61	$\text{Eh} = 0,61 - 0,0885\text{pH}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4' + 3\text{H}^+ + 2e^-$	30,73	0,66	$\text{Eh} = 0,663 - 0,0885\text{pH}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_4'' + 4\text{H}^+ + 2e^-$	40,63	0,88	$\text{Eh} = 0,88 - 0,118\text{pH}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	25,83	0,56	$\text{Eh} = 0,56 - 0,059\text{pH}$
$\text{H}_2\text{AsO}_3' + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$	-12,54		$\text{pH} = 9,18$
$\text{AsO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}^+$	0,46		$\text{pH} = 0,34$

рис. V-10). Расчеты производились для стандартных условий (температура 25° С и давление 760 мм рт. ст.) с помощью табличных данных о стандартных значениях изменения свободной энергии ΔF_f° образования соединений мышьяка.

Диаграммы показывают, что при значениях Eh — pH , характерных для природных вод, наиболее распространенными формами могут быть H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}_3'$, H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4'$, HAsO_4'' . Как видно из диаграммы, для большинства природных вод основной формой нахождения мышьяка является мышьяковистая кислота H_3AsO_3 . Для вод со слабокислой, нейтральной и слабощелочной средой могут преобладать ионные формы мышьяковой кислоты $\text{H}_2\text{AsO}_4'$, HAsO_4'' .

В соответствии с измеренными значениями Eh + (16,4 — 277) мв и pH (6,1 — 6,4) для углекислых мышьяковистых вод Юж. Сахалина, Камчатки и Закавказья [Аверьев, 1960] преобладающими формами мышьяка в этих водах являются мышьяковистая

кислота H_3AsO_3 и ион мышьяковой кислоты $\text{H}_2\text{AsO}_4'$. В случае сильно кислых вод ($\text{pH} < 0,34$) мышьяк может встречаться в форме катиона AsO^+ , а в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 12,5$) в форме AsO_4''' .

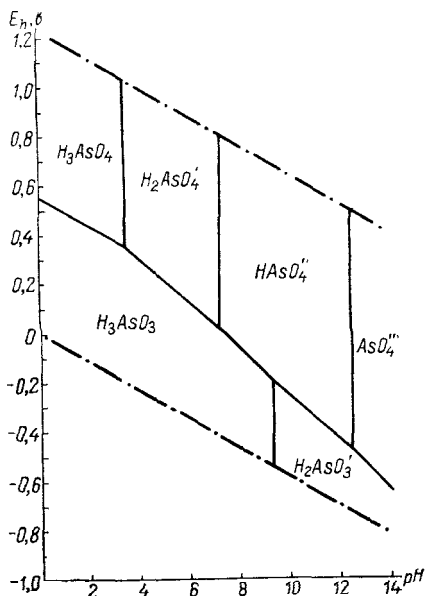


Рис. V-10. Диаграмма полей преобладания основных форм мышьяка в природных водах.

По второму вопросу составлены диаграммы полей устойчивости реальгара и аурипигмента в координатах $Eh-pH$. В соответствии с расчетами при суммарной активности серы 10^{-1} моль, что приблизительно соответствует пределу насыщения воды сероводородом, границы $As_2S_2 - As_2S_3$ определяются уравнениями

$$Eh = 0,165 - 0,059pH \text{ (поле } H_2S); \quad (V-40)$$

$$Eh = 0,043 - 0,03pH \text{ (поле } HS'); \quad (V-41)$$

При условиях, определяемых уравнениями

$$Eh = 0,378 - 0,074pH$$

$$\text{(поле } SO_4^{2-} \text{ для } As_2S_2); \quad (V-42)$$

$$Eh = 0,388 - 0,072pH$$

$$\text{(поле } SO_4^{2-} \text{ для } As_2S_3), \quad (V-43)$$

происходит растворение реальгара и аурипигмента ($\Sigma S = 10^{-1}$).

На рис. V-11 представлены границы полей устойчивости для реальгара, аурипигмента, арсенолита и окисла As_2O_5 . Окисел состава As_2O_5 хорошо растворим в воде и в природных условиях в присутствии воды не может существовать. В поле его устойчивости следует рассматривать только равновесия между ионами мышьяковой кислоты (рис. V-10). В зависимости от кислотности среды арсенолит растворяется с образованием мышьяковистой кислоты и ее ионов.

Расчет по реакции $As_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 2H_2AsO_3 + 3H_2S$ приводит к выводу о том, что из растворов, содержащих мышьяковую кислоту, даже при концентрации $\sim 10^{-15}$ моль/л возможно образование аурипигмента, если раствор насыщен сероводородом. При значительно более низких концентрациях сероводорода (суммарная активность 10^{-5}) образование аурипигмента возможно при концентрациях мышьяковой кислоты более 10^{-10} моль/л.

В условиях щелочной среды при указанных концентрациях должно происходить образование реальгара.

Сульфиды мышьяка способны растворяться в карбонатных растворах, имеющих явно выраженную щелочную реакцию. Из таких растворов выпадение сульфидов ограничено. Это связано с процессами комплексобразования. Однако в кислой среде карбонатные комплексы разрушаются. Поэтому из природных углекислых вод,

имеющих явно выраженную щелочную реакцию. Из таких растворов выпадение сульфидов ограничено. Это связано с процессами комплексобразования. Однако в кислой среде карбонатные комплексы разрушаются. Поэтому из природных углекислых вод,

содержащих соединения мышьяка, при наличии сероводорода возможно выпадение сульфидов.

Возможные максимальные концентрации мышьяка в природных водах могут быть охарактеризованы следующими экспериментальными величинами растворимости, г/л: As_2S_3 (18°C) — $5,2 \cdot 10^{-4}$, As_2O_3 (15°C) — 14,95, $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ (25°C) — 0,13. Однако максимальные концентрации мышьяка в природных водах ограничены присутствием ионов Fe^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Ag^+ и некоторых других, которые образуют с мышьяком трудно растворимые соединения.

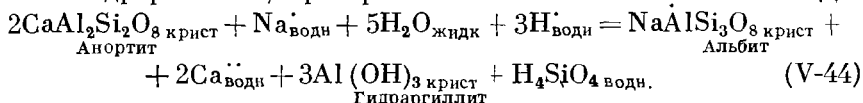
Схема, по которой решалась рассмотренная задача, является типичной для установления миграционных форм химических элементов в природных водах и оценки устойчивости в них различных минеральных соединений. Однако с помощью этой схемы могут решаться и более общие задачи, носящие генетический характер.

5. Примером может служить анализ возможности образования хлоркальциевых вод (тип IIIб, по Алекину — Посохову, см. гл. I; Павлов, Шемякин, 1970) в процессе альбитизации плагиоклазов.

Воды этого типа широко распространены в природе и встречаются в самых разнообразных горных породах: изверженных, осадочных и метаморфических. Как правило, превращение вод из натриевых в кальциевые сопровождается ростом минерализации и переходом соленых вод в рассолы. Самые высокоминерализованные из них являются почти чистыми хлоридными кальциевыми, иногда магниво-кальциевыми.

В то же время среди хлоридных кальциевых встречаются воды соленые и солоноватые. Происхождение этих вод обсуждается в литературе уже много лет, но до сих пор вопрос не нашел своего окончательного решения. Среди различных гипотетических положений часто высказывается соображение об альбитизации плагиоклазов как о процессе, в результате которого хлоридные натриевые воды переходят в хлоридные кальциевые. Чтобы говорить о возможности этого процесса достаточно уверенно, необходимо провести его физико-химический анализ. Ниже рассматривается альбитизация плагиоклазов в нормальных условиях ($p = 1 \text{ ат}$, $t = 25^\circ\text{C}$) при воздействии на них натриевых вод.

Процесс альбитизации является довольно сложным и может быть представлен в виде нескольких реакций, отличающихся по начальным и конечным продуктам. Одна из них может протекать с образованием гидраргиллита, ортокремниевой кислоты и ионов кальция:



Можно рассчитать свободную энергию этого процесса¹

$$\Delta F_f^\circ = -300,3 - 132,18 \cdot 2 - 272,4 \cdot 3 - 850,4 + 932,7 \cdot 2 + \\ + 62,589 + 56,695 = -20,821 \text{ ккал.}$$

¹ Здесь и дальше величины свободных энергий компонентов, входящих в реакции, взяты по А. Г. Булаху [1968] и Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту [1968].

Отрицательное значение величины свободной энергии показывает, что процесс идет слева направо, т. е. альбитизация возможна¹. Константа равновесия для реакции может быть рассчитана как

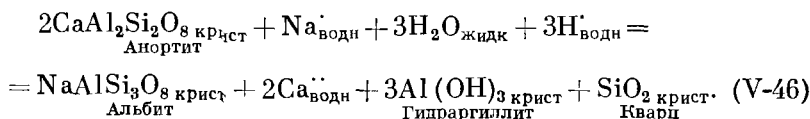
$$\ln K = -\frac{\Delta F_f^\circ}{RT} \quad (R = 0,001987 \text{ ккал/град}; T = 298,15^\circ \text{ C});$$

$$\lg K = -\frac{-20,821}{1,364} = 15,265.$$

В результате зависимость константы равновесия от активностей ионов кальция, натрия, водорода и ортокремниевой кислоты выражается уравнением

$$K = \frac{[\text{Ca}^{++}]^2 [\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{Na}^+][\text{H}^+]^3}; \quad \lg K = 2 \lg [\text{Ca}^{++}] + \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4] - \\ - \lg [\text{Na}^+] + 3\text{pH}. \quad (\text{V-45})$$

Для большинства природных вод с границами pH 4,4—8,3 [Павлов, Шемякин, 1967] высокие концентрации ортокремниевой кислоты невозможны. Кроме того, в рассматриваемых условиях ортокремниевая кислота переходит в основном в коллоидную форму, которая в высокоминерализованных водах и в присутствии гидрагиллита может коагулировать и осаждаться (см. гл. I). Поэтому в качестве конечного продукта возможно образование низкотемпературного кварца. В ряде случаев кремний из растворов может осаждаться непосредственно в виде кварца. По приведенным соображениям можно рассмотреть реакцию альбитизации в следующем виде:



Для этой реакции величина свободной энергии $\Delta F_f^\circ = -26,301 \text{ ккал}$, а константа равновесия может быть выражена через $\lg K = 19,282$. Уравнение для константы равновесия принимает вид

$$K = \frac{[\text{Ca}^{++}]^2}{[\text{Na}^+][\text{H}^+]^3}; \quad \lg K = \lg \frac{[\text{Ca}^{++}]^2}{[\text{Na}^+]} + 3\text{pH} = 19,282. \quad (\text{V-47})$$

Это уравнение в координатах $\lg \frac{[\text{Ca}^{++}]^2}{[\text{Na}^+]} - \text{pH}$ изображается прямой линией, пересекающей ось pH в точке со значением 6,427 при условии $[\text{Ca}^{++}]^2 = [\text{Na}^+]$, т. е. в случае, когда активности ионов кальция и натрия равны единице (рис. V-12). Если записать $[\text{Ca}^{++}] = \gamma_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{Ca}}$, $[\text{Na}^+] = \gamma_{\text{Na}} \cdot C_{\text{Na}}$, то нетрудно увидеть, что при $\text{pH} = 6,427$, т. е. при $[\text{Ca}^{++}] = [\text{Na}^+] = 1$, $r_{\text{Ca}}/r_{\text{Na}} = \frac{2\gamma_{\text{Na}}}{\gamma_{\text{Ca}}}$. Коэффициент активности иона натрия при одном и том же значении ионной

¹ По реакции (V-44) принимается, что исходный раствор является преимущественно хлоридным натриевым.

силы всегда больше коэффициента активности иона кальция. А это значит, что случай равенства активностей кальция и натрия единице всегда свидетельствует о существовании хлор-кальциевых вод в понимании В. А. Сулина [1948]. Например, для морской воды в случае ее воздействия на анортит по реакции (V-46) отношение r_{Ca}/r_{Na} при $pH = 6,427$ составит приблизительно 6,2 ($\mu = 0,7$; $\gamma_{Na^+} = 0,74$; $\gamma_{Ca^{++}} = 0,24$) [Гаррелс, Крайст, 1968], что будет соответствовать значению $r_{Na}/r_{Cl} = 0,14$, т. е. крайней степени метаморфизма морской воды.

Если исходить из известного положения, что в системе $Na-Cl-Ca$ граница между хлоридными натриевыми и хлор-кальциевыми водами проходит при значении коэффициента $r_{Na}/r_{Cl} = 1$, то очевидно, что хлор-кальциевые воды возникают одновременно с реакцией альбитизации при любых значениях pH .

Если же рассматривать границу хлор-кальциевых вод по значению $r_{Na}/r_{Cl} = 0,85$ [Бунеев, 1956], то ему будет соответствовать величина $lg \frac{[Ca^{++}]^2}{[Na]^2}$, равная $-2,0132 + lg Na^+$ (з-эжв). По С. В. Бруевичу [Алексин, 1966, стр. 42], в океанской воде концентрация натрия составляет приблизительно 0,468 г-эжв/л. Тогда граница хлоридных кальциевых вод как граница метаморфизма морской воды будет выражаться уравнением (V-47) при значении $lg \frac{[Ca^{++}]^2}{[Na]^2}$ равном $-2,0132 + lg 0,468 = -2,343$. При этом pH равно 7,21 (рис. V-12).

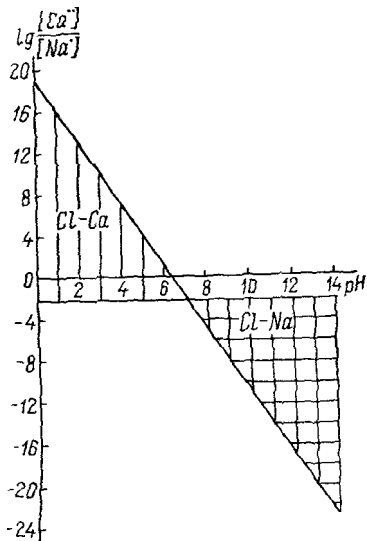
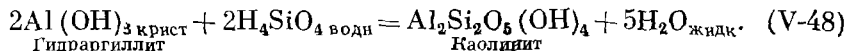


Рис. V-12. Поля преобладания хлоридных натриевых и хлоридных кальциевых вод при их взаимодействии с плагиоклазами.

Таким образом, можно говорить, что практически при $pH \geq 7$ воздействие морской воды на анортит не должно приводить к его альбитизации, так как такая система будет находиться в равновесии. При уменьшении pH начинается процесс альбитизации анортита, сопровождающийся одновременным метаморфизмом морской воды. Очевидно, что при другой минерализации действующего на анортит раствора равновесное состояние наступит при ином значении pH .

Реакция альбитизации анортита под действием натриевых вод может протекать с частичным образованием каолинита. Об этом свидетельствует процесс взаимодействия гидраргиллита с ортокремниевой кислотой, появляющейся в растворе при реакции



Величина свободной энергии этой реакции, равная $-22,55$ ккал, говорит о протекании ее слева направо и позволяет ожидать, что

В настоящее время трудно еще решить, в каких условиях альбитизация плагиоклазов в хлоридных натриевых водах протекает интенсивней и полнее, однако некоторые региональные материалы по геохимии подземных вод и пород, а также экспериментальные работы при высоких температурах и давлениях позволяют предполагать, что с повышением температуры и давления процесс водной альбитизации идет слабее, а при температурах 300—600° С и давлениях до 1000 ат происходит уже превращение альбита в анортит [Виар, Сабатье, 1965].

В табл. (V-14), составленной по материалам А. Б. Ронова, М. С. Михайловского и И. И. Солодкиной [1963], приводятся данные по соотношению натрия и кальция в кварцево-полевошпатовых песчаных породах Русской платформы. Эти породы являются водоносными горизонтами и комплексами, в которых на глубинах в несколько сотен метров уже развиты воды преимущественно хлоридного натриевого и кальциево-натриевого состава.

