

С.Р.Крайнов
В.М.Швец

ГЕОХИМИЯ

ПОДЗЕМНЫХ
ВОД
ХОЗЯЙСТВЕННО-
ПИТЬЕВОГО
НАЗНАЧЕНИЯ

С.Р.Крайнов
В.М.Швец

ГЕОХИМИЯ

ПОДЗЕМНЫХ
ВОД
ХОЗЯЙСТВЕННО-
ПИТЬЕВОГО
НАЗНАЧЕНИЯ



МОСКВА "НЕДРА" 1987

Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987, 237 с., ил.

Освещены вопросы оценки качества подземных питьевых вод на разных стадиях гидрогеологических работ. Рассмотрены распределение компонентов в подземных водах, их физико-химическое состояние и формы участия в гидрогеохимических процессах. Особое внимание уделено изменению физико-химических условий среды миграции элементов под влиянием антропогенных загрязнений подземных вод и эксплуатационного водоотбора. Показаны возможности методов физико-химической термодинамики для прогноза качества подземных вод.

Для специалистов, связанных с поисками, разведкой и эксплуатацией месторождений подземных питьевых вод, а также для работников санитарно-гигиенической службы.

Табл. 22, ил. 31, список лит. – 43 назв.

Рецензент: *Н.А. Плотников*, д-р техн. наук (Всесоюзный научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди полезных ископаемых пресная подземная вода занимает одно из первых мест, что нашло отражение в материалах XXVII съезда КПСС. Перед геологами поставлена задача дальнейшего укрепления и расширения минерально-сырьевой базы страны и, в частности, увеличения разведанных запасов пресных подземных вод.

Как известно, без пресной воды невозможна жизнь на Земле и именно поэтому в гидрогеологии с момента ее зарождения основное внимание уделялось пресным водам. В последние годы активно развивается геохимия пресных подземных вод. В настоящее время совершенно недостаточно изучать только количественную характеристику этих вод, т. е. их эксплуатационные запасы. Не менее важно исследовать и учитывать их качественный состав. В нашей стране быстро растут масштабы использования пресных подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения, технологических нужд, орошения сельскохозяйственных земель, и проблема качества вод во многих случаях становится определяющей.

Следует также учитывать, что инженерно-хозяйственную деятельность человека можно сравнивать с геологической силой, иногда отрицательно действующей на природные системы, в том числе и на пресные подземные воды. Отсюда возникает новая актуальная проблема — охрана подземных вод от загрязнения. В СССР действуют самые жесткие в мире нормативные требования к качеству питьевых вод, которые предполагают детальное изучение их химического состава как на различных стадиях поисково-разведочных работ, так и при эксплуатации водозаборов. Часто уже в процессе эксплуатации наблюдаются случаи ухудшения состава вод под влиянием природных и искусственных факторов. Поэтому очень важно уметь прогнозировать изменение качества вод при различных режимах эксплуатации месторождений и особенно при наличии возможных очагов загрязнения.

Авторы в предыдущей книге "Основы геохимии подземных вод" (1980 г.) только поставили ряд проблем геохимии пресных подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения, но их развитие потребовало определенного времени и усилий. Поэтому в данной работе учтены как общетеоретические, так и прикладные аспекты нового направления гидрогеологии — *геохимии пресных подземных вод*. Большое внимание уделено в ней такому важному, но еще слабо разработанному вопросу, как гидрогеохимическое прогнозирование и моделирование гидрогеохимических процессов с использованием ЭВМ. В книге использованы результаты исследований ВСЕГИНГЕО, а также последние данные, опубликованные в отечественной и зарубежной литературе.

Предисловие, введение, главы 1 и 6 написаны авторами совместно, все остальные главы — С.Р. Крайновым. Авторы надеются, что настоящая книга будет способствовать переводу геохимии подземных вод на качественно новый уровень — уровень управления качеством подземных вод. Все возможные советы и замечания по работе будут приняты авторами с благодарностью.

В настоящее время проблема пресной воды на Земле приобретает настолько актуальное значение, что в 1980 г. XXV сессией ООН период 1981–1990 гг. официально объявлен Международным десятилетием питьевого водоснабжения и санитарии. Действительно, с ростом народонаселения, развитием промышленности и сельского хозяйства использование пресных вод неуклонно увеличивается. В результате работ, проведенных в соответствии с Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП), в начале XX в. суммарный водозабор в мире составлял около $400 \text{ км}^3/\text{год}$, а к концу 70-х годов он превысил $3000 \text{ км}^3/\text{год}$, при этом удельное водопотребление (объем отбираемой воды на одного человека) за это время в среднем для всех стран мира возросло с 30 до 100 л/сут и к 2000 г. увеличится до 200 л/сут .

В решении проблемы обеспечения населения пресной питьевой водой важную роль играют подземные воды. В СССР в общем балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения подземные воды составляют 70 % и имеется возможность увеличения этой доли, так как в настоящее время используется не более 10 % от прогнозных запасов пресных подземных вод. Всего в СССР отбирается около $30 \text{ км}^3/\text{год}$ подземных вод, из которых почти $20 \text{ км}^3/\text{год}$ расходуется на водоснабжение.