ТАБЛИЦА V-14

Изменение щелочности песчаных пород Русской платформы в зависимости от глубины их залегания

Глубина, м	Число средних проб	Число образцов в пробах	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO}}$
0—500	245	2547	0,112
500—1000	61	1231	0,147
1000—1500	44	1233	0,216
1500—2000	46	901	0,348
2000—2500	20	255	0,161
2500—3000	5	50	0,165

Табл. V-14 показывает, что до глубины 1500—2000 м в песчаных породах наблюдается закономерное увеличение относительного количества натрия над кальцием, что может быть связано с альбитизацией основных плагиоклазов. Возможно поэтому в этих же песчаных

ТАБЛИЦА V-15

Изменение степени метаморфизации соленых подземных вод в песчаных породах центральной части Русской платформы в зависимости от глубины их залегания

Глубина, м	Число анализов	Общая минерализация, г/л	$\frac{r \text{ Na}}{r \text{ Cl}}$
0—500	18	13,4	1,06
500—1000	21	73	0,84
1000—1500	18	207	0,81
1500—2000	5	246	0,66

горизонтах с увеличением глубины наблюдается закономерное увеличение иона кальция в подземных водах (табл. V-15). Глубже 2000 м отношение натрия к кальцию в породах уменьшается, что может свидетельствовать о затухании процесса альбитизации. По данным В. А. Покровского [1961] и Б. Г. Поляка, температура в этом интервале глубин колеблется где-то в пределах 40—60° С.

Однако судить об абсолютном значении температуры, при которой процесс альбитизации и одновременной метаморфизации соленых хлоридных натриевых вод существенно замедляется, еще нельзя. Опыты по исследованию системы «альбит + раствор CaCl_2 » при высоких температурах показали, что в ней идет процесс замещения натрия альбита на кальций водного раствора [Виар, Сабатье, 1965]. В условиях опыта от 300 до 600° С степень замещения изменялась от 13 до 100%. В качестве образующихся промежуточных фаз отмечались кристобалит, следы волластонита. При 600° С конечными продуктами были анортит и кварц.

На основании произведенных термодинамических расчетов для нормальных условий и известных экспериментальных данных можно сделать вывод об устойчивости альбита в хлоридных натриевых растворах и о тенденции анортита к альбитизации. С повышением температуры степень альбитизации анортита под действием хлоридных натриевых вод уменьшается, а при температурах выше 300° С наблюдается обратный процесс: альбит переходит в анортит.

Рассмотренные процессы помогают объяснить ряд важных геохимических закономерностей кальциево-натриевых отношений в кварцево-полевошпатовых породах и находящихся в них подземных водах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПОДЗЕМНОГО ПОТОКА

Наиболее точные результаты измерения действительной скорости и установления направления потока дают индикаторные методы. Суть этих методов, как известно, заключается в том, что в некоторую точку потока помещают какой-нибудь трассер и тем или иным способом следят за его движением.

При индикаторном методе очень важное значение приобретает выбор трассера, который для каждого конкретного случая должен обеспечить ряд основных требований: обладать устойчивостью в растворе данного состава и концентрации, низкими сорбционными потерями в грунтах, фильтре скважин и т. д., обеспечивать простоту и достаточную чувствительность при обнаружении, быть недорогим.

Следует сказать, что обсуждаемый вопрос изучен вообще достаточно хорошо и по нему известна обширная библиография. Поэтому остановимся лишь на некоторых сторонах индикаторного метода, которые в известной нам литературе не нашли должного отражения.

Вначале рассмотрим выбор количества индикатора, необходимого для постановки опыта. Приводимые в литературе рекомендации, как правило, являются весьма условными и должны уточняться, исходя из конкретной обстановки, по которой можно судить об ожидаемых величинах действительной скорости потока. Кроме того, следует иметь в виду, что через точку наблюдений (при способе контрольных водопунктов) обычно проходит лишь самая верхняя и часто незначительная часть потока (наблюдательные несовершенные скважины, колодцы, источники). Чтобы наши рассуждения были достаточно наглядны, приведем данные по индикаторному определению действительной скорости грунтового потока, выполненному в 1965 г. на Мяо-Чанском хребте юга Дальнего Востока Ленинградским горным институтом (В. А. Кирюхин, А. Н. Павлов и др.).

Исследуемый поток был приурочен к небольшой бадке с крутыми бортами и уклоном по тальвегу около 0,25. Ширина потока в средней наиболее мобильной части могла быть принята равной ~ 10 м, он был вскрыт горными выработками в двух точках, расположенных друг от друга по направлению течения на расстоянии около 100 м. Поваренная соль, выбранная в качестве индикатора, должна была запускаться в виде концентрированного раствора в верхнюю выработку, а в нижней планировалось организовать режимные наблюдения за концентрацией хлоридов. Исходя из таких условий, необходимо было установить количество индикатора, частоту режимных наблюдений, обеспечивающих успех опыта.

Первый вопрос решался следующим образом: 1) при ширине потока 10 м и средней пористости водовмещающих пород 0,2 (дельюй) рассчитывался объем воды, в которую должен поступить электролит; 2) определялась фоновая концентрация хлор-иона в источнике $Cl' \approx 15 \text{ мг/л}$ (25 мг/л NaCl); 3) при ориентации на контрольную концентрацию хлор-иона 60 мг/л (приблизительно 100 мг/л NaCl) при условии равномерного его распределения по всему объему потока вычислялось необходимое для эксперимента количество поваренной соли (приблизительно 150 кг). Очевидно, что в реальных условиях раствор индикатора распределится не равномерно по всему потоку (как принималось для расчета), а образует более или менее сосредоточенный ореол. Поэтому полученное количество соли можно было бы рассматривать как значительно завышенное. Однако, принимая во внимание, что контрольным водоупунктом является источник, обеспечивающий незначительную глубину дренирования потока, можно ожидать, что основная масса индикатора пройдет под точкой измерения. Это обстоятельство позволяет

рассматривать как оптимальную величину. Результаты эксперимента подтвердили правильность сделанного выбора.

Второй вопрос касается частоты режимных наблюдений, которая может быть определена из значений ожидаемых скоростей. Проще всего ожидаемую скорость оценить по уклону и вероятному (справочному) значению коэффициента фильтрации, выбираемому по характеру водовмещающих пород. В нашем случае это грубообломочный материал, представленный дресвой, щебнем с песчаным грубозернистым заполнителем и плитами различными полускальных пород. Коэффициент фильтрации таких отложений можно принять равным приблизительно 10 м/сутки. Уклон зеркала потока, по-видимому, весьма близок уклону тальвега балки (0,25). При пористости и скважности 0,2 ожидаемая действительная скорость будет равна 12,5 м/сутки.

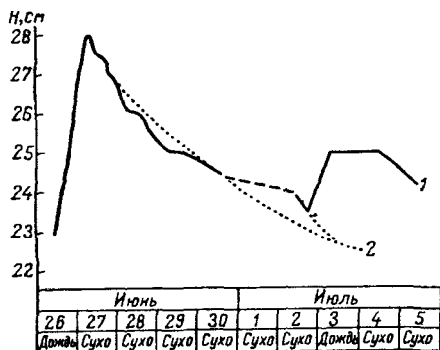
Рис. VI-1. Определение ожидаемой действительной скорости потока по кривой спада уровня подземных вод на хр. Мяо-Чан.

Кривая: 1 — фактическая, 2 — принятая для расчета скорости.

Ожидаемая скорость потока иногда может быть оценена и другим путем. В тех случаях, когда водоупункт имеет хорошо выраженную водосборную площадь, действительная скорость дренируемого им потока может быть определена по данным режимных наблюдений. Для этого необходимо знать величину расхода (уровня) перед началом выпадения достаточно интенсивного дождя. Затем следует продолжить наблюдения до появления максимальных значений и далее проследить весь спад дебитов (уровней) до исходных (преддождевых) величин. Время, прошедшее от начала дождя до появления максимального дебита, отражает скорость инфильтрации атмосферных осадков, время спада характеризует интенсивность подземного стока t_p . Зная максимальное расстояние от источника до границы водосборной площади l , нетрудно оценить действительную скорость $v_d \approx l/t_p$.

В рассматриваемом опыте при максимальном расстоянии от точки запуска до границы водосборной площади $l = 500 \text{ м}$ время добегания составило ~ 10 суток. В результате ожидаемое значение действительной скорости оказалось равным $\sim 50 \text{ м/сутки}$ (рис. VI-1).

При таких скоростях движения воды замеры на контрольной точке следует делать довольно часто. Размеры образуемого индикатором ореола зависят от многих факторов и, в частности, от длительности его запуска. В нашем случае в силу объективных причин загрузка раствора поваренной соли могла быть выполнена за 2—3 ч. А это значит, что размеры солевого ореола уже при запуске



могли быть несколько более 4—6 м. Естественно, что при движении в потоке длина этого ореола может значительно увеличиваться. Однако при выборе режима наблюдений следует исходить из наиболее неблагоприятных условий, а именно: из максимальных скоростей и минимальной протяженности ореола. Кроме того, желательно получить достаточно представительную кривую. Исходя из всех этих соображений был принят интервал опробования в контрольной точке 1 ч, что впоследствии дало хорошие результаты.

Общая продолжительность эксперимента составила около 4 суток, при этом измеренная величина действительной скорости оказалась равной 25—30 м/сутки (рис. VI-2). Благодаря тому, что наблюдения за концентрацией хлор-иона в контрольном источнике были продолжены до появления фоновых значений, имевших место перед началом эксперимента, оказалось возможным сделать ориентировочную оценку количества индикатора, прошедшего через контрольную точку. Расчет показал, что эта величина составила лишь около 3—5% от количества соли, помещенной в поток в точке запуска.

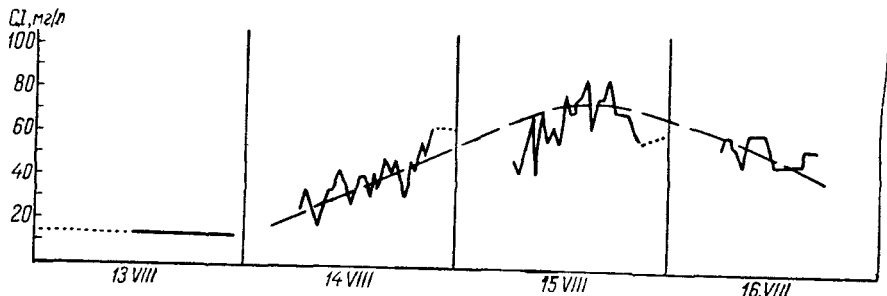


Рис. VI-2. Определение действительной скорости потока по контрольному водопункту, хр. Мяо-Чан, 1965 г.

В последние годы наряду с методами контрольных водопунктов широкое развитие получили методы, основанные на наблюдениях в одной скважине. Среди них могут быть выделены: метод разбавления, метод «заряженного тела», радиоиндикаторный и другие, подробно описанные в литературе [Гринбаум, 1965; Матвеев, 1963; Чураев, Ильин, 1967 и др.]. В случае, когда направление потока известно, наблюдения за скоростью движения солевого ореола (электролитический метод) могут осуществляться с помощью ВЭЗ. При описанном выше эксперименте опыт использования ВЭЗ оказался успешным. На наш взгляд, при исследовании грунтовых потоков, особенно со сложным движением, вертикальное электроразведывание часто может иметь значительное преимущество перед другими методами слежения за индикатором, так как позволяет при различных разностях электродов AB измерять скорости на различных глубинах и различных участках потока при установлении нескольких ВЭЗ в направлении фильтрации.

При использовании этого метода на хр. Мяо-Чан (1965 г.) оказалось, что удельное сопротивление грунтового потока в течение суток существенно и закономерно колеблется независимо от прохождения электролита (рис. VI-3). Из рис. VI-3 видно, что наиболее высокое сопротивление наблюдалось около нуля, а наиболее низкое около 13—14 ч.

В 1967—1968 гг. это явление исследовалось при участии А. Н. Павлова в Ленинградской области. Была сделана попытка определить действительную скорость потока по одной скважине, в которую запускался электролит (NH_4Cl). В скважине в течение 6 суток через

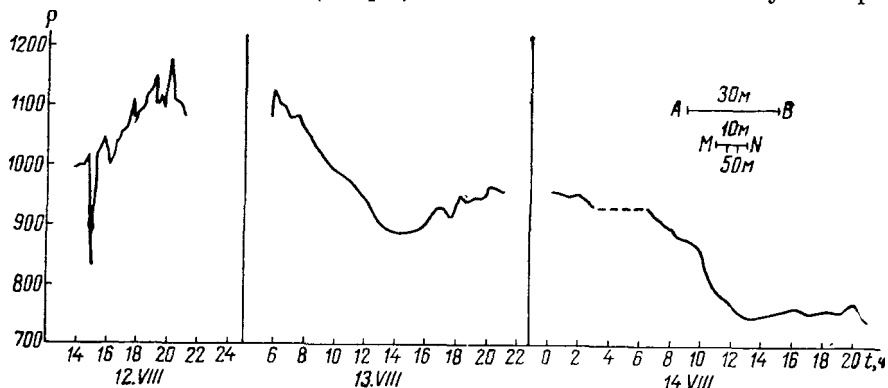


Рис. VI-3. Наблюдение за соевым ореолом с помощью ВЭЗ, хр. Мяо-Чан, 1965 г.

каждый час измерялась сила тока, возникающая в цепи обсадная труба — вода подземного потока — электрод, расположенный по центру скважины. Измерения показали, что сила тока, так же как и на Мяо-Чане, испытывает существенные и закономерные

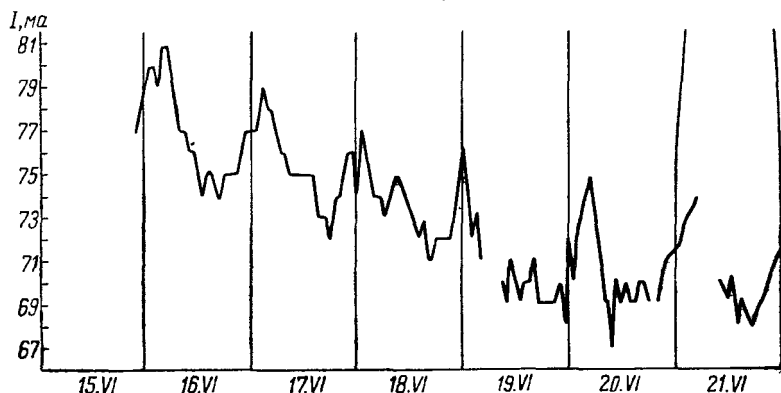


Рис. VI-4. Наблюдение за разубоживанием электролита по изменению силы тока в цепи обсадная труба — вода — электрод.

суточные колебания с практически одинаковой относительной амплитудой. Максимумы наблюдались ночью и в начале суток, а минимумы около 16—18 ч (рис. VI-4).

В качестве возможной основной причины этих колебаний рассматривались суточные изменения температуры в скважине. Для наблюдения за температурой применялся прибор, сконструированный студентом Ленинградского гидрометеорологического института

А. Гусевым, позволяющий измерять температуру в четырех точках. В качестве датчиков применялись диоды Д7Ж. Из рис. VI-5 видно, что в опытной скважине максимальная амплитуда колебания суточных температур за время наблюдений хорошо прослеживается до глубины 1 м. Эти колебания, по-видимому, оказались достаточными, чтобы вызвать заметные суточные изменения электропроводности. Известно, что электропроводность с ростом температуры растет, а с уменьшением концентрации уменьшается. Связь электропроводности с температурой показывает формула

$$\chi = \chi_{18} [1 + a(t - 18)], \quad (\text{VI-1})$$

где χ — электропроводность при температуре t , °C; χ_{18} — электропроводность при температуре 18° C; a — температурный коэффициент, величина которого для водных растворов большинства солей равна 0,022 [Жермен, 1937].

Приведенные данные показывают, что электрические методы слежения за движением индикатора, являясь наиболее удобными, требуют учета условий, в которых проводятся измерения. Наиболее правильный их учет требует организации (параллельно основным наблюдениям) измерений на безындикаторном участке для получения эталонной кривой, которая поможет правильно интерпретировать рабочую кривую. Эталонная кривая также может быть построена по данным, снятым на протяжении суток в скважине или колодце, в котором предполагается проводить опыт. Интерпретация рабочей кривой значительно упрощается при наличии параллельных температурных наблюдений.

Краткое обсуждение некоторых методов определения действительной скорости подземных вод и направления потока показало, что ряд важных вопросов, связанных с организацией этих работ и интерпретацией получаемых измерений, разработан еще недостаточно четко и требует дополнительных исследований.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСХОДА ПОДЗЕМНОГО ПОТОКА

Расход подземного потока по гидрохимическим данным может быть вычислен при косвенном и прямом их использовании. В первом случае достаточно определить скорость потока одним из рассмотренных выше методов, а затем по ней и данным о его ширине и мощности оценивается расход. Во втором случае задача решается непосредственно (на основе правила смещения). Очевидно, что второй путь

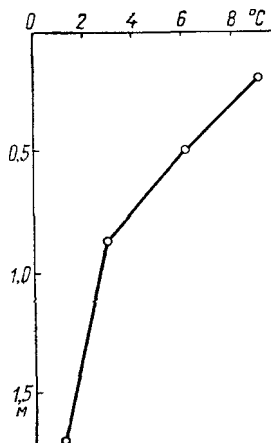


Рис. VI-5. Изменение максимальной суточной амплитуды температуры по глубине.

возможен только при определенных условиях, которые становятся ясны из уравнений [Зенин, 1961]

$$V_1 = \frac{C_2 - C}{C_2 - C_1}; \quad (\text{VI-2})$$

$$Q_1 = \frac{nQ_2V_1}{V_2}, \quad (\text{VI-3})$$

где V_1, V_2 — объем воды 1 и 2-го потоков в общей смеси, доли ед., $V_1 + V_2 = 1$; Q_1, Q_2 — расход смешивающихся потоков; C, C_1, C_2 — концентрация характерного компонента соответственно в смеси и воде 1 и 2-го потоков; n — степень смешения, доли ед.

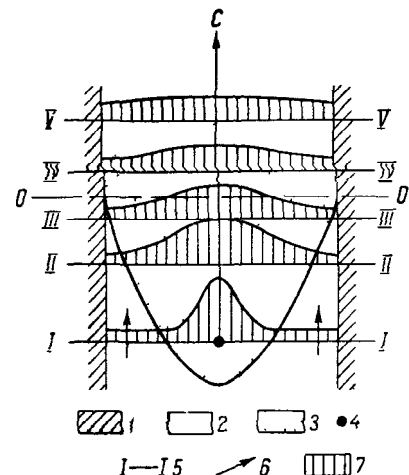


Рис. VI-6. Схема смешения при точечном внедрении вод одного состава (C_2) в горизонт с водами другого состава (C_1) (плано-плоский поток).

1 — водоупорные толщ; 2 — поток подземных вод с расходом Q_1 ; 3 — орол смешения; 4 — точечный расход Q_2 ; 5 — поперечные сечения потока Q_1 ; 6 — направление потока Q_1 ; 7 — эпюры распределения концентраций в зоне смешения и за ее пределами.

Таким образом, первое условие, необходимое для решения поставленной задачи, заключается в том, чтобы поток, расход которого мы хотим определить, обязательно смешивался с каким-то другим потоком, расход которого известен. Если это условие соблюдается, то достаточно путем опробования установить значения гидрохимических характеристик C, C_1, C_2 и решить уравнение, полученное из (VI-2) и (VI-3):

$$Q_1 = \frac{nQ_2(C_2 - C)}{C - C_1}. \quad (\text{VI-4})$$

При этом основная трудность заключается в определении степени смешения n . Эта величина зависит от условий взаимодействия смешивающихся потоков и интенсивности перемешивания и потому в значительной мере контролируется положением участка опробования относительно зоны внедрения вод одного горизонта в другой.

Особенности ореола смешения можно проиллюстрировать на рис. VI-6, на котором рассматривается случай точечного поступления воды с концентрацией характерного компонента C_2 и расходом Q_2 в водоносный горизонт (ограниченный двумя параллельными стенками) с концентрацией компонента C_1 и расходом Q_1 . Эту схему можно уподобить аллювиальному потоку, ограниченному водонепроницаемыми бортами долины, в осевой части которой расположена поглощающая скважина.

Очевидно, что ореол смешения, возникающий в силу конвективной и молекулярной диффузии, под действием движения воды в аллювиальном потоке вытянут в направлении последнего. При небольшой

ширине потока границы ореола на каком-то расстоянии от точки возмущения (скважины) будут как бы отсечены бортами долины. При этом можно говорить о двух типах смещения: площадном и точечном. Если иметь в виду площадной тип, то на участке долины ниже линии $0-0$ (рис. VI-6) степень смещения равна единице, так как в любой точке аллювиального потока здесь существуют только смешанные воды. Выше этой линии $n \neq 1$, так как у бортов долины аллювиальный поток имеет еще «чистый» состав.

Нетрудно видеть, что при площадном типе смещения речь идет о том, взаимодействуют ли потоки всем своим объемом или нет; при этом степень перемешивания не принимается во внимание. Очевидно, что в этом случае при вычислениях необходимо пользоваться средневзвешенными по площади (для плано-плоских задач) или по объему потока концентрациями характерных компонентов. При этом степень смещения n в выбранном сечении или полосе может определяться как соотношение ширины ореола ко всей ширине основного потока (на рис. VI-6 — потока с расходом Q_1). Такой путь решения нельзя назвать рациональным, так как для получения средних значений параметров C и установления ширины ореола смещения необходимо провести довольно детальные работы, при которых расход аллювиального потока может быть оценен обычными методами. Правда, иногда целесообразность гидрохимического решения задачи по площадному смещению сохраняется, если расход основного потока Q_1 определен гидродинамическими методами, а требуется оценить его питание водами более глубоких горизонтов (например, разгрузку карстовых вод в аллювиальный поток). В случае, когда известен закон распределения концентраций C в ореоле смещения хотя бы по отдельным сечениям, задача может быть решена по данным опробования в одной точке.

Без специальных исследований трудно говорить о том, по какому закону в ореоле распределены концентрации, однако общие тенденции очевидны. В каждом фронтальном сечении наиболее высокие значения концентрации C будут сосредоточены по оси ореола, к периферии они будут уменьшаться. По мере удаления от точки возмущения пик концентраций уменьшается и постепенно исчезает, что свидетельствует о полном перемешивании потоков. Практическое исчезновение пика наступает значительно раньше теоретического. Когда расположение фронтального сечения, от которого начинается зона с постоянной концентрацией C (равномерным распределением значений C по площади или объему), известно, тогда задача по оценке расхода одного из потоков на основе уравнения (VI-4) может быть решена по данным одной точки опробования. В этом случае расходы потоков удобно заменить единичными расходами, а величину n принять равной единице:

$$q_1 = \frac{q_2 (C_2 - C)}{C - C_1}. \quad (\text{VI-5})$$

Формула (VI-5) будет давать представительные результаты не только при условии равномерного перемешивания потоков, но и при

обязательном условии равномерного распределения по площади (для плано-плоской задачи) или по объему скоростей фильтрации ($q_i = \text{const}$).

Для того чтобы поставленную задачу по определению расхода потока решить, недостаточно правильно установить точку опробования, необходимо еще правильно выбрать характерный компонент. К компоненту должны быть предъявлены следующие требования: 1) его концентрации в обоих потоках должны существенно отличаться; 2) он должен быть геохимически устойчив (обладать стабильной формой нахождения в растворе, иметь высокую растворимость и т. д.). Таким требованиям лучше всего отвечает хлор-ион

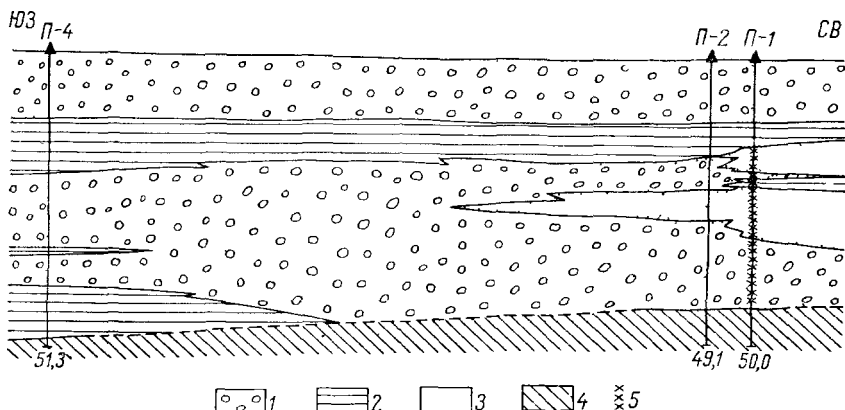


Рис. VI-7. Геологический разрез опытного участка в долине р. Хосты.
1 — песчано-галечные отложения; 2 — глины, 3 — пески; 4 — отложения палеогена; 5 — интервал, оборудованный фильтром.

(см. гл. I). Если физико-химические условия среды при перемешивании резко не изменяются, можно использовать концентрации сульфат-иона.

Для иллюстрации возможностей использования уравнений смешения при оценке расхода подземных вод приведем два примера.

Пример 1. В долине р. Хосты расположен известный в СССР курортный район, являющийся ныне частью г. Большие Сочи. Долина невелика, максимальная ширина ее достигает 1 км, а протяженность около 2 км. Борта долины крутые и сложены породами палеогенового возраста, представленными глинами и маломощными песчаниками. Сама долина сложена аллювиальными отложениями, мощность которых в центральной части достигает 43 м, а в области пляжа 50 (рис. VI-7). При этом в толще аллювия выделяются два водоносных горизонта: верхний, мощностью 10—12 м — безнапорный, и нижний, мощностью 16—27 м — напорный. Горизонты разделены слоем пластичных глин, мощность которых меняется от 4 до 9,4 м. Эти горизонты представлены в основном галечниками с песчаным и гравелистым заполнителем с линзами разнозернистого песка и участками со значительным развитием валунов. Заполнитель верхнего горизонта слабоглинистый. Верхний горизонт менее водообителен, чем нижний.

В 1953—1956 гг. в долине р. Хосты было пробурено две глубокие скважины, которые дали высококонцентрированную сероводородную воду хлоридного натриевого типа (тип Мацесты). Вблизи одной из них в аллювиальных

отложениях были пройдены две поглощающие скважины глубиной по 50 м. В скв. П-1 начали сбрасывать минеральную сероводородную воду (см. таблицу). Сброс производился в нижний водоносный горизонт. В скв. П-2, расположенной в 30 м от скв. П-1 вниз по течению реки, фиксировалась вода смешанного типа (самоизлив из скв. П-2 начался 5.V 1959 г.).

Значения расчетных параметров были следующими: $C_2 = 13,475$ г/л Cl; $C_1 = 0,087$ г/л Cl; $C = 11,347$ г/л Cl; $Q_2 = 1434,2$ м³/сутки.

Ввиду того, что точка опробования ниже по потоку оказалась заданной, было принято, что концентрация в ней хлоридов отражает равномерное распределение концентраций в ореоле смешения. Это допущение в данном случае является довольно грубым, так как величина C_1 существенно отличается от величины C_2 . Однако оно возможно потому, что вблизи возмущающей скважины граница ореола может быть весьма резкой по концентрации. Средний расход потока q_2 , созданного поглощающей скважиной, из-за малой удаленности от нее точки наблюдения определялся по формуле

$$q_2 = \frac{Q_2}{2\pi R}, \quad (VI-6)$$

где R — расстояние между поглощающей скв. П-1 и точкой наблюдения скв. П-2, $R = 30$ м. Значение q_2 оказалось равным 7,62, а $q_1 = 1,5$ м³/сутки.

По данным опытных работ среднее значение коэффициента фильтрации в аллювиальных отложениях р. Хосты составляет около 20 м/сутки. Принимая по данным бурения мощность напорного водоносного горизонта в аллювиальных отложениях 27 м, можно рассчитать его средний пьезометрический уклон i для $q_1 = 1,5$ м³/сутки. Полученное значение $i = 0,003$ вполне отвечает реальным условиям рассмотренного участка, что свидетельствует о приемлемости гидрохимического метода для решения задач подобного типа¹.

Пример 2. Уравнения смешения вод были применены при ориентировочной оценке величины артезианского стока (разгрузки артезианских вод) на территории Приильменской низины. Факт этой разгрузки установлен по выходам соленых источников (реки Шелонь, Мшага, Веряжа, Равань, Полисть), разливе в составе озерной воды в поверхностном и придонном слое оз. Ильмень (субаквальная разгрузка), по характеру пьезометрической поверхности основных водоносных комплексов и другим данным. Б. Н. Архангельский [1959б] считает Приильменскую низину одним из самых крупных очагов разгрузки артезианских вод.

По данным режимных гидрохимических наблюдений, опубликованных в гидрологических ежегодниках, на гидрометрическом посту в д. Заполье на р. Шелони за 1946—1956 гг. (всего 115 проб) построен график зависимости содержания хлоридов от расхода воды в реке (рис. VI-8). На график нанесены точки с расходами воды до 90 м³/сек. При больших расходах содержание хлоридов обычно изменяется в пределах от 2 до 6 мг/л и от расхода реки не зависит. Из рис. VI-8 видно, что для реки со значительным артезианским питанием солеными хлоридными водами существует довольно отчетливо выраженная гиперболическая зависимость между расходом реки и содержанием хлоридов в речной воде. Это свидетельствует о том, что схематически процесс формирования «хлоридности» этих рек можно представить как разбавление

Данные о поглощении минеральной воды скв. П-4, 1959 г.

Дата	Дебит поглощения, м ³ /сутки
19.III	208,051
31.III	518,400
8.IV	740,448
11.IV	1062,720
15.IV	1252,800
18.IV	1728,000
3.V	1434,240

¹ Для большей убедительности полученного решения следовало бы показать, что процесс смешения носил стационарный характер. Прим. ред.

постоянно поступающего в реку потока артезианских вод с постоянным содержанием хлоридов, колебание содержания которых не настолько значительно, чтобы изменить общий гиперболический характер зависимости. В период паводков это преимущественно склоновые воды с очень низким содержанием хлоридов, причем количество этих вод настолько велико, что артезианское питание реки практически выявить невозможно. В период спада паводка в реку начинают поступать воды берегового регулирования, и в межень преобладают грунтовые воды. С уменьшением количества воды, поступающей в реку, возрастает доля участия артезианских вод в расходе реки и начинает выявляться гиперболическая зависимость между расходом реки и содержанием хлоридов. Большинство точек, не удовлетворяющих гиперболической зависимости (на графике обведены), соответствует началу осенних паводков, когда интенсивно сносятся продукты гумификации и фекального загрязнения и увеличение расхода реки происходит интенсивнее соответствующего уменьшения минерализации воды.

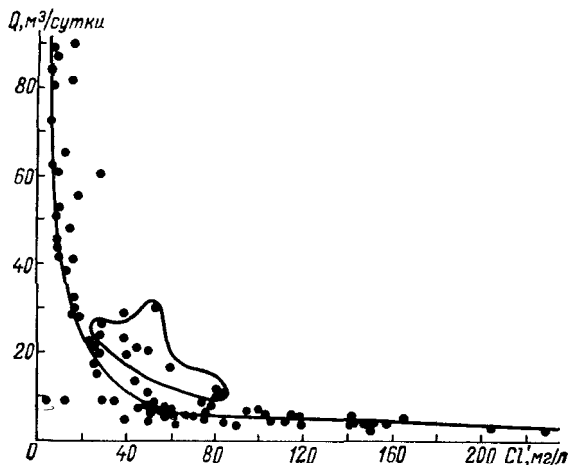


Рис. VI-8. Характер зависимости содержания хлоридов от расхода воды в р. Шелони (по данным за 1946—1956 гг.). Оконтурены точки, характеризующие осенние паводки.