Важной заслугой советских гидрогеологов является перевод хозяйственно-питьевого водоснабжения во многих регионах страны на подземные воды. Эта работа получила высокую государственную оценку. Но увеличение использования подземных вод в хозяйственно-питьевом водоснабжении вызвало целый ряд совершенно новых гидрогеохимических задач, обусловленных, с одной стороны, значительным разнообразием химического состава подземных вод, используемых при водоснабжении, а с другой, – прогрессирующим изменением этого состава в результате деятельности человека. В этом отношении следует констатировать следующие важные факты.

1. Маломинерализованные кондиционные (ГОСТ 2874–82) подземные воды даже в условиях естественного формирования распространены далеко не повсеместно. Существуют обширные регионы, в продуктивных водоносных горизонтах которых имеются некондиционные (по одному или даже по нескольким элементам) подземные воды, часто используемые в хозяйственно-питьевом водоснабжении без предварительной технологической очистки.

2. Качество подземных вод изменяется при эксплуатационном водоотборе. Химический состав их в ряде районов интенсивного водоотбора уже не соответствует химическому составу, полученному при разведочных гидрогеологических работах и оценке эксплуатационных запасов. В ряде случаев подземные воды в процессе эксплуатации месторождения из кондиционных превращаются в некондиционные.

3. Во многих регионах происходит прогрессирующее ухудшение качества подземных вод в результате промышленных, сельскохозяйственных и бытовых загрязнений.

Перечисленные обстоятельства делают проблему качества подземных вод достаточно острой. В нашей стране уделяется большое внимание проблеме охраны вод от загрязнения. Об этом свидетельствуют принятые Верховным Советом СССР "Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик" (1970 г.), "Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о недрах" (1975 г.), Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР "О дополнительных мерах по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов" (1978 г.) и другие партийные и государственные документы.

Проблема качества подземных вод в настоящее время стала очевидной во всех развитых странах и послужила предметом специального обсуждения на XXVII международном геологическом конгрессе (Москва, август 1984 г.), на котором работал специальный межсекционный симпозиум "Геохимия элементов питьевых подземных вод", организованный секциями гидрогеологии и геохимии. В связи с этой проблемой в геохимии подземных вод за последние десять лет оформилось новое направление — геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, включающее следующие задачи:

- изучение пространственных и временных изменений химического состава подземных вод, используемых или намечаемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения;

- познание процессов формирования химического состава этих вод;

- пространственный и временной прогноз изменений химического состава подземных вод в естественных и нарушенных деятельностью человека условиях;

- управление качеством подземных вод и регулирование их химического состава при эксплуатационном водоотборе;

- выдача рекомендаций по технологическому улучшению качества подземных вод и уменьшению их биохимической токсичности.

К этим задачам предъявляются особые требования, так как от достоверности их результатов зависят те инженерно-технологические мероприятия, которые необходимо выполнить для получения подземных вод кондиционного качества. Эти результаты должны иметь количественную основу и, следовательно, могут быть получены только на базе методов точных наук (химической термодинамики, физико-химической гидродинамики и кинетики и др.).

СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Несмотря на относительно малую минерализацию и кажущуюся простоту химического состава, подземные воды хозяйственно-питьевого назначения представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие целый комплекс неорганических и органических веществ, газов, микрофлоры (табл. 1).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Распространенность и содержание неорганических веществ в подземных водах различны, в связи с чем среди них выделяют макро- и микрокомпоненты.

Макрокомпоненты. Они определяют химический тип воды и входят в формулу ее химического состава. В подземных водах земной коры наиболее распространены катионогенные (Ca, Mg, Na, K) и анионогенные (C, S, Si, Cl) элементы. Устойчивость и возможность накопления в подзем-

Таблица 1

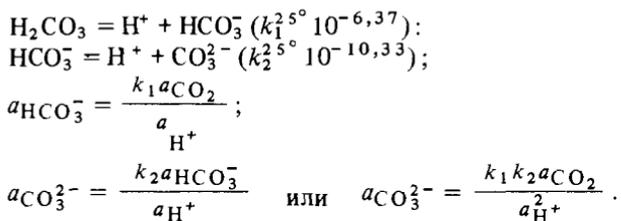
Предельно допустимые концентрации (ПДК) компонентов химического состава питьевых вод (ГОСТ 2874-82)

Токсикологические показатели	ПДК, мг/л	Органолептические показатели	ПДК, мг/л		
Алюминий остаточный	0,5	Железо Fe	0,3 (0,1)		
Бериллий Be	0,0002				
Молибден Mo	0,25				
Мышьяк As	0,05				
Нитраты NO ₃ ⁻	45,0	Марганец Mn	0,1		
Свинец Pb	0,03	Медь Cu ²⁺	1,0 (0,5)		
Селен Se	0,001 (0,01)	Сульфаты SO ₄ ²⁻	500		
Стронций Sr	7,0	Хлориды Cl ⁻	350 (600)		
Фтор F	1,5 (I, II); 1,2 (III); 0,7 (IV)			Цинк Zn ²⁺	5,0
				Сухой остаток	1000
				рН	6-9
		Общая жесткость	7мг-экв/л		

Примечания. 1. Для водопроводов, подающих воду без специальной обработки, по согласованию с органами Санитарно-эпидемиологической службы допускается: сухой остаток – до 1500 мг/л, общая жесткость – до 10 мг-экв/л, железо – до 1 мг/л, марганец – до 0,5 мг/л.

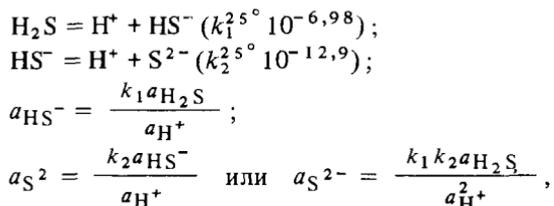
2. В скобках приведены ПДК по нормативам ВОЗ; I-IV – различные климатические районы.

ных водах данной минерализации отдельных компонентов определяются растворимостью соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными. Минерализация подземных вод увеличивается за счет появления в водах все более растворимых соединений. Катионогенные элементы находятся в подземных водах в виде простых катионов, а также в виде более сложных, так называемых комплексных, соединений с анионами этих вод. Анионогенные элементы в подземных водах образуют целую гамму простых и сложных анионов: Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^- , H_3SiO_4^- и др. Соотношения между разными анионными формами многих анионогенных элементов (C, S, Si и др.) определяются значениями pH подземных вод и легко вычисляются. Так, например, в подземных водах существуют следующие главные карбонатные равновесия [20]:



Отсюда следует, что концентрации карбонатных ионов в подземной воде зависят от концентраций CO_2 и pH; HCO_3^- преобладает при $\text{pH} > 6,37$, а CO_3^{2-} — при $\text{pH} > 10,33$.

Аналогично для сульфидных анионов имеем [20]:



т. е. концентрации сульфидных анионов в подземных водах зависят от концентраций в них H_2S и значений pH. Из приведенных реакций следует, что pH-граница преобладания HS^- в системе $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^-$ равна 6,98, а pH-граница преобладания S^{2-} в системе $\text{HS}^- - \text{S}^{2-}$ составляет 12,9.

Зависимость концентраций различных форм анионогенных элементов от pH среды показана в обобщенном виде на рис. 1. Свойства подземных вод, определяемые присутствием в них неорганических (а иногда и органических) макрокомпонентов, определяют такие важные в технологическом отношении качества, как жесткость и щелочность. Термин *жесткость* определяет свойства, которые придают воде растворенные в ней соединения кальция и магния. Различают несколько видов жесткости: общую, устранимую (или временную), неустраимую (или постоянную), карбонатную и некарбонатную. Жесткость, измеряемую в миллиграмм-эквивалентах, отвечающую общему количеству ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , называ-

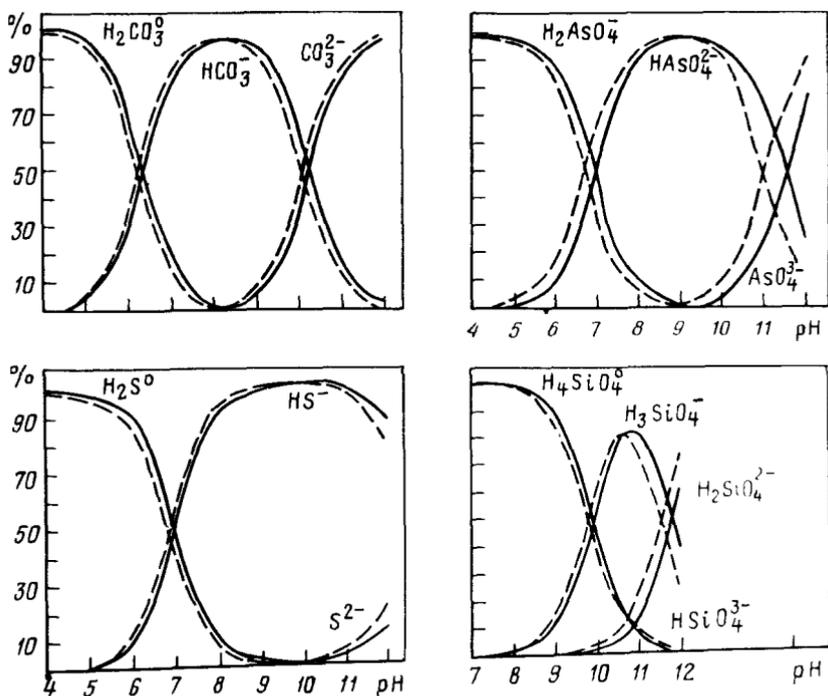


Рис. 1. Графики зависимости форм аниогенных элементов в водах от pH среды (расчетные данные для 25 °С) при ионной силе, равной 0,001 (для С, S, Si), 0,0005 (для As) – сплошная линия и 0,1 – пунктирная линия