Для р. Волхова выявить подобную зависимость по данным химических анализов воды и соответствующих им среднесуточных расходов реки нельзя, так как ежедневные расходы Волхова зависят от режима работы Волховской ГЭС. Однако для среднемесячных величин расхода реки и среднемесячных содержаний хлоридов гиперболическая зависимость также существует.

На основании изложенных особенностей формирования «хлоридности» рек Шелони и Волхова можно сделать вывод о том, что формирование того или иного содержания хлоридов в их воде можно представить как результат разбавления артезианских вод с постоянным расходом и химическим составом воды грунтовыми и частично (для отдельных речных бассейнов) болотными водами. Как показывают данные режимных наблюдений, химический состав «разбавляющих» вод для межени можно считать постоянным. Таким образом, для расчета артезианской составляющей поверхностного стока можно воспользоваться уравнениями смещения вод.

Исходные данные, принятые для расчетов, следующие: среднее содержание хлоридов в артезианских водах 2800 мг/л (определено как средняя величина содержания хлоридов в старооскольско-швентойском водоносном комплексе в центральной части оз. Ильмень по карте изолиний минерализации [Зельдина, Коротков, 1964]); содержание хлоридов в «разбавляющих» водах 8 мг/л (определено по данным химического анализа воды ближайших рек, где отсутствует разгрузка артезианских вод). Остальные данные (среднемесячные расходы р. Волхова и среднемесячные содержания хлоридов в воде реки) рассчитаны по материалам гидрологических ежегодников. Среднемесячные расходы соста-

влияют, м³/сек: в феврале 292,8, июле 635,1, августе 492,7, сентябре 386,9. Средне-месячные содержания хлоридов, мг/л: в феврале 36,0, июле 22,8, августе 27,6, сентябре 30,8. Поскольку состав воды в реке у разных берегов и по глубине не меняется, смешение грунтовых и артезианских вод можно считать полным.

В результате подсчетов по формулам VI-2 и VI-3 для месячных месяцев получены следующие результаты. При подсчете по многолетним данным артезианский сток $Q_{арт}$ составляет, л/сек: за февраль 2900, июль 3300, август 3400, сентябрь 3100. В среднем можно принять $Q_{арт} \approx 3200$ л/сек. Подсчитанный аналогичным способом по сульфат-иону артезианский сток сульфатных вод, связанных с Чудовскими гипсами в бассейне р. Шелони, составляет 300 л/сек.

Рассмотренные особенности питания придают гидрохимии рек Приильменской низины ряд специфических черт, отличающих их от большинства рек Се-

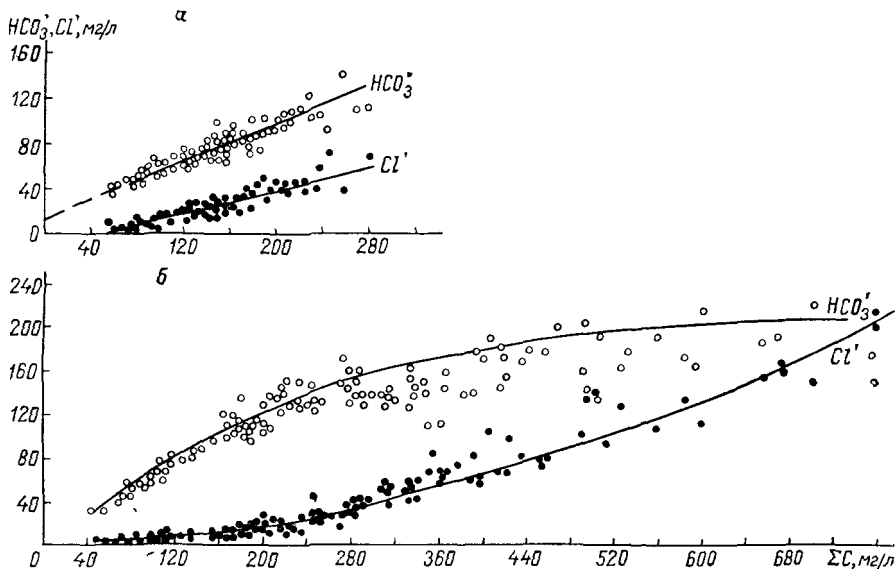


Рис. VI-9. Характер зависимости содержания гидрокарбонат- и хлор-ионов от суммы ионов для р. Волхова (а) (по данным за 1946 и 1948—1954 гг.) и для р. Шелони (б) (по данным за 1946—1956 гг.).

веро-Запада СССР. Приведем некоторые характеристики для рек Волхова и Шелони.

Из графика, приведенного на рис. VI-9, а видно, что для р. Волхова зависимость содержания гидрокарбонатов от суммы ионов выражается прямой линией. Уравнение этой прямой имеет вид $\Sigma C = 2,5 HCO_3 - 38$.

Такая зависимость совершенно не характерна для рек Северо-Запада СССР. Эти реки имеют гидрокарбонатный кальциевый состав воды, поэтому значение углового коэффициента обычно приближается к 1,33 (коэффициент для чистого раствора гидрокарбоната кальция). Приведенное уравнение для Волхова приближается по своему характеру к подобным зависимостям для более южных рек.

Для р. Шелони (рис. VI-9, б) прямолинейная зависимость сохраняется только в пределах минерализации до 160—180 мг/л, а при более высокой минерализации содержание HCO_3' почти не увеличивается. Как указывает О. А. Алексин [1950], такой характер зависимости для рек с подземным питанием связан с трудностью сохранения в воде больших количеств CO_2 , необходимых для поддержания равновесного содержания HCO_3' .

Зависимость содержания хлоридов от суммы ионов для р. Волхова выражается уравнением $\Sigma C = 4,2 Cl + 55$. Резкое уменьшение углового коэффициента для р. Волхова¹ свидетельствует о возрастании роли хлоридов в формировании химического состава волховской воды.

Для р. Шелони с увеличением минерализации прямая переходит в кривую, подчеркивающую все возрастающую роль хлоридов в формировании состава речной воды с увеличением ее минерализации.

ОЦЕНКА ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО ПИТАНИЯ ГРУНТОВЫХ ВОД²

Схематизация процесса формирования грунтовых вод

Химический состав грунтовых вод формируется в результате гидрогеологического процесса, имеющего два главных направления — выщелачивание и соленакопление, протекающих в зоне аэрации и грунтовом потоке. В зависимости от соотношения атмосферных осадков и испарения намечаются две основные зоны: грунтовые воды континентального засоления и грунтовые воды выщелачивания. В течение года соотношение количества воды, поступающей в грунтовые воды в виде атмосферных осадков (к ним можно причислить и талые воды), и воды, уходящей в процессе испарения грунтовых вод, существенно колеблется. Эти колебания приводят к соответствующим сезонным изменениям в химическом составе грунтовых вод и влияю на их уровенный режим.

Весь механизм формирования химического состава грунтовых вод (при отсутствии питания из других горизонтов и исключая процессы поглощения и обмена ионов, жизнедеятельность организмов и т. д.) можно изобразить следующим образом. Часть атмосферных осадков по трещинам и порам просачивается до уровня грунтовых вод (инфильтрация). На своем пути она растворяет и выщелачивает различные соли и химические соединения в зоне аэрации и смешивается с грунтовыми водами, изменяя их минерализацию. Испарение накладывает на этот процесс свой отпечаток. Приведенный механизм формирования химического состава грунтовых вод укладывается (при сделанных допущениях) в следующую схему:

1) атмосферные осадки, составляющие инфильтрацию, обогащают свою минерализацию за счет выщелачивания почв и грунтов зоны аэрации;

2) грунтовые воды в результате испарения увеличивают свою начальную минерализацию;

3) атмосферные воды, прошедшие зону аэрации, взаимодействуют с грунтовыми водами, изменившими свою минерализацию в результате испарения.

Из схемы исключается вода, попадающая в зону аэрации, но не достигающая уровня грунтовых вод вследствие испарения, транспирации и увлажнения зоны аэрации.

¹ Например, для смежного бассейна р. Луги, по которой нет разгрузки соленых вод, этот коэффициент равен 38.

² При отсутствии иного вида питания грунтовых вод величина инфильтрации равна динамическим запасам.

Строго говоря, процессы растворения и выщелачивания происходят не только в зоне аэрации, но и по пути движения грунтового потока. Однако анализ режимных наблюдений и региональных материалов по химическому стоку показывает, что наиболее активно эти процессы протекают в зоне аэрации [Павлов, 1967].

Таким образом, можно считать, что данная схема формирования химического состава и минерализации грунтовых вод достаточно полно отражает существо происходящего процесса.

В годовом гидрогеологическом цикле грунтовых вод всегда можно выделить, по крайней мере, два полярных периода: подъема уровней и их спада. А. А. Коноплинцев, В. С. Ковалевский и С. М. Семенова [1963], изучая региональные особенности режима грунтовых вод СССР, установили ряд важных закономерностей. Обобщая их выводы, можно сказать, что на территории СССР существуют два типа годового уровенного режима грунтовых вод: с двумя подъемами и двумя спадами и с одним подъемом и одним спадом.

К первому типу режима относятся зоны избыточного и умеренного увлажнения. Для них характерны весенний и осенний подъем и летний и зимний спад уровней. При этом в зоне избыточного увлажнения летний спад неглубоко залегающих грунтовых вод перемежается с небольшими подъемами, совпадающими с отдельными интенсивными летними дождями.

Ко второму типу режима следует отнести зону недостаточного увлажнения. В этой зоне отмечается четкий весенний подъем уровней и летне-осенний минимум. В зоне недостаточного увлажнения кратковременных подъемов уровней не наблюдается. Вследствие малого количества выпадающих атмосферных осадков осеннего подъема уровней здесь также не происходит.

На основе изложенного, по-видимому, не будет большой ошибкой принять, что при подъеме уровней испарение с поверхности грунтовых вод не происходит, а при спаде отсутствует инфильтрация. Такое допущение наиболее близко к реальным условиям для зон умеренного и недостаточного увлажнения, а также для зоны влажных субтропиков. В зоне избыточного увлажнения оно может привести к заметным ошибкам вследствие того, что летом небольшая инфильтрация все же существует.

Самостоятельность каждого режимного периода позволяет весь процесс формирования химического состава грунтовых вод разбить на два более простых этапа. Первый этап во времени совпадает с периодом подъема зеркала грунтовых вод, второй — с периодом спада.

Для первого этапа на основании уравнений выщелачивания и растворения горных пород [Веригин, 1957] были выведены следующие зависимости [Павлов, 1966]:

для пленочного типа засоления пород зоны аэрации

$$C = \pm \frac{C'_n}{1 + \frac{\mu \Delta H}{M_N}} + C_{\max} - (C_{\max} - C_0) e^{\frac{-A_1 h_0 \sqrt{\mu}}{V M_N + \mu \alpha H}}; \quad (\text{VI-7})$$

для дисперсного типа засоления пород зоны аэрации

$$C = \pm \frac{C'_n}{1 + \frac{\mu \Delta H}{M_N}} + C_{\max} - (C_{\max} - C_0) \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{A_2 h_0 \sqrt{\mu}}{\sqrt{M_N + \mu \Delta H}}}, \quad (\text{VI-8})$$

где C — концентрация рассматриваемой соли (или иона) в конце периода изменения положения (подъем — спад) уровня, мг/л ; C'_n — концентрация этой же соли (иона) на момент начала подъема уровня (на конец предшествующей межени), мг/л ; C_{\max} — концентрация предельного насыщения воды солями данного состава (или равновесная концентрация соответствующего иона при данных условиях), мг/л ; C_0 — средняя концентрация соли (иона) в атмосферных осадках, мг/л ; μ — недостаток насыщения пород водой; ΔH — приращение уровня за период подъема зеркала грунтовых вод, м ; M_N — модуль грунтового стока за период подъема зеркала грунтовых вод, м ; h_0 — мощность зоны аэрации (средняя за период подъема уровня), м ; A_1, A_2 — коэффициенты, отражающие общие условия инфильтрации, $\text{м}^{-\frac{1}{2}}$.

Приведенные уравнения могут быть решены относительно величины M_N при составлении системы для двух колодцев или скважин, находящихся в сходных геологических и гидрогеологических условиях, когда можно принять, что величина инфильтрации на обоих участках одинакова:

$$M'_N + \mu \Delta H' = M''_N + \mu \Delta H''. \quad (\text{VI-9})$$

Для второго этапа с помощью уравнений В. М. Легостаева [1951] была получена формула для оценки интенсивности испарения с поверхности грунтовых вод (W , мм/сутки) [Павлов, 1966]:

$$C_W = C_n \left(1 + \frac{W^2 T_w}{D} \right), \quad (\text{VI-10})$$

где C_W — концентрация данной соли (иона) в конце меженного периода (на момент опробования), мг/л ; C_n — концентрация этой же соли (иона) в момент максимально высокого стояния уровней (на конец этапа подъема уровней), мг/л ; T_w — продолжительность спада (второго этапа), сутки ; D — коэффициент диффузии, $\text{мм}^2/\text{сутки}$.

Чтобы составить и решить уравнения гидрохимического режима (VI-7), (VI-8), (VI-10) относительно величин M_N и W , необходимо провести от трех до пяти опробований с измерением уровней, температур, pH и общими химическими анализами. При первом типе годового уровенного режима (два максимума, два минимума) необходимы данные за период двух максимумов и трех минимумов: зимняя межень, весенний подъем, летняя межень, осенний подъем и снова зимняя межень. При втором типе годового режима опробования следует проводить в летне-осеннюю межень, зимне-весенний максимум и снова в межень.

Получение и обработка полевых материалов для решения уравнений гидрохимического режима

Для того чтобы с помощью уравнений гидрохимического режима подсчитать инфильтрационное питание грунтовых вод, необходимо провести определенный комплекс гидрогеологических исследований. Основная цель этих исследований должна заключаться в выяснении условий питания, движения и разгрузки, а также характера режима грунтовых вод различных геологических комплексов. При этом полевые работы следует организовать и провести таким образом, чтобы по их результатам предварительно можно было качественно оценить связь химического состава грунтовых вод с условиями их водообмена.

Первый этап исследований традиционный: по фондовым и литературным материалам изучается физико-географическая, геологическая, геоморфологическая и гидрогеологическая обстановка района. Вся информация осмысливается с точки зрения рационального планирования предстоящих полевых работ. Основное внимание при этом уделяется следующим вопросам:

- 1) установлению временных границ периодов подъема и спада уровней всех поверхностных и подземных вод;
- 2) геоморфологическому и литолого-структурному взаимоотношению различных геологических образований;
- 3) установлению возможности взаимосвязи поверхностных и артезианских вод с грунтовыми водами;
- 4) характеру распределения и химическому режиму атмосферных осадков в годовом цикле;
- 5) составлению подробного кадастра всех пробуренных и находящихся в процессе бурения скважин, известных источников, водозаборов и ирригационных сооружений, расположенных в исследуемом районе.

Второй этап работ носит рекогносцировочный характер. В этот период создается опорная сеть для дальнейших режимных опробований.

На третьем этапе исследований проводится гидрогеологическое опробование и наблюдение по созданной опорной сети водопунктов: измеряются уровни (дебиты), температура и pH воды, отбираются пробы на общий химический анализ и химические компоненты, предусмотренные соответствующими ГОСТ по качеству вод. Опробования проводятся в максимально сжатые сроки и должны совпадать с периодами максимальных и минимальных положений уровней грунтовых вод.