ют *общей*. Жесткость, отвечающую количеству миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} , равному количеству миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- и CO_3^{2-} , называют *карбонатной*. Устраняемая (временная) и карбонатная жесткости обусловлены одними и теми же гидрокарбонатными (и карбонатными) соединениями кальция и магния, но имеют различное значение. Разница между ними заключается в том, что устраняемая жесткость есть величина экспериментальная, показывающая, насколько уменьшается общая жесткость после длительного кипячения воды, а карбонатная – величина расчетная, вычисляемая по найденному в воде количеству анионов гидрокарбоната и карбоната. Устраняемая жесткость всегда меньше карбонатной (чаще на 1–1,5 мг-экв). Неустраняемая (постоянная) и некарбонатная жесткости обусловлены хлористыми, сернокислыми, азотнокислыми и другими некарбонатными соединениями кальция и магния. Неустраняемая (постоянная) жесткость равна разности общей и устраняемой жесткостей, а некарбонатная – общей и карбонатной [19].

Щелочность подземных вод определяется суммой содержащихся в них анионов слабых кислот, гидролизующихся с образованием иона OH^- . Поскольку в обычных условиях среди анионов слабых кислот в

подземных водах преобладает анион HCO_3^- , то обычно предполагается, что щелочность подземных вод создается в основном гидролизом карбонатных анионов. На этом основано аналитическое определение в подземных водах концентраций карбонатных анионов, которые рассчитываются исходя из титруемой щелочности подземных вод. На самом деле щелочность подземных вод обусловлена суммарным действием всех анионов слабых кислот, в том числе и органических. В связи с этим различают щелочности: карбонатную, силикатную, боратную и т. д. Карбонатная щелочность в маломинерализованных водах обычно составляет 80–95 %, но в северных и высокогорных районах существенное значение приобретает силикатная щелочность. В последнее время установлена также важнейшая роль органических веществ в формировании щелочности подземных вод, которая может достигать в этих случаях 20 %. В соответствии с этим при решении практических и аналитических вопросов выделяют следующие виды щелочности: гидроксильную, карбонатную, общую и т. д. [31]:

$$\begin{aligned} \text{Щ}_{\text{гидр}} &= [\text{OH}^-]; \\ \text{Щ}_{\text{карб}} &= \Sigma [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]; \\ \text{Щ}_{\text{общ}} &= \Sigma [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{BO}_2^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \\ &+ 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{гуматы}] - [\text{H}^+]. \end{aligned}$$

Микрокомпоненты. В настоящее время в подземных водах обнаруживают приблизительно 80 химических элементов. Большая часть этих элементов находится в незначительных концентрациях, определяемых микрограммами и долями микрограмма на литр; они не определяют химический тип воды, но имеют важное значение при оценке качества подземных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, так как они наиболее часто выводят подземные воды из разряда кондиционных.

Ниже приведен порядок максимальных концентраций химических элементов, обнаруживаемых в маломинерализованных подземных водах (минерализация до 2 г/л, Eh (–100) – (+4000) мВ, pH 5,5–8,5):

Элемент	с, мг/л	Элемент	с, мг/л	Элемент	с, мг/л
Азот N	n·100	Кобальт Co	0,00n	Свинец Pb	0,0n
Алюминий Al	0, n·n	Кремний Si	n·10	Селен Se	0,0n
Барий Ba	0, n	Лантан La	0,0n	Сера S	n·100
Бериллий Be	0,00n–0,0n	Литий Li	0,0n–0, n	Серебро Ag	0,0n
Бор B	n	Лютеций Lu	<0,00n	Скандий Sc	0,00n
Бром Br	0, n	Магний Mg	n·100	Стронций Sr	n·10
Ванадий V	0,00n–0,0n	Марганец Mn	0, n	Сурьма Sb	0,0n
Висмут Bi	<0,00n	Медь Cu	0,0n	Таллий Tl	0,00n
Вольфрам W	0,0n	Молибден Mo	0,0n	Тантал Ta	0,00n
Гадолиний Gd	<0,00n	Мышьяк As	0,0n	Теллур Te	0,00n
Галлий Ga	0, n	Натрий Na	n·100	Тербий Tb	<0,00n
Гафний Hf	<0,00n	Неодим Nd	<0,00n	Титан Ti	0, n
Германий Ge	0,00n	Никель Ni	0,0n	Торий Th	0,00n–0,0n
Гольмий Ho	<0,00n	Ниобий Nb	0,0n	Тулий Tm	<0,00n
Диспрозий Dy	<0,00n	Олово Sn	0,0n	Углерод C	n·100
Европий Eu	<0,00n	Палладий Pd	<0,00n	Уран U	0,0n
Железо Fe	n·10	Платина Pt	<0,00n	Фосфор P	0, n