После завершения полевых работ весь полученный материал следует систематизировать и обобщить. Составляются геологическая карта, разрезы, таблицы, обобщающие сведения по откачкам, нагнетаниям, наливам, химическому составу вод и т. д. Большое внимание следует уделять составлению гидрогеологических карт: карте гидроизогипс, гидрохимической и особенно режимным гидрохимическим и уровненным.

Весь полученный материал используется при решении уравнений гидрохимического режима относительно величин M_N и WT_w . Системы уравнений, поддающиеся расчету, составляются на периоды опробований для водопунктов, расположенных в пределах одной режимной гидрохимической зоны, на одном гидрохимическом поле, в одних геолого-структурных условиях.

Точность оценки инфильтрационного питания грунтовых вод по уравнениям гидрохимического режима во многом зависит от правильности выбора сроков опробования. Чем меньше сроки опробования совпадают с периодами максимальных и минимальных стояний уровня, тем более грубы допущения о самостоятельности режимных циклов, тем более велики занижения результатов при вычислении общей инфильтрации и испарения с поверхности грунтовых вод.

Всякий способ выбора сроков опробования базируется на материале предыдущих наблюдений, и, каков бы этот материал ни был, статистический или случайный, ошибка в выборе сроков неизбежна, так как конкретный, предстоящий год исследований может заметно отклониться от всех предыдущих.

Выход здесь, по-видимому, один: сжатые сроки и строгий порядок опробования, а также обязательный контроль, т. е. повторное опробование некоторых водопунктов в один и тот же период. При существенных отклонениях результатов контрольного опробования от основного следует ввести корректуру, экстраполируя ее на все остальные данные. Каким должен быть процент контроля, пока сказать трудно, для этого необходимы дополнительные исследования.

Полученная в результате гидрогеологических исследований информация должна позволить рассчитать и выбрать величины C_0 , C_{\max} , D и μ .

Величина C_0 представляет собою средневзвешенную концентрацию интересующей нас соли в атмосферных осадках, выпавших за период подъема уровня. Концентрация отдельной соли C_0 может быть заменена концентрацией одного составляющего ее иона. Эту концентрацию можно найти, составив гипотетические комбинации солей по правилу Фрезениуса. Правда, систематизация, предложенная Фрезениусом, носит несколько условный характер и, строго говоря, не соответствует действительным химическим равновесиям в растворах. Однако в какой-то мере она эти равновесия отражает, поскольку основана на принципе растворимости реальных солей, ионы которых определяют химический состав данной воды.

Величина концентрации предельного насыщения какой-либо соли C_{\max} , по существу, является ее равновесной концентрацией в растворе при данных условиях, а потому относительно просто поддается расчету по закону действия масс, т. е. через константы равновесия. Для этого, как правило, достаточно иметь сведения по исходному химическому анализу воды (атмосферных осадков), знать ее температуру и pH до инфильтрации и после.

Если при решении уравнений гидрохимического режима рассматривать выщелачивание карбонатов кальция, то расчет вели-

чины C_{max} лучше всего производить по схеме, рассмотренной у Р. М. Гаррелса [1968] для случая, когда система находится в равновесии с кальцитом при данном $p\text{CO}_2$ и произвольном значении pH. Разумеется, уравнение гидрохимического режима грунтовых вод можно решать не обязательно по значениям концентраций солей, а лучше и проще по соответствующим им концентрациям какого-либо одного составляющего иона.

Точное значение величины коэффициента диффузии D для конкретного иона может быть найдено в справочной литературе по химии. Однако диапазон различия этих величин для ионов, составляющих основу природных вод, вообще говоря, невелик, и для вычисления интенсивности испарения W по уравнению В. М. Легостаева можно пользоваться средним значением коэффициента диффузии в жидкостях ($10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) [Жуховицкий, Шварцман, 1963].

В водоносном горизонте диффузия идет не по всей площади, а только по капиллярам, заполненным грунтовой водой, площадь которых составляет около 0,1 части от общей поверхности [Легостаев, 1951]. Поэтому среднее значение коэффициента диффузии можно принять равным $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ или, приблизительно, $9 \text{ мм}^2/\text{сутки}$. Величину μ можно брать в соответствующей справочной литературе.

Характер засоления природных грунтов довольно разнообразен. Однако если подходить к этому вопросу с практических позиций, то можно считать, что для большинства из них засоление реально сводится к двум предельным типам: пленочному и дисперсному [Веригин, 1957].

Первый тип засоления довольно часто встречается в скальных породах, когда водорастворимые соединения выстилают поверхность трещин. Засоленность рыхлых грунтов может быть отнесена к этому типу, если водорастворимые соли в результате обменных реакций и кристаллизации обволакивают грунтовую частицу.

Второй тип засоления бывает развит в песчаных, глинистых и лёссовидных грунтах, при этом вкрапленность солей может быть представлена весьма тонкодисперсным материалом, измеряемым долями миллиметра.

По-видимому, проще всего вопрос о типе засоления решается при визуальном и микроскопическом изучении кернового и штучного материала.

Использование уравнений гидрохимического режима

В 1960—1962 гг. А. Н. Павлов участвовал в проведении режимных гидрогеологических исследований на Черноморском побережье Кавказа в пределах Адлерской низменности. Работы были поставлены таким образом, что полученный за этот период материал можно использовать для решения уравнений химического режима грунтовых вод этой низменности при оценке их динамических запасов. Физико-географические условия, геологическое строение и гидрогеологическая обстановка самой низменности и обрамляющих ее

территорий подробно рассмотрены в монографии Л. И. Романики и А. Н. Павлова [1964].

Изучение характера химического режима подземных вод Адлерской депрессии показало его прямую зависимость от условий водообмена. Достаточно интенсивный водообмен обеспечивает относительную стабильность химического состава вод, изменение интенсивности водообмена влечет за собой изменение химического состава вод. Кроме того, гидрохимический режим подтверждает большую роль в формировании состава вод процессов концентрирования и разбавления, а в прибрежной полосе говорит о солевом влиянии моря.

Проведенные гидрогеологические исследования позволяют рассчитать величину общей инфильтрации за период август-сентябрь 1961 г. — март-май 1962 г. и величину испарения с поверхности грунтовых вод за период март — август-сентябрь 1961 г., т. е. вычислить динамические запасы за годовой гидрохимический цикл: март 1961 г. — март-май 1962 г.

По материалам 38 химических анализов атмосферных осадков, выпавших в Адлерском районе за период с сентября 1961 г. по апрель 1962 г., были вычислены средневзвешенные по объему осадков значения их минерализации, pH и состава в эквивалент-процентах. Полагая, что выщелачивание зоны аэрации реальными атмосферными осадками, выпавшими за период август-сентябрь 1961 г. — март-май 1962 г., можно заменить выщелачиванием, которое совершает некоторый средний дождь вычисленного состава, рассчитываем величины C_0 и C_{\max} для иона кальция, исходя из его связи с бикарбонат-ионом. Получаем $C_{Ca^{++}}^0 \approx 5,0$, $C_{Ca^{++}}^{\max} \approx 560$ мг/л.

С точки зрения формирования химического состава грунтовых вод и особенностей решения уравнений гидрохимического режима в пределах Адлерской низменности в годовом режиме можно выделить две зоны грунтовых вод: с нормальным и аномальным годовым гидрохимическим циклом.

Зона с нормальным гидрохимическим циклом характеризуется увеличением концентрации бикарбонатного кальция в период спада уровня и уменьшением или увеличением его концентрации в период подъема уровня.

Зона с аномальным гидрохимическим циклом отличается от зоны с нормальным циклом тем, что в период спада уровня концентрация бикарбонатного кальция в грунтовых водах этой зоны падает. Причины такой аномальности могут быть различными. В условиях Адлерской низменности эти причины можно лишь предполагать, а следовательно, нельзя их учесть при расчетах. Приходится примириться с тем, что для зоны с аномальным циклом величину WT_w рассчитать невозможно. Так как водопунктов, относящихся к этой зоне, оказалось немного, с помощью простой экстраполяции известных данных можно этот пробел заполнить.

Для иллюстрации самих расчетов достаточно привести два примера по колодцам 53—54 в восточной части Адлерской низменности.

Колодцы 53, 54 расположены приблизительно в 700—800 м от берега моря, вскрывают верхний аллювиальный горизонт грунтовых вод, который на рас-

смагиваемом участке перекрыт покровными суглинками и почвами. Колодцы находятся друг от друга на расстоянии 300—400 м.

На период спада уровней для колодцев 53, 54 имеется следующий расчетный материал.

Колодец 53: $C'_W = 204$ мг/л, $\mu = 0,25$, $\mu\Delta H' = 0,140$ м; $C'_H = 134$ мг/л, $\Delta H' = 0,570$ м, $T'_W = 171$ сутки.

Колодец 54: $C''_W = 116$ мг/л, $\mu = 0,25$, $\mu\Delta H'' = 0,220$ м; $C''_H = 90$ мг/л, $\Delta H'' = 0,870$ м, $T''_W = 187$ суток.

Принимая коэффициент диффузии D равным 9 мм²/сутки, при решении уравнения (VI-10) получим следующие значения величины W :

$$204 = 134 \left[1 + \frac{W_{53}^2 \cdot 171}{9} \right]; \quad W_{53} = 0,16 \text{ мм/сутки};$$

$$116 = 90 \left[1 + \frac{W_{54}^2 \cdot 187}{9} \right]; \quad W_{54} = 0,12 \text{ мм/сутки}.$$

Следовательно, $W_{53}T'_W \approx 30$ мм, $W_{54}T''_W \approx 20$ мм.

На период подъема уровней имеем по колодцу 53 $C' = 178$ мг/л, $\mu = 0,25$, $\Delta H' = 0,570$ м; $C'_H = 204$ мг/л, $h'_0 = 2,56$ м, $\mu\Delta H' = 0,140$ м; по колодцу 54 $C'' = 109$ мг/л, $\mu = 0,25$, $\Delta H'' = 0,870$ м; $C''_H = 116$ мг/л, $h''_0 = 3,54$ м, $\mu\Delta H'' = 0,220$ м.

Принимая $\alpha N_{53} \approx \alpha N_{54}^*$, можно записать

$$M_{53} \approx M_{54} + \mu\Delta H'' - \mu\Delta H' = M_{54} + 0,080.$$

Составим систему уравнений для пленочного типа засоления грунтов

$$\left. \begin{aligned} 178 &= \frac{204}{1 + \frac{0,140}{M_{54} + 0,080}} + 560 - 555e^{\frac{-1,28A_{53}}{\sqrt{M_{54} + 0,220}}} \\ 109 &= \frac{116}{1 + \frac{0,220}{M_{54}}} + 560 - 555e^{\frac{-1,77A_{54}}{\sqrt{M_{54} + 0,220}}} \end{aligned} \right\}$$

Решаем данную систему уравнений методом последовательных приближений, задаваясь величиной M_{54} и вычисляя значения величин A_{53} и A_{54} . Очевидно, что искомое значение величины M_{54} будет найдено при $A_{53} \approx A_{54}$:

$$\begin{array}{lll} M_{54} = 0,3 \text{ м} & M_{54} = 0,2 \text{ м} & M_{54} = 0,25 \text{ м} \\ A_{53} = 0,026 & A_{53} = 0,036 & A_{53} = 0,030 \\ A_{54} = 0,029 & A_{54} = 0,034 & A_{54} = 0,030. \end{array}$$

По-видимому, можно принять $M_{54} \approx 250$ мм, $M_{53} \approx 330$ мм, $\alpha N_{53} \approx \alpha N_{54} \approx 470$ мм при $A_{53} \approx A_{54} \approx 0,030$.

В итоге на участке колодца 53 инфильтрационное питание за период весна 1961 г. — весна 1962 г. можно охарактеризовать величиной 440 мм, а на участке колодца 54 — 450 мм.

Колодцы 55, 54. Колодец 55 находится приблизительно в 300 м от колодца 54 и пройден в тех же геолого-гидрогеологических условиях.

На период спада уровня для колодца 55 имеем $C_W = 96$ мг/л, $\mu = 0,25$, $\mu\Delta H = 0,150$ м; $C_H = 72$ мг/л, $\Delta H = 0,60$ м, $T_W = 171$ сутки.

Решая по этим данным уравнение (VI-10) относительно W при $D = 9$ мм²/сутки, получим $W_{55} \approx 0,13$ мм/сутки. Тогда $W_{55}T_W \approx 20$ мм.

* N — количество осадков; α — коэффициент инфильтрации.

На период подъема уровня для колодца 55 имеем $C = 118 \text{ мг/л}$, $\mu = 0,25$, $\Delta H = 0,600 \text{ м}$; $C'_H = 96 \text{ мг/л}$, $h_0 = 4,24 \text{ м}$, $\mu \Delta H = 0,150 \text{ м}$.

Полагая $\alpha N_{55} \approx \alpha N_{54}$, получим $M_{55} \approx M_{54} + 0,070$.

Составив уравнение

$$118 = \frac{96}{1 + \frac{0,150}{M_{54} + 0,070}} + 560 - 555e^{\frac{-2,12A_{55}}{\sqrt{M_{54} + 0,220}}}$$

и решив его совместно с ранее составленным уравнением для колодца 54, получим $A_{54} \approx A_{55} \approx 0,030$ при $M_{54} \approx 250 \text{ м.м.}$, $M_{55} \approx 320 \text{ м.м.}$ Следовательно, $\alpha N_{55} \approx \alpha N_{54} \approx 470 \text{ м.м.}$

В итоге на участке колодца 55 инфильтрационное питание за период март 1961 г. — март 1962 г. оценивается величиной 450 м.м.

Следует отметить, что величина M_{54} получилась практически одной и той же как при решении системы уравнений для колодцев 53, 54, так и при решении системы для колодцев 55, 54.

Такое совпадение результатов, по-видимому, является довольно редким, так как оно обусловлено практически полной аналогией условий двух участков, расположенных на небольшом удалении друг от друга.

Случается, что для ряда близко расположенных колодцев и скважин составленная система уравнений или не решается, или дает совершенно неправдоподобные результаты. Это говорит о том, что на взятых двух участках величины инфильтрации за период подъема уровня неодинаковы. В подобном случае следует решать каждое уравнение в отдельности, независимо друг от друга, выбирая для этого значения A , найденные на участках с аналогичными геологическими и гидрогеологическими условиями.

С помощью уравнений гидрохимического режима был произведен расчет годового питания грунтовых вод Адлерской низменности по 53 колодцам и скважинам. Полученные результаты в виде изолиний годового питания изображены на карте инфильтрационного питания (рис. VI-10).

На рис. VI-10 видно, что в пределах низменности величина годового питания грунтовых вод атмосферными осадками увеличивается от обрамляющих низменность возвышенностей в сторону бассейнов стока: к Черному морю и руслам наиболее крупных рек — Мзымты и Псоу.

В центральной части низменности под влиянием работы осушительной системы питание грунтовых вод почти отсутствует, а на самых центральных участках даже меньше нуля (испарение превышает инфильтрацию).

Такая картина вполне естественна, так как почти весь сток здесь зарегулирован. Осушительная система в зимне-весенний период, т. е. в период наиболее интенсивного атмосферного питания, перехватывает и сбрасывает в море большую часть выпадающих осадков; наиболее эффективно работает система, охватывающая центральные участки низменности.