Элемент	с, мг/л	Элемент	с, мг/л	Элемент	с, мг/л
Золото Au	0,00п	Празеодим Pr	< 0,00п	Фтор F	п·10
Индий In	< 0,00п	Прометий Pm	< 0,00п	Хлор Cl	п·100
Йод I	0,п	Радий Ra	п·10 ⁻¹⁰	Хром Cr	0,0п
Иттербий Yb	0,00п	Рений Re	0,00п	Цезий Cs	0,0п
Иттрий Y	0,0п	Ртуть Hg	0,00п-	Церий Ce	0,0п
Кадмий Cd	0,0п	Рубидий Rb	0,0п (?)	Цинк Zn	0,п
Калий K	п·10	Рутений Ru	< 0,00п	Цирконий Zr	0,00п
Кальций Ca	п·100	Самарий Sm	< 0,00п	Эрбий Er	< 0,00п

Анализ стандартов на питьевые воды в СССР и в развитых странах [10] показывает неуклонное возрастание в них числа нормируемых микрокомпонентов. Если в 20-е годы нормировали всего один и далее несколько компонентов, то в настоящее время ГОСТ 2874—82 нормирует уже около 20 показателей и среди них 12 микрокомпонентов.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА*

Количественные показатели содержаний органических веществ. Подземные воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения, всегда содержат то или иное количество органических веществ. Общее их число может характеризоваться величиной различных видов окисляемости (перманганатной, бихроматной, йодатной и др.), суммой значений всех определяемых в воде индивидуальных органических соединений или количеством органического углерода $C_{орг}$, являющегося основным химическим элементом всех органических соединений (составляет в среднем около 50 % суммы органических веществ).

Наиболее распространенным в гидрогеохимической практике является метод перманганатной окисляемости ($O_{перм}$), основанный на окислении органических веществ, присутствующих в воде, перманганатом калия $KMnO_4$ в сернокислой среде. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству расходуемого окислителя. Этот метод не дает полной количественной характеристики содержания органических веществ, так как перманганатом калия обычно окисляется 25—50 % их суммы. В то же время получаемые этим методом значения могут быть завышены за счет окисления двухвалентного железа, сероводорода, сульфидов и нитритов. Эти компоненты всегда должны определяться отдельно, и их величины, пересчитанные на окисляемость (мг О/л), необходимо вычитать из найденной величины окисляемости (1 мг H_2S соответствует 0,47 мг О; 1 мг NO_2^- 0,35 мг О; 1 мг Fe^{2+} 0,14 мг О).

Наиболее точные данные, получаемые методом перманганатной окисляемости, относятся к пресным водам, в которых содержание хлоридов не превышает 300 мг/л и отсутствуют неорганические восстановленные

* В этом разделе рассматриваются природные органические вещества, не связанные с загрязнением подземных вод.

соединения. Типичным показателем $O_{\text{перм}}$ в подземных водах хорошего качества отличаются воды каменноугольных водоносных горизонтов Московского артезианского бассейна (без признаков загрязнения), где перманганатная окисляемость составляет всего около 1 мг О/л.

Почти полное окисление органических веществ достигается при методе бихроматной окисляемости, основанном на применении в качестве окислителя бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в сернокислой среде, при этом окисляется 95–98 % органических веществ. В этом методе, как и при окислении перманганатной окисляемости, должна учитываться поправка на окисление неорганических восстановленных соединений. В химической литературе метод бихроматной окисляемости известен также как метод ХПК – химического потребления кислорода. По величине бихроматной окисляемости можно приблизительно рассчитать содержание $C_{\text{орг}}$ (в мг/л) по формуле $C_{\text{орг}} = (a \cdot 12) / 32$ (где a – бихроматная окисляемость, мг О/л).

Иногда для количественной оценки органических веществ подземных вод используется метод БПК-5 (биохимического потребления кислорода после 5-суточного хранения пробы воды). При этом окисление органических веществ происходит под действием микроорганизмов. Значения ХПК и БПК-5 могут быть близкими в случае, если в воде присутствуют биохимически легко окисляющиеся органические вещества (при этом ХПК = = 1,4 БПК).

Наиболее точной характеристикой общего содержания органических веществ в подземных водах является количество $C_{\text{орг}}$. При этом важно, чтобы метод его определения учитывал все формы, виды и состояния органических веществ: истинно растворенные и коллоидные, летучие и нелетучие, кислые, основные, нейтральные и т. д. Поэтому при оценке содержания органических веществ в водах важно знать, каким методом определено содержание $C_{\text{орг}}$. В литературе можно встретить такие обозначения как $C_{\text{бит}}$ (определен $C_{\text{орг}}$ битумной части органических веществ), $C_{\text{нелет}}$ (определены только нелетучие вещества), $C_{\text{орг}}$ общее (определена сумма органических веществ). Для пресных вод часто используют методы суммарного определения органического и неорганического углерода, фотохимического окисления, "мокрого" сжигания и др.

В состав всех органических веществ, помимо углерода, входят азот, водород, кислород, сера, фосфор. Иногда в водах определяют $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ для оценки азот-органических и фосфор-органических соединений. Часто используются различные соотношения показателей органических веществ ($C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$, $O_{\text{перм}}/ХПК$ и др.).