Результаты расчетов годового питания грунтовых вод для площадей с нерегулируемым стоком можно сравнивать с данными, полученными в аналогичных геолого-гидрогеологических условиях

на почвенных монолитах, и с данными о грунтовом питании главных рек, пересекающих низменность. С ноября 1960 г. по август 1961 г. (период подъема и спада уровня) на почвенных монолитах Адлерской комплексной станции (АКС, рис. VI-10) питание грунтовых вод оценивается величиной 514 мм, среднегодовой расход подземного

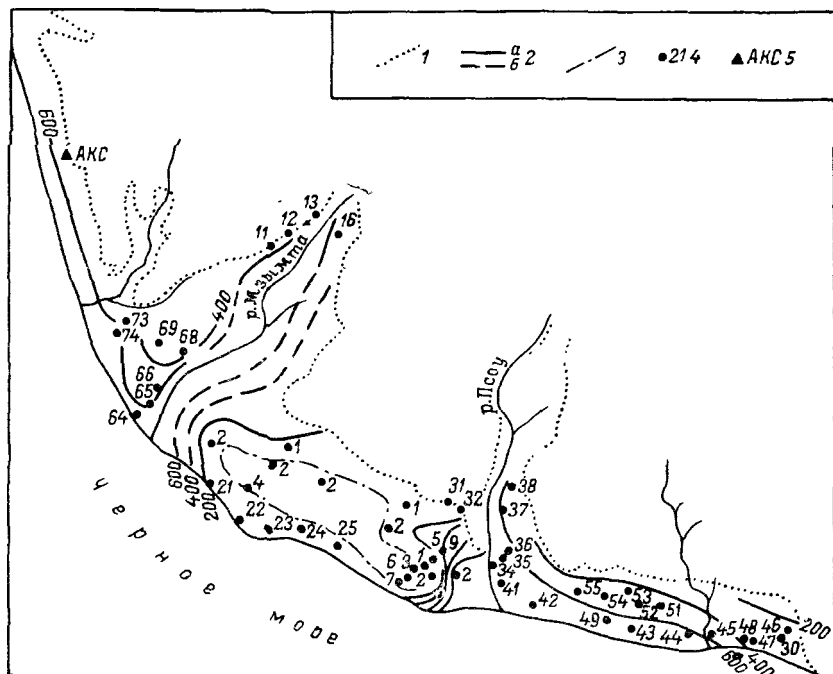


Рис. VI-10. Карта годового инфильтрационного питания грунтовых вод Адлерской низменности за период весна 1961 г. — весна 1962 г.

1 — граница низменности; 2 — изолинии годового инфильтрационного питания, мм; а — по расчетным данным, б — условные; 3 — нулевая изолиния годового питания, мм; 4 — колодец (скважина) его (ее) номер; 5 — метеоплощадка с лизиметрическими установками.

стока рек Мзымты и Псоу составляет соответственно 590 и 490 мм. Сходимость вычисленных и приведенных цифр вполне удовлетворительная.

В отличие от существующих методов подсчета инфильтрационного питания предлагаемый способ отличается сравнительно меньшим объемом полевых исследований и принципиально новым подходом к самой проблеме. Приведенные уравнения гидрохимического режима являются количественным выражением связи движения и химизма грунтовых вод. Они описывают процесс формирования минерализации и запасов этих вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ежегодно на поверхность Земли поступает $1,4 \cdot 10^{13}$ ккал солнечной энергии [Сауков, 1966]. Значительная доля ее расходуется на поддержание жизни растений и животных и испарение природных вод. Запас энергии, получаемый природными водами при их испарении, используется затем на механическое и химическое выветривание пород. Сюда прибавляется и часть энергии, аккумулированной растениями, поставляющими углекислый газ, необходимый для разрушения карбонатов и полевых шпатов. Взаимосвязь, взаимообусловленность процессов, имеющих общий энергетический источник — Солнце, — и определяет те многообразные связи, которые лежат в основе использования гидрохимического метода при решении геологических и гидрогеологических задач. Химический облик воды определяется тем, куда и в какой мере израсходовала она свой запас солнечной энергии.

Одной из форм количественного выражения проделанной водой химической работы являются энергетические коэффициенты *ЕК* природных вод [Гуревич, Павлов, 1963].

Основу природных растворов составляют соединения, диссоциировавшие на простые или комплексные ионы. Поэтому подземные и поверхностные воды можно в целом рассматривать как истинные

ТАБЛИЦА VII-1

ЕК некоторых ионов, ккал/г-ион

Катионы	<i>ЕК</i>	Анионы	<i>ЕК</i>
Cs'	76,8	J'	46,1
Rb'	84,5	NO ₃ '	48,7
K'	92,2	Br'	51,2
Na'	115,2	Cl'	64,0
Li'	140,8	F'	94,8
Ba''	345,8	SO ₄ ''	179,3
Sr''	392,9	CO ₃ ''	199,8
Ca''	448,2	S''	294,5
Fe''	542,9	PO ₄ '''	334,2
Mg''	537,8	As ₃ O ₄ '''	391,8
Al'''	1267,7	BO ₃ '''	430,2
Fe'''	1318,9	SiO ₄ '''	704,3

растворы, а энергию процесса гидратации (пренебрегая величиной термического эффекта растворения) нетрудно вычислить как энергию кристаллической решетки ионных кристаллов. Согласно А. Е. Ферсману [1959], энергию решетки можно рассчитать с помощью энергетических коэффициентов EK элементов, входящих в состав решетки (табл. VII-1).

Исходя из правила смешения,

$$a = \frac{a_1 C_1 + a_2 C_2 + \dots + a_n C_n}{100},$$

где a — константа раствора промежуточного состава; a_1, a_2, \dots, a_n — константы частных составляющих; C_1, C_2, \dots, C_n — концентрации составляющих.

Согласно правилу смешения, средний удельный EK 1 г-эв растворяемых в воде солей получает выражение:

$$EK'_B = \frac{VEK_{K_1} K_1 + VEK_{K_2} K_2 + \dots + VEK_{K_n} K_n}{100} + \\ + \frac{VEK_{A_1} A_1 + VEK_{A_2} A_2 + \dots + VEK_{A_n} A_n}{100}, \text{ ккал/г-эв.} \quad (\text{VII-1})$$

При этом первое слагаемое в правой части выражения (VII-1) представляет собою средний удельный EK катионов, а второе — средний удельный EK анионов, т. е.

$$EK'_B = EK'_K + EK'_A. \quad (\text{VII-2})$$

Концентрации катионов (K_1, K_2, \dots, K_n) и анионов (A_1, A_2, \dots, A_n) подставляются в формулу (VII-1) в процент-эквивалентах. VEK имеет размерность килокалория на грамм-ион и связан с величиной EK соотношением

$$VEK = EK/z, \quad (\text{VII-3})$$

где z — заряд иона.

Выражение общего EK 1 л природной воды нетрудно вычислить с помощью выражения

$$EK_B = EK'_K \sum K + EK'_A \sum A, \text{ ккал/л,} \quad (\text{VII-4})$$

при этом $\sum K = \sum A$ — суммы катионов и анионов, г-эв/л.

Для расчета общих и удельных EK подавляющего большинства природных вод можно использовать треугольные номограммы, сделанные на основе треугольников Толстихина — Фере (рис. VII-1).

Анализ энергетических констант природных вод многих районов (рис. VII-2) приводит к выводу, что между общим EK_B и величиной минерализации существует прямая зависимость вида:

$$EK_B = \tau \sum C, \text{ ккал/л,} \quad (\text{VII-5})$$

где $\sum C$ — общая минерализация, г/л; τ — коэффициент, величина которого колеблется в пределах 3,4—4,3 (очень редко 2,5—6,0), составляя в среднем 3,85.

По-видимому, величина общей минерализации является объективной (хотя и усредненной) гидрогеохимической константой, имеющей энергетическую природу.

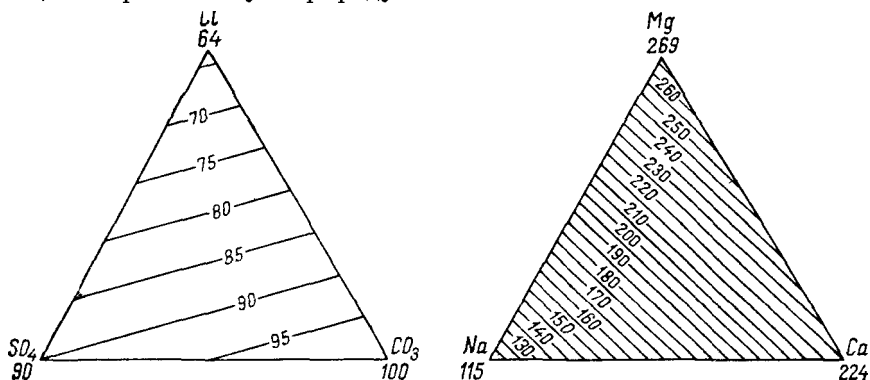
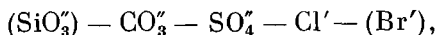


Рис. VII-1. Номограмма для расчетов среднего удельного EK анионов и катионов (ккал/г-экв).

Величина EK'_A по мере роста минерализации последовательно снижается в соответствии с закономерной сменой анионов:



т. е. в порядке увеличения растворимости основных солей и, стало быть, уменьшения энергии, затраченной на перевод их в раствор.

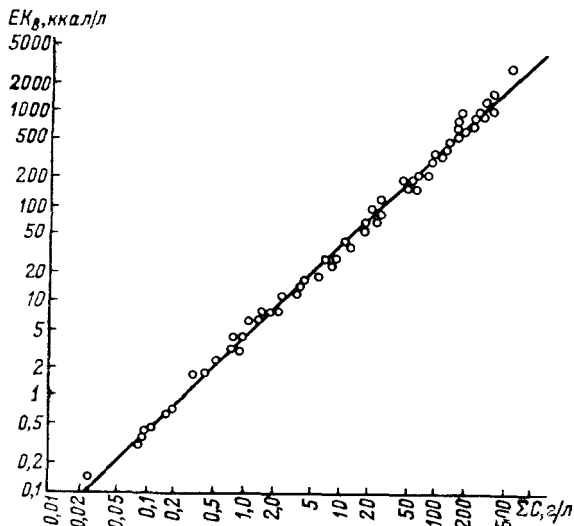


Рис. VII-2. Зависимость общего EK воды от минерализации.

Анализ энергетических констант природных вод позволяет связать существующую гидрохимическую зональность с энергетическими полями Земли, а также предсказать распределение элементов в гидрохимическом разрезе. Так, воды зоны гипергенеза (зона интен-

сивного водообмена) в целом характеризуются малыми EK_B и высокими EK'_B за счет присутствия ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , S^{2-} , F^- , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , частично Na^+ и т. д. Воды зоны катагенеза (зона весьма затрудненного водообмена) характеризуются большими EK_B . В этих водах анионы (Cl^- , Br^- , J^-) имеют весьма низкие EK'_A , а катионы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}) — напротив, высокие и средние значения EK'_K . Условно выделяемая промежуточная зона вод замедленного и затрудненного водообмена характеризуется присутствием элементов с низкими и средними EK (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , частично Mg^{2+} и Zi^{2+}).

С помощью уравнения (VII-5) был вычислен средний EK_B поверхностных и подземных вод (общий сток) для географических зон земного шара. По значениям EK_B соответственно были рассчитаны величины U_B — энергии внутренних связей этих вод, а затем энергетические выражения ионного стока (табл. VII-2).

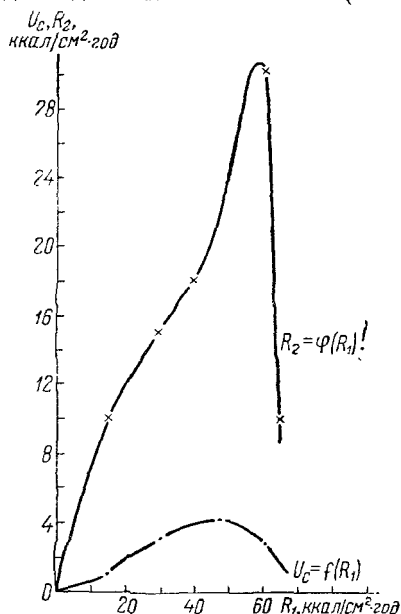


Рис. VII-3. Зависимость величины U_c и R_2 от радиационного баланса R_1 .

ТАБЛИЦА VII-2

Ионный сток и элементы теплового баланса географических зон земного шара*

Географические зоны	Ионный сток, $m/cm^2 \cdot год$	Энергетическое выражение ионного стока U_c^{**} , $ккал/cm^2 \cdot год$	Положительный радиационный баланс R_1 , $ккал/cm^2 \cdot год$	Затраты тепла на испарение R_2 , $ккал/cm^2 \cdot год$
Тундра	10	0,99	15	10
Лесная и лесостепная	32	3,16	30	15
Степь	40	3,94	40	18
Пустыня	16	1,58	65	10
Субтропики, тропики	30	2,95	60	30
Горная область	25	2,45	Не опр.	Не опр.

* Величины R_1 , R_2 взяты из «Физико-географического атласа мира» [1964].

** $U_c = 256,1 EK_B M$ (M — модуль водного стока, $л/cm^2 \cdot год$) [Мамулов, 1961].

На рис. VII-3, составленном по данным табл. VII-2, показана зависимость затрат тепла на испарение R_2 и формирование ионного стока U_c от положительного радиационного баланса Земли. Величина U_c отражает долю солнечной энергии, расходуемой на процессы химического выветривания, в том числе растворение, выщелачивание, окислительно-восстановительные реакции, вторичную цементацию и т. д., короче говоря на процессы, рассматривавшиеся в данной работе как источник геологической и гидрогеологической информации. Представляется, что одним из перспективных путей дальнейшего развития гидрохимического метода является осмысливание и количественная оценка энергетики этих процессов.

Аверьев В. В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности. В сб. Вопр. формир. и распростр. минер. вод СССР. Изд. Ин-та курортологии и физиотерапии, 1960.

Аверьев В. В. Мышьяксодеждающие природные воды и их классификация. В кн. Вопр. гидрогеол. и инж. геол. Изд. МГУ, 1962.

Аветисян В. А. К вопросу о формировании вод андезито-базальтовых лав Армении. В сб. Вопр. геол. и гидрогеол. Арм. ССР. Ереван, изд-во АН АрмССР, 1956.

Авчян Г. М. Физические свойства осадочных горных пород при высоких давлениях и температурах. В кн. Физич. свойства осадочн. покрова территории СССР. Недра, 1967.

Аджено М. О природе водородной связи и структуре воды. В сб. Значение структурн. особенностей воды и водн. растворов для геол. интерпретаций. М., Изд. ВИМС, 1968.

Албул С. П. Рудопоисковая гидрогеохимия. М., Изд. ИДН, 1969.

Алехин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеиздат, 1948.

Алехин О. А. К изучению количественных закономерностей между минерализацией, полным составом и водным режимом рек СССР. Тр. ГТИ, вып. 25 (79), 1950.

Алехин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, 1953.

Алехин О. А. Упрощенный способ расчета коэффициентов активности при исследовании природных вод. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XXII. Изд-во АН СССР, 1954.

Алехин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966.

Алехин О. А., Моричева Н. П. Расчет характеристик карбонатного равновесия. В сб. Современ. методы анализа природн. вод. Изд-во АН СССР, 1962.

Албипский Н. В. Химический состав термальных вод и газов Новой Зеландии. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 2, гидрогеол. и инж. геол. Л., изд. ГО СССР, 1967.

Албов С. В. Металлоносность подземных вод Крыма как индикатор разломной тектоники. Геофиз. бюлл. Межведомств. геофиз. ком. при Президиуме АН СССР, № 17, 1966.

Апанян А. А. Молекулярно-кинетические представления о воде, содержащейся в горных породах. В сб. Значение структурн. особенностей воды и водн. растворов для геол. интерпретаций. М., изд. ВИМС, 1968.

Антонов А. А. Химический состав подземных вод Панского габбро-норитового массива. В сб. Четвертичн. отлож. и грунт. воды Колыского п-ова. Наука, 1964.

Архангельский Б. Н. Гидрохимическая зональность подземных вод о. Сахалина. Тр. III Всесоюз. гидролог. съезда, т. X. Гидрометеиздат, 1959а.

Архангельский Б. Н. Приозерные депрессии Северо-Западного района как очаги дренажа подземных вод. Гидрометеиздат, 1959б. (Тр. III Всесоюз. гидролог. съезда, т. IX).

Баас-Беккинг М., Каплан И., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. В сб. Геохимия литогенеза. ИЛ, 1963.

Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод. В сб. Проблемы гидрогеол. М., Гостеолтехиздат, 1960.

Бадоев Ф. К., Немерюк Г. Е., Пальцев В. П. Некоторые гидрохимические особенности притоков Терека, формирующихся в зоне изверженных горных пород, глинистых сланцев и известняков. В сб. Мат-лы XXIII гидрохим. совещ. Новочеркасск, 1969.

Балашов Л. С. О двух генетических классах соленых вод в осадочных отложениях. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XXX, 1960.

Барс Е. А., Всеволожская М. А. Гидрохимическая структурная съемка — рекогносцировочный метод поисков погребенных структур. В сб. Геохимия и гидрохимия нефт. м-ний. Изд. АН СССР, 1963.

Басков Е. А. Подземные минеральные воды и палеогидрогеология Восточно-Сибирской артезианской области. Автореф. дисс. Л., 1967.

Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Гостеолтехиздат, 1956.

Бехтуров А. Б., Мун А. И., Беремжанов Б. А. Физико-химическое изучение источников месторождения Чуль-Адыр. Вестн. АН КазССР, № 12, 1955.

Блох А. М. Модель структуры воды Марио Аджено в связи с вопросами геологии. Сб. Значение структурн. особенностей воды и водн. растворов для геол. интерпретации. М., изд. ВИМС, 1968.

Богданова Л. Л., Ясько В. Г. Радоновые воды зон тектонических нарушений Забайкалья. В сб. Мерзлотно-гидрогеотермич. и гидрогеол. исслед. на вост. СССР. Наука, 1967.

Богомоллов Г. В., Плотникова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. Наука, 1967.

Борисов А. А. Климаты СССР. Учпедгиз, 1948.

Боровицкий В. П., Шемякин В. Н. Растворимость золота из руд Куранахских месторождений Алдана. Недра, 1965. (Зап. ЛГИ, т. XLVIII, вып. 2.)

Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. Недра, 1964.

Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XXXV. Изд-во АН СССР, 1963.

Будыко М. И., Дроздов О. А. О влагообороте на ограниченной территории суши. В сб. Вопр. гидрометеоролог. эффективности полез. лесоразведения. Гидрометеоздат, 1950.

Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Недра, 1968.

Бунеев А. Н. К проблеме происхождения минеральных вод Мацесты. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. II, 1949.

Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, 1956.

Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд-во МГУ, 1962.

Валяшко М. Г., Поливанова А. И. Высокоминерализованные воды в системе природных вод, их генезис, особенности и распространение. В сб. Генезис минер. и терм. вод. Междунар. геол. конгресс, XXIII сесс., докл. сов. геол. Наука, 1968.

Веригин Н. Н. О кинематике растворения солей при фильтрации воды в грунтах. В сб. Растворение и выщелачивание горных пород. Госстройиздат, 1957.

Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. II, История природных вод. Избр. тр., т. IV, кн. 2. Изд-во АН СССР, 1960.

Виар Ж., Сабатье Г. Реакция щелочных полевых шпатов с гидротермальными кальциевыми растворами в интервале 300—600° С. В кн. Проблемы геохимии. Наука, 1965.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. Наука, 1967.

Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. Геохимия, № 6, 1956.

Волин А. В. Твердый сток и скорость эрозии. Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., т. IX, № 5, 1946.

Воронков П. П. Формирование химического состава поверхностных вод степной и лесостепной зоны европейской территории СССР. Гидрометеоздат, 1955.

Воронков П. П. Гидрохимические обоснования выделения местного стока и способ расчленения его гидрографа. Метеорология и гидрология, № 8, 1963а.

Воронков П. П. Закономерности процесса образования и зональность химического состава вод местного стока. Тр. ГГИ, вып. 102, 1963б.

Гармонов И. В. Гидрохимическая зональность грунтовых вод. Природа, № 3, 1956.

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

Герлинг Э. К. Миграция гелия из минералов и пород. Изд-во АН СССР, 1957. (Тр. Радиового ин-та, т. 6.)

Германов А. И. Уран в природных водах. В сб. Основные черты геохимии урана. Изд-во АН СССР, 1963.

Гидрогеология СССР, т. I. Недра, 1966.

Гинзбург П. П., Ольшанский Я. Н., Беляцкий В. В. Экспериментальные исследования по окислению сульфидов. В кн. Исслед. по эксперимент. и техн. петрографии и минералогии, т. IV. Тр. ИГЕМ, вып. 59, 1961.

Го Окамото, Такеси Окура, Кузуми Гото. Свойства кремнезема в воде. В сб. Геохимия литогенеза. ИЛ, 1963.

Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. Недра, 1968.

Горбунов Н. И. Поглощительная способность почв и ее природа. ОГИЗ — Сельхозгиз, 1948.

Гортиков В. М., Ренгартен Е. В., Горюнов А. А. Физико-химическое исследование марциальных источников Карелии. В сб. Физико-химия минер. вод и гризей. Биомедгиз, 1937.

Грибаум И. И. Геофизические методы определения фильтрационных свойств горных пород. Недра, 1965.

Гуревич В. И. О метаморфизме подземных вод в процессе катагенеза. В кн. Геология и геохимия, сб. 3 (IX). Гостонтехиздат, 1960.

Гуревич В. И. О распространении брома в хлоридных водах. Разведка и охрана недр, № 1, 1961.

Гуревич В. И., Павлов А. Н. Об энергетических константах природных вод. Тезисы докл. науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инж. геол., секц. геохимии. Москва — Ереван, 1963.

Гуревич М. С., Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Региональные гидрохимические закономерности артезианских бассейнов СССР. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. XVI, 1958.

Данилова Г. Н. О выщелачивании алюмосиликатных изверженных горных пород. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XLII. Гидрометеоздат, 1956.

Данилова Г. Н. Об изменении минерализации воды при выщелачивании алюмосиликатных изверженных горных пород и минералов. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XLIII. Гидрометеоздат, 1967.

Дзэнс-Литовский А. И. Ветровой вынос солей и соляные бури. Тр. Лабор. озеровед. АН СССР, III, 1954.

Дзэнс-Литовский А. И. Гидрогеологические условия формирования вод и рассолов галогенных формаций СССР. Тр. ВНИИГ, вып. XLVI, 1964.

Долуханова Н. И. К вопросу о возможности использования химического состава подземных вод при геологическом картировании. В сб. Вопр. геол. и гидрогеол. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1956.

Дроздов О. А., Григорьева А. С. Влагооборот в атмосфере. Гидрометеоздат, 1963.

Дроздова В. М. Характеристика минерализации и химического состава атмосферных осадков, собранных в различных пунктах СССР за период МГГ и МГС. Тр. Главн. геофиз. observ., вып. 134, 1962.

Дроздова В. М., Петренчук О. П., Свистова П. Ф. Некоторые данные о составе облачной воды. Там же.

Дублянский В. Н. Водный баланс и баланс растворенных веществ одного из закарстованных блоков Главной гряды Крымских гор. Инф. бюлл. Метеорология и гидрология, № 2. Киев, Наукова думка, 1967.

Дублянский В. Н., Шутов Ю. И. Газовый состав воздуха в карстовых полостях Горного Крыма. ДАН СССР, 171, № 2, 1966.

Жермен К. Г. Основы электрохимии. Л., ОНТИ, 1937.

Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Металлургиздат, 1963.

Заводонов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Гидрометеозидат, 1965.

Завьялов В. М. Петровско-Купольная опорная скважина. В кн. Опорн. скв. СССР, т. 1. Гостоптехиздат, 1960.

Зайцев И. К. К вопросу формирования подземных рассолов. Инф. сб. ВСЕГЕИ. Гостеолтехиздат, 1956.

Зайцев И. К. Классификация подземных вод по степени минерализации. В кн. Словарь по гидрогеол. и инж. геол. Гостоптехиздат, 1961.

Зайцев И. К. К вопросу о гидродинамике артезианских бассейнов. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 2, гидрогеол. и инж. геол. Л., Изд. ГО СССР, 1967.

Захарченко Г. М. О гидрогеологических особенностях некоторых куполовидных структур Днепровско-Донецкой впадины. Докл. АН УССР, № 11, 1966.

Зверев В. П. К вопросу о роли химического состава атмосферных осадков в формировании грунтовых вод бассейна р. Медвенки. Тр. Лаб. гидрогеол. проблем, т. 45, 1962.

Зверев В. П. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа как один из факторов формирования состава грунтовых вод. В сб. Геохимия подз. вод некоторых р-нов европ. ч. СССР. Изд-во АН СССР, 1962.

Зверев В. П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. Наука, 1967.

Зельдина Е. А., Коротков А. И. Основные закономерности динамики и химического состава подземных вод Приильменской низины. В сб. Науч.-техн. совещ. по гидрогеол. и инж. геол., секц. регион. гидрогеол. и гидрогеол. картирования. Ереван, 1964.

Зенин А. А. Неоднородность состава волжской воды и процессы смешения ее водных масс. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XXX. Изд-во АН СССР, 1961.

Иванов В. В. Гидрогеология важнейших типов минеральных вод. В кн. Основы курортологии, т. 1. Медицат, 1955.

Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод. В кн. Вопр. гидрогеол. и инж. геол., сб. 13, 1950.

Караванов К. П. Основные закономерности распределения и формирования подземных вод Амуро-Зейского артезианского бассейна и обрамляющих его горных хребтов. Автореф. дисс. М., 1967.

Каризе В. Основные черты формирования состава вод четвертичных отложений Южной Эстонии. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, вып. 4, 1966.

Карцев А. А., Вагин С. Б. Палеогидрогеологические исследования при изучении формирования и разрушения нефтегазовых скоплений. Сов. геол., № 8, 1962.

Карцев А. А., Вагин С. Б. Роль седиментационных вод в формировании пластовых вод крупных артезианских бассейнов. Изв. вузов, геол. и разведка, № 8, 1966.

Карцев А. А., Вагин С. Б., Басков Е. А. Палеогидрогеология. Недра, 1969.

Кашин К. И., Погосян Х. П. О влагообороте в атмосфере. В сб. Вопр. гидрометеоролог. эффективности ползащитн. лесоразведения. Гидрометеониздат, 1950.

Келлер У. Д. Основы химического выветривания. В сб. Геохимия литогенеза. ИЛ, 1963.

Киссин И. Г. Гидродинамические аномалии в подземной гидросфере. Наука, 1967.

Климочкин В. В., Климочкина Л. Ф. Грунтовые воды северной части Хибин и их поисковое значение. В сб. Четвертичн. отлож. и грунт. воды Кольского п-ова. Наука, 1964.

Козлов А. Л. Вопросы геохимии природных газов и гевезис гелиевых месторождений. ОНТИ, 1940.

Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.

Колодий В. В. Гидродинамические и палеогидродинамические условия плиоценовых отложений Западно-Туркменской впадины. Сов. геол. № 2, 1966.

Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. Изд. АН СССР, 1963.

Колодяжная А. А. Карст флишевой формации юго-западного склона Кавказа. Наука, 1965.

Коновалов Г. С., Кудева П. П. Влияние состава пород на химический состав воды высокогорных рек. Мат-лы XXII гидрохим. совещ., вып. 1. Новочеркасск, 1968.

Коновалов Г. С. и др. К вопросу о формировании химического состава подземных вод Худесского рудного поля. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XLIII. Гидрометеониздат, 1967.

Кононов В. И. К вопросу о влиянии температуры и давления на распределение ионов в природных растворах. В сб. Значение структурн. особенностей воды и водн. растворов для геолог. интерпретаций. М., изд. ВИМС, 1968.

Ковоплянцева А. А., Ковалевский В. С., Семенова С. М. Естественный режим грунтовых вод и его закономерности. Госгеолтехиздат, 1963.

Королев Н. В. О применимости гелий-аргового отношения для определения возраста пластовых вод и природных газов. Изв. вузов, геол. и разведка, № 2, 1967.

Короткевич Г. В. О некоторых особенностях развития соляного карста. ДАН СССР, т. 136, № 1, 1961.

Короткевич Г. В. Скорость развития соляного карста. Недра, 1967. (Тр. ВНИИГ, т. 53.)

Коротков А. И. Некоторые особенности химического состава поверхностных вод Приильменской низины. Изв. вузов, геол. и разведка, № 12, 1963а.

Коротков А. И. О солоноватых родниках по р. Равань в Ленинградской области. Изв. вузов, геол. и разведка, № 11, 1963б.

Коротков А. И. Геохимия подземных вод бассейна р. Волхова. Автореф. дисс. ЛГУ, 1965а.

Коротков А. И. Об окислительно-восстановительном состоянии старорусских и хивовских минеральных вод. Зап. ЛГУ, т. XLVIII; вып. 2, 1965б.

Коротков А. И. К вопросу об особенностях режима химического состава грунтовых вод Северо-Запада. В сб. Мат-лы по геол. и полезн. ископ. Сев.-Зап. РСФСР, вып. 5. Недра, 1966.

Коротков А. И. Ионный сток с территории бассейна р. Волхова. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 2, гидрогеол. и инж. геол. Л., изд. ГО СССР, 1967.

Коротков А. И., Павлов А. Н. Опыт структурного анализа по гидрогеологическим данным. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 14, гидрогеол. и инж. геол. Л., изд. ГО СССР, 1969.

Коротков А. И., Паукер Н. Г., Цивьян М. В. Изменение химического состава природных вод и их загрязнение в Сланцевском горно-промышленном районе. В сб. Мат-лы XXIV гидрохим. совещ. Новочеркасск, 1970.

Коротков А. И., Савалин В. С. Грузинская низина (Новгородская область) — крупный очаг разгрузки артезианских вод. Изв. вузов, геол. и разведка, № 7, 1965.

Коротков А. И., Селадына В. В. Гидрогеологические условия формирования химического состава поверхностных вод бассейна среднего течения р. Шелони. Изв. вузов, геол. и разведка, № 9, 1968.

Корценштейн В. Н. Гидрогеология газоносной провинции Центрального Предкавказья. Гостоптехиздат, 1960.

Котова М. С. Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин. Зап. ЛГИ, т. XLVIII, вып. 2, 1965.

Котова М. С., Павлов А. Н. О выделении водоупоров при увеличении геостатического давления. Сб. Поровые растворы и методы их изучения. Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968.

Котова М. С., Шемякин В. Н. Определение ионной и коллоидной кремниевой кислоты в поровых водах глинистых пород. Изв. вузов, геол. и разведка, № 5, 1968.

Крайнов С. Р. Об уникальных содержаниях фтора в подземных водах Ловозерского массива и влиянии фтора на миграцию в них кремнезема. ДАН СССР, т. 174, № 2, 1967.

Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. Наука, 1968.

Краускопф К. В. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. В сб. Геохимия литогенеза. ИЛ, 1963.

Кротова Е. А. Определение возраста коррозийных воронок по растворимости. Уч. зап. Перм. ун-та, т. 11, вып. 2, 1957.

Крюков П. А. Об исследовании растворов, пропитывающих осадочные горные породы. Сб. Проблемы гидрогеол. Госгеолтехиздат, 1960.

Крюков П. А., Цыба Н. П. Сопоставление состава горных растворов и вод из скважин района строительства Сталинградской ГЭС. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XXVIII. Изд-во АН СССР, 1959.

Куканов В. М. Процессы формирования сероводородных вод типа Мацесты. Наука, 1968.

Кудца П. П., Коновалов Г. С., Петросьянц Б. А. Источники поступления хлор-ионов в воду некоторых рек Северного Кавказа. В сб. Гидрохим. мат-лы, т. XLVI. Гидрометеиздат, 1968.

Кудца П. П., Снежко Е. А., Коновалов Г. С. О связи химического состава воды притоков реки Баксан в высокогорной части с составом вмещающих пород. В кн. Гидрохим. мат-лы, т. XLIII, Гидрометеиздат, 1967.