Так как определение индивидуальных органических соединений в подземных водах затруднено из-за их низких (часто следовых) концентраций, широкое применение нашли методы фракционирования и концентрирования (перегонка с водяным паром, выпаривание, вымораживание, диализ, экстракция, молекулярная сорбция и др.), позволяющие анализировать сконцентрированные и выделенные отдельные группы веществ или индивидуальные соединения инструментальными количественными методами газовой хроматографии, спектроскопии и др.

Содержание и состав органических веществ. Общее количество орга-

Таблица 2

Содержание $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в пресных и маломинерализованных грунтовых и напорных водах некоторых районов СССР, мг/л

Район (тип вод)	Возраст водоносных пород	$C_{орг}$	$N_{орг}$
Московский артезианский бассейн (напорные)	С, D	12,7–36,0	0,06–0,26
		21,4 (23)	0,13 (13)
Северный Кавказ (напорные и грунтовые)	N, P, K ₁₋₂	9,2–67,5	0,16–0,31
		23,3 (58)	0,24 (9)
Западная Туркмения (грунтовые)	N, P, K ₁₋₂ , J ₂	12,4–56,1	0,14–0,44
		29,0 (40)	0,25 (18)
Восточные Саяны (грунтовые)	ε	21,5–63,2	–
		38,5 (7)	–
Якутия (грунтовые)	ε, AR	17,0–42,4	–
		35,2 (7)	–
Камчатка (грунтовые)	Q, N, P	25,4–75,0	–
		54,6 (4)	–

Примечание. В числителе приведены пределы содержаний, в знаменателе – среднее значение, в скобках – число проб.

нических веществ в подземных водах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, как правило, невелико и составляет единицы и первые десятки миллиграммов на литр. В грунтовых водах оно зависит от физико-географических факторов и подчиняется зональному распределению вод. Так, в грунтовых водах северных и северо-восточных районов СССР содержание $C_{орг}$ больше (в среднем около 35 мг/л), чем в грунтовых водах зоны средней полосы и аридных районов (в среднем 20–25 мг/л). Величины церманганатной и бихроматной окисляемости в грунтовых водах в среднем составляют 1–4 мг O/л, причем в водах северных районов они несколько выше, чем в южных. Эти значения хорошо совпадают с данными по $C_{орг}$ нелетучих соединений (в среднем 3,6 мг/л). Принимая количество $C_{орг}$ в органическом веществе грунтовых вод равным приблизительно 50%, а коэффициент пересчета равным 2, можно подсчитать, что в грунтовых водах в среднем содержится около 7 мг/л нелетучих органических веществ, что составляет лишь часть (20–30%) от общего количества органических веществ. Основная их масса состоит из летучих основных, нейтральных и кислых органических соединений. Примеры содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в пресных и маломинерализованных подземных водах приведены в табл. 2.

Содержание органических веществ в подземных водах изменяется в зависимости от глубины их залегания. Так, в грунтовых водах и в верхних

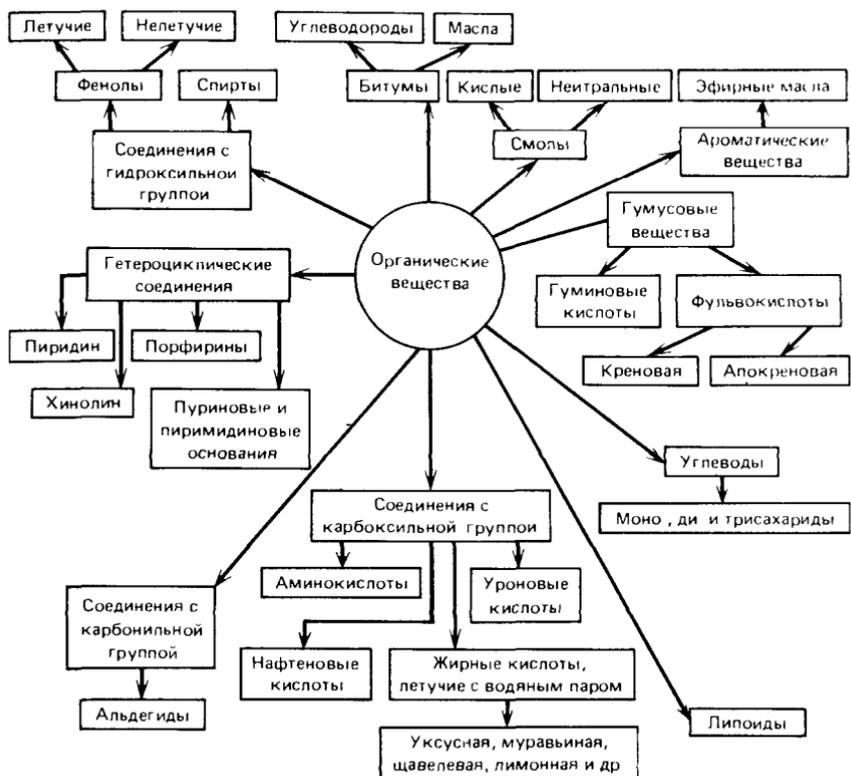


Рис. 2. Схема видов органических веществ, содержащихся в подземных водах

частях водоносных горизонтов артезианских бассейнов по мере движения вод происходит уменьшение органических веществ вследствие адсорбции, коагуляции и механической задержки породами зоны аэрации и водовмещающими породами. Так в самых верхних горизонтах грунтовых вод севера европейской части СССР содержание $C_{орг}$ (нелет.) равно 16 мг/л, в более глубоких водах оно уменьшается до 7,3 мг/л и далее в напорных водах достигает 2 мг/л, а содержание $N_{орг}$ соответственно составляет 1,23; 0,45 и 0,12 мг/л. Такая же картина наблюдается в Московском артезианском бассейне: в водах верхнего карбона $C_{орг}$ (нелет.) равно 2,9 мг/л и $N_{орг}$ 0,15 мг/л, а водах среднего карбона $C_{орг}$ (нелет.) равно 2 мг/л и $N_{орг}$ 0,11 мг/л.

Состав органических веществ, содержащихся в пресных подземных водах, достаточно сложен и представлен всеми классами органических соединений (рис. 2). В настоящее время в подземных водах количественно определяют как индивидуальные органические соединения (например, различные кислоты – уксусную, муравьиную и пр.), так и группы соединений (битумы, смолы, гумусовые вещества и др.). Содержание в под-

земных водах низкомолекулярных органических кислот, летучих с водяным паром (уксусная, муравьиная) составляет десятые доли и единицы миллиграммов на литр. В них присутствуют также гумусовые вещества, высокомолекулярные органические кислоты (оксикарбоновые – молочная, яблочная, лимонная; кетокислоты – пировиноградная; дикарбоновые – щавелевая, янтарная, глутаровая), углеводы, аминокислоты, летучие и нелетучие органические соединения, спирты, альдегиды и др.

Среди этих органических веществ наиболее важное значение имеют гумусовые вещества. Они постоянно присутствуют в подземных водах в количестве от n до $n \cdot 10$ мг/л. Среди них выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения, такие, как гуминовые кислоты и фульвокислоты. Наряду с карбоксильными группами COOH , обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат гидроксильные OH , метоксильные OCH_3 и карбоксильные CO группы.

С помощью жидкостной хроматографии, применяемой в последние годы, в подземных водах установлен целый ряд аминокислот, являющихся структурными элементами белков и наряду с карбоксилем содержащих аминогруппу NH_2 . В настоящее время в подземных водах обнаруживают моно- и дикарбоновые аминокислоты (аспарагиновая, глутаминовая, глицин, аланин), диаминокислоты (лизин) и другие в количествах $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мг/л.

В ряде районов в пресных подземных водах обнаруживают фенолы, в состав которых входят ароматическое ядро и гидроксильные группы, замещающие водород ароматического ядра. Различают моно-, двух- и трехатомные фенолы. Их содержание в подземных водах может достигать долей единиц и единиц миллиграммов на литр.

Кроме того, в маломинерализованных подземных водах нефтегазоносных провинций могут быть обнаружены нафтенновые кислоты $\text{R}(\text{CH}_2)\text{COOH}$, являющиеся алициклическими карбоновыми кислотами, содержащими 5- и 6-членные углеродные циклы. Содержание их в пресных водах незначительно ($n \cdot 10^{-1}$ – n мг/л).

Судя по данным $\text{C}_{\text{орг}}$ разных групп органических веществ, в слабоминерализованных и пресных подземных водах наблюдается следующее примерное их соотношение, %: нелетучих 15–25, летучих основных и нейтральных 55–70 и летучих кислых 15–20. Следовательно, более половины суммы органических соединений составляют летучие основные и нейтральные соединения, к которым относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты (этиловый, метиловый, пропиловый), летучие амины и др. Нелетучие вещества (смолы, гумусовые кислоты, битумы, высокомолекулярные органические кислоты, нелетучие фенолы, углеводы, аминокислоты и др.), хотя и составляют 15–25 % от общей суммы, но именно они являются стабильной и постоянно присутствующей группой органических веществ подземных вод.

Следует подчеркнуть, что около 90 % органических веществ пресных подземных вод проходят через полупроницаемую перегородку (целлофан) при диализе, что свидетельствует об истинно растворимой форме органических веществ и небольшом (менее 0,45 мкм) размере их молекул, ионов и ассоциатов.

Из микроорганизмов в подземных водах наибольшее значение имеют бактерии, хотя обнаружены также микроскопические водоросли, простейшие и вирусы [21]. К группе бактерий относится большая часть одноклеточных микробов.

Для своей жизнедеятельности бактерии используют питательные вещества, среди которых могут быть практически все органические соединения (жиры, углеводы, протеины, целлюлоза, хитин, углеводороды и др.), а также минеральные вещества, газы. Бактерии получают энергию для развития в результате процессов субстратного и дыхательного фосфорилирования.

Различают аэробные и анаэробные бактерии. Первые развиваются при наличии свободного кислорода в воде, а вторые — при его отсутствии. В последнем случае анаэробы восстанавливают сульфаты, нитраты, уголекислоту и другие кислородсодержащие вещества. Выделяют также факультативные аэробы и анаэробы, способные развиваться как в присутствии, так и в отсутствии свободного кислорода.