Лаптев Ф. Ф. Агрессивное действие воды на карбонатные породы, гипсы и бетон. М.—Л., ГОНТИ, 1939. (Тр. Спецгео, вып. 1.)

Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. Госгеолтехиздат, 1955.

Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.

Левченко В. М. О растворимости сульфата кальция. В кн. Гидрохим. мат-лы, т. XVII. Изд-во АН СССР, 1950.

Легостаев В. М. Причины накопления солей в грунтовых водах. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. X, 1951.

Личков Б. Л. Природные воды Земли и литосферы. Изд-во АН СССР, 1960.

Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. Изв. вузов, геол. и разведка, № 9, 1959.

Лопатин Г. В. Эрозия и сток насосов. Природа, № 7, 1950.

Лопатин Г. В. Наносы рек СССР. Географгиз, 1952.

Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.

Любомиров Б. Н. Использование гидрогеологических материалов при решении вопроса о тектонической нарушенности отдельных структур. В кн. Геол. и геохим. (докл. и ст.), т. 2 (VIII). Гостоптехиздат, 1958.

Ляхин Ю. И. Насыщенность карбонатом кальция тихоокеанских вод в районе Курисио и в зоне субтропической конвергенции. Тр. Лен. гидрометеоролог. ин-та, вып. 30, 1968а.

Ляхин Ю. И. О влиянии больших давлений на произведение растворимости карбоната кальция в морской воде. Там же, 1968б.

Макаренко Ф. А. О гидрохимическом районировании грунтовых вод по химическому составу малых рек. ДАН СССР, т. 74, № 3, 1950.

Максимович Г. А. Новые данные о пористости поверхностных геосфер. ДАН СССР, т. XI, № 5, 1948.

Максимович Г. А. Химическая география вод суши. Географгиз, 1955.

Максимович Г. А., Михайлов Г. К. Опыт структурно-гидрогеологических исследований в Северном Прикамье. В сб. Гидрогеол. и карстоведение, вып. 3. Пермь, 1966.

Мамулов Ф. А. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. Тр. Вост. науч.-исслед. горнорудн. ин-та и горн. ф-та Сиб. металлург. ин-та им. С. Орджоникидзе. Сталиск, 1961.

Матвеев Б. К. Геофизические методы изучения движения подземных вод. Госгеолтехиздат, 1963.

Мехтиев Ш. Ф., Рачинский М. З. Гидрохимические показатели проводимости тектонических нарушений (на примере Апшеронской нефтегазоносной области). Изв. АН АзССР, сер. наук о Земле, № 1, 1967.

Митин М. Н. Способы расчета возраста пластовой воды по содержанию в ней редких газов. Тр. ВНИИНефть, вып. 9, 1956.

Мищенко К. П., Дымарчук Н. П. К вопросу о состоянии воды в растворах сильных электролитов. Журнал структурной химии, № 3, 4, 1962.

Муромцев А. С. Олеская опорная скважина. В кн. Опорн. скв. СССР, т. 1. Л., Гостехиздат, 1960.

Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. Недра, 1965.

Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Госгеолтехиздат, 1955.

Овчинников А. М. Минеральные воды. Изд. 2. Госгеолтехиздат, 1963.

Овчинников А. М., Горбушина Л. В. Вопросы определения возраста подземных вод. Изв. вузов, геол. и разведка, № 2, 1965.

Огильви А. Н. Краткий обзор геологических исследований около источника Нарзан в Кисловодске. Изв. Геол. ком., т. XXVIII, вып. 8, 1909.

Огильви Н. А. К вопросу о расчетах каптажных буровых скважин в пластонапорной водоносной системе. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. X, 1951.

Озерская М. Л. Общие сведения о физических свойствах осадочных горных пород и связях между ними. В кн. Физ. свойства осадочн. покрова территории СССР. Недра, 1967.

Орадовская А. Е. Фильтрационное выщелачивание дисперсно-распределенного гипса из песчано-глинистых пород. В сб. Растворение и выщелачивание горн. пород. Гостройиздат, 1957.

Павлов А. Н. Подсчет возраста мацестинских минеральных вод по короткоживущим изотопам. ДАН СССР, т. 158, № 2, 1964.

Павлов А. Н. Естественное разубоживание минеральных вод Мацесты. Недра, 1965. (Зап. ЛГИ, т. XLVIII, вып. 2.)

Павлов А. Н. Оценка динамических запасов грунтовых вод по гидрохимическим данным. Автореф. дисс. ЛГИ, 1966.

Павлов А. Н. Оценка динамических запасов грунтовых вод по гидрохимическим данным. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 2, гидрогеол. и инж. геол. Л., изд. ГО СССР, 1967.

Павлов А. Н. Понятие о модуле аккумулятивной деятельности реки. Сов. геол., № 1, 1968.

Павлов А. Н., Шемякин В. Н. Опыт геохимической классификации природных вод. Геохимия, № 12, 1967.

Павлов Д. И. Природный эксперимент по взаимодействию горячих рассолов с долеритом. ДАН СССР, т. 178, № 4, 1968.

Пастушенко Ю. Н. Погребенный карст верхнеюрских и меловых известняков Сочи-Сухумского района и его гидрогеологическое значение. Мат-лы

IV конф. мл. науч. сотрудников и аспирантов Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР. Изд-во АН СССР, 1959.

Паукер Н. Г. Гидрохимический метод в шахтной гидрогеологии. Зап. ЛГИ, т. XLVIII, вып. 2, 1965.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Высшая школа, 1966.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Недра, 1968.

Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Наука, 1966.

Покровский В. А. Геотермические условия подземных вод на территории европейской части СССР. Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 42, 1961.

Поливанова А. И. Йодо-бромные воды, их генезис и распространение. В сб. Генезис минер. и терм. вод. Междунар. геол. конгресс, XXIII сесс., докл. сов. геол., Наука, 1968.

Попова Т. П. О расчете растворимости гипса в природных водах. Разведка недр, № 6, 1951.

Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. Изд-во АН СССР, 1960.

Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод (основные факторы). Изд. 2. Гидрометеиздат, 1969.

Приклонский В. А. Грунтоведение. Т. II. Госгеолтехиздат, 1952.

Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых глинистых отложений в разрезе скв. 86, 8а, 4 (Южный Каспий). Автореф. дисс. М., 1964.

Родионов Н. В. Некоторые данные о скорости развития карста в карбонатных породах. Тр. Лаб. гидрогеол. проблем., т. 6, 1950.

Родионов Н. В. Инженерно-геологические исследования в карстовых районах. Госгеолтехиздат, 1958.

Романика Л. И., Павлов А. Н. Режим грунтовых вод Адлерской низменности. Наука, 1964.

Ронов А. Б., Михайловская М. С., Солодкова И. И. Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород. В кн. Химия земн. коры, т. 1. Изд. АН СССР, 1963.

Ротштейн В. П., Шемякин В. Н. Колориметрическое определение малых количеств кислорода, растворенного в воде. Теплоэнергетика, № 2, 1962.

Савченко В. П. К вопросу о геохимии гелия. Природн. газы. сб. 9, 1935.

Савченко В. П. Законы, управляющие системой жидкостей, газы и их происхождение для выяснения генезиса природных газов. Природн. газы, сб. 11, 1936.

Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Изд. ЛГУ, 1963.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.

Сауков А. А. Геохимия. Наука, 1966.

Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Изд. ЛГУ, 1967.

Свистов Т. Ф. Химический состав атмосферных аэрозолей, осадков и озерной воды Мурманского побережья Кольского полуострова. Мат-лы XXII гидрохим. совещ., вып. 1 (тезисы докл.). Новочеркасск, 1968.

Семенов А. Д. и др. О содержании отдельных групп органических веществ в атмосферных осадках. В кн. Гидрохим. мат-лы, т. XLII. Гидрометеиздат, 1966а.

Семенов А. Д. и др. О содержании отдельных групп органических веществ в водах некоторых рек Советского Союза. Там же, 1966б.

Скакальский Б. Г. Основные географические и гидрохимические характеристики местного стока различных природных зон европейской территории СССР. Гидрометеиздат, 1966. (Тр. ГГИ, вып. 137.)

Скворцов Г. Г. О скорости развития карста в гипсах. В сб. Вопр. изучения подземн. вод и инж.-геол. процессов. Изд. АН СССР, 1955.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. 3. Изд. АН СССР, 1955.

Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Справочник. Госгеолтехиздат, 1957.

Соифер В. Н. Метод определения природного трития как средство для решения гидрогеологических и гидротехнических задач. В сб. Радиоакт. изотопы и ядра. Излучения в нар. х-ве СССР, т. 4. Гостоптехиздат, 1961.

Справочник по радиометрии (для геофизиков и геологов). Под ред. В. И. Баранова. Госгеолтехиздат, 1957.

Стащук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. Недра, 1968.

Сугавара К. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере. В сб. Химия земной коры, т. II. Наука, 1964.

Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений СССР. Гостоптехиздат, 1948.

Султанходжаев А. Н. О гидродинамических условиях глубоких водоносных горизонтов Ферганского артезианского бассейна. Узб. геолог, журн. № 2, 1966.

Талипов С. Гидрогеологическое изучение мезо-кайнозойских отложений Южно-Таджикской впадины в связи с их нефтегазоносностью. Автореф. дисс. М., 1965.

Тархов А. Г. О взаимосвязях геофизических полей (в порядке обсуждения). Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4, 1959.

Толстихин И. Н., Каменский И. Л. О возможности определения возраста подземной воды тритий-гелий-3 методом. Геохимия, № 8, 1969.

Толстихин Н. И. Гидрохимическая зональность артезианских вод. Зап. ЛГИ, т. 32, вып. 2, 1955.

Толстихин Н. И. Новый вариант химической нумерации природных вод. Докл. отд. и комис. Геогр. о-ва СССР, вып. 2, гидрогеол. и инж. геол. Л., изд. ГО СССР, 1967.

Толстихин Н. И. Классификация природных минеральных вод по температуре. Изв. вузов, геол. и разведка, № 3, 1970.

Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления и геогидродинамические системы. Гостоптехиздат, 1966.

Тэйлор С. А., Кэри Дж. В. Анализ одновременных потоков воды и тепла или электричества с помощью термодинамики необратимых процессов. В кн. Термодинамика почв. влаги. Гидрометеоздат, 1966.

Феронский В. И. Природные изотопы и их использование при изучении гидрогеологических процессов. БМОИП, отд. геол. т. XVII (4), 1967.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. IV. Избр. тр., т. V. Изд-во АН СССР, 1959. Физико-географический атлас мира. АН СССР, ГУГК СССР, 1964.

Цурикова А. П., Цуриков В. Л. О выпадении карбоната кальция и изменении солености при смешении вод. В сб. Хим. процессы в морях и океанах. Наука, 1966.

Чураев Н. В., Ильин Н. И. Радиоиндикаторные методы исследования движения подземных вод. Атомиздат, 1967.

Шемякин В. Н. О равновесиях в системе минералы висмута — вода. Сб. Гидрогеохим. и гидрогеол. методы поисков полезн. ископ. Л., изд. ГО СССР, 1967а.

Шемякин В. Н. О формах миграции сурьмы в природных водах и ее минералообразовании. Там же, 1967б.

Шемякин В. Н., Павлов А. Н. О формах миграции мышьяка в природных водах и о возможности образования реальгар-аурипигментовых руд из углекислых мышьяковистых вод. Мат-лы V совещ. по подз. водам Сибири и Д. Востока. Иркутск—Тюмень, 1967.

Шутов Ю. И. Методика расчета показателя активности карстового процесса. В сб. Геол., гидрогеол. и гидрохим. основн. карстовых обл. Украины. ОНТИ ВИЭМС, сер. гидрогеол. и инж. геол., № 6, 1969.

Щукарев С. А. О влиянии электролитов на строение и свойства воды и о значении его для понимания природы минеральных вод (Предисловие). В кн. Методы анализа минер. вод. М., 1965.

Якуценн В. П. Геология гелия. Недра, 1968.

Ясько В. Г., Максимов И. И. Гидрогеологические особенности тектоно-вулканических структур Приаргунья. Изв. Забайк. фил. ГО СССР, № 4, 1968.

Яцимпрски К. Б. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах. Успехи химии, XXII, вып. 4, 1953.

Bach W., Cherry R. N., Hauslaw B. B. Chemical equilibrium between the water and minerals of a carbonate aquifer. Bull. Nat. speleol. soc., 28, № 3, 1966.

Begemann F., Libby W. F. Continental water balance, ground water inventory and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb-tritium. Geochem. et cosmochim. acta, vol. 12, № 4, 1957.

Borovec Z., Nenzil J. Experimental weathering of feldspars by hot water. Acta Univ. caolinre, Geol, № 3, 207—222, 1966.

Hem J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Washington, Gov. print. off., 1959.

Kuzmak J. H., Sereda P. J. The mechanism by which water moves through a porous material subjected to a temperature gradient. Soil. science, vol. 84, № 4, 5, 1957.

LeGrand H. E. Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Caroline. Econ. geol., vol. 53, № 2, 1958.

Nijampurkar V. N. и др. Dating ground water of ages younger than 1000—1500 years using natural silicon-32. Nature (engl.), 210, № 5035, 1966.

Reeder H. O. Tritium content as an indicator of age and movement of ground water in the Roswell basin New Mexico. Geol. surv., prof. paper, № 501-C, 1964.

Tomers M. A. Ground water recharge of aquifers as revealed by natural occurring radiocarbon in Venezuela. Nature (Engl.), 212, № 5061, 1966.

Wilson S. H. Aque de Ney, a spring of unique chemical character. Geochem. et cosmochim. acta, 26 apr., 1962.

Weyl R. K. The solution kinetics of calcite. J. geol., 66, № 2, 1958.

	Стр.
Введение	3
Г л а в а I. Основы использования гидрохимических данных для решения геологических и гидрогеологических задач	5
Особенности химии основных компонентов природных вод	—
Основные факторы формирования химического состава природных вод	28
Принципы решения геологических и гидрогеологических задач гидрохимическим методом	32
Г л а в а II. Количественная оценка физико-геологических явлений по гидрохимическим данным	34
Поверхностная денудация	—
Подземная денудация	39
Карстовые процессы	48
Гидрохимические показатели деятельности ветра	54
Г л а в а III. Интерпретация геологических условий по гидрохимическим данным	56
Литологический состав водовмещающих пород	—
Геологические структуры и тектонические нарушения	70
Элементы геоморфологии	76
Г л а в а IV. Определение возраста вод	78
Понятие о возрасте подземных вод	—
Методы инертных газов	84
Определение возраста по короткоживущим изотопам	96
Определение времени водообмена по данным гидрохимического режима	102
Г л а в а V. Оценка гидрохимических и геохимических процессов	107
Растворение и выщелачивание	—
Гравитационное выщелачивание	109
Смешение и концентрирование вод и их геохимические следствия	116
Гидрогеохимические равновесия	128
Г л а в а VI. Решение гидродинамических задач гидрохимическим методом	147
Определение направления и действительной скорости подземного потока	—
Определение расхода подземного потока	151
Оценка инфильтрационного питания грунтовых вод	158
Заключение	168
Литература	173

**Алексей Иванович Коротков,
Александр Николаевич Павлов**

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД В ГЕОЛОГИИ И ГИДРОГЕОЛОГИИ

Научный редактор Н. М. Кругликов

Ведущий редактор В. И. Невельштейн

Технический редактор Н. П. Старостина

Корректор Р. С. Янбекова

Переплет художника Ю. И. Прошлецова

М-22892. Сдано в набор 28/X 1971 г. Подписано к печати 8/II 1972 г.
Формат бумаги 60 X 90^{1/16}. Печ. л. 11^{1/2}. Уч.-изд. л. 13,71. Изд. № 125
Тираж 5800 экз. Бумага № 2. Заказ № 875. Индекс 1—3—1—Л.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171,
ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Московский проспект, 91.

Цена 89 коп.