По характеру обмена веществ бактерии подразделяются на автотрофные и гетеротрофные. Автотрофы получают энергию при фото- или хемосинтезе, заимствуя углерод, необходимый для построения клеток, из CO_2 , а водород, восстанавливающий CO_2 до органических веществ, из воды, H_2S , NH_3^+ и др. или используют газообразный водород. Гетеротрофы для построения своего организма нуждаются в готовых органических соединениях, но в небольших количествах могут использовать и CO_2 . Некоторые виды бактерий (факультативные автотрофы) способны как к автотрофному, так и гетеротрофному обмену. В подземных водах распространены обе группы бактерий, но преобладают гетеротрофы.

Большинство бактерий лучше всего развивается при pH в пределах от 6 до 7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильно кислых и сильно щелочных средах ($1 > \text{pH} > 10$). Таким образом, экологические условия в пресных подземных водах являются благоприятными для активной жизнедеятельности бактерий.

Какие же виды бактерий обнаружены в этих водах? В грунтовых водах и в пресных водах зоны активного водообмена артезианских бассейнов наблюдается интенсивное развитие гнилостных, сапрофитных, окисляющих фенол, денитрифицирующих, клетчатковых бактерий. Слабо развиваются в этих водах бактерии, окисляющие водород, и еще слабее десульфурierende, тионовокислые и метаноокисляющие бактерии. Общее число бактерий достигает миллиона клеток в 1 мл воды, микроскопических водорослей — тысяч в 1 л и простейших — сотен и тысяч в 1 л. Число бактерий в воде зависит главным образом от наличия в ней питательных веществ, в том числе органических соединений. По данным С.И. Кузнецова и др., развитие бактерий происходит уже при концентрации органических веществ ниже 0,1 мг/л. В подземных водах их фактическое содержание всегда значительно выше этой величины и составляет единицы и десятки миллиграммов на литр, что вполне обеспечивает бактерии питатель-

ным веществом. Чем выше содержание $C_{орг}$ в водах, тем активнее развивается в них микрофлора.

Содержащиеся в подземных водах бактерии выполняют большую геохимическую работу, видоизменяя химический и газовый состав вод. Например, аэробные сапрофиты (учитываемые при росте на питательной среде) разлагают легко усвояемые органические соединения белкового и углеводного характера; гнилостные бактерии, используя белковые вещества, образуют H_2S и H_2 ; денитрифицирующие бактерии восстанавливают нитраты до газообразного азота, а нитрификаторы окисляют аммиак до нитратов и нитритов; тионовокислые бактерии окисляют тиосульфаты или H_2S до серной кислоты и т. д. Продуктами метаболизма бактерий могут быть также токсины, ферменты, антибиотики и др. Следует подчеркнуть, что многие развивающиеся в подземных водах бактерии являются безвредными для здоровья человека и даже участвуют в бактериальной очистке вод от загрязнения.

Известно, что в природе существуют и патогенные болезнетворные бактерии, нуждающиеся в живом белке, которые могут попадать в подземные воды при разном рода загрязнении [31]. Они являются возбудителями инфекционных заболеваний – брюшного тифа, паратифа, дизентерии, холеры, инфекционной желтухи, туляремии и др. При бактериальном анализе выделить болезнетворные бактерии сравнительно сложно. Поэтому о загрязнении воды патогенными бактериями судят по наличию в ней кишечной палочки *Escherichia coli*, живущей в кишечнике человека и животных. Сама палочка безвредна для человека, но ее присутствие в воде указывает на загрязнение воды и возможное наличие в ней бактерий – возбудителей инфекционных заболеваний. В соответствии с ГОСТ 2874–82 показателями бактериального загрязнения воды служат такие показатели как коли-титр и коли-индекс. Коли-титр – это объем воды в миллилитрах, содержащий одну кишечную палочку (норма 300 мл), а коли-индекс – число кишечных палочек, находящихся в 1 л воды (норма не более трех палочек).

В подземных загрязненных водах могут находиться ультрамикрорганизмы – вирусы, размеры которых в тысячи раз меньше размеров обычных бактерий (они проходят через мембранные фильтры). Так, размер вируса полиомиелита составляет всего 8–17 нм (10^{-9} м). На холоде вирусы сохраняют свою активность на протяжении многих лет, они являются стойкими и к повышенным температурам. При инфильтрации и фильтрации воды в породах вирусы не задерживаются в ней и могут мигрировать с водой на большие расстояния, вызывая вирусные инфекции.

Санитарное состояние питьевой воды определяется также числом колоний бактерий при посеве на среде МПА (мясопептонный агар), на котором прорастают в основном сапрофиты, другие же бактерии при этом не выявляются (норма по госту – 100 клеток в 1 мл воды). Если в подземных водах общее число бактерий, выделенных методом посева на питательных средах, невелико и не превышает допустимой нормы, то в сточных водах оно (по данным С.И. Кузнецова и др.) может достигать 11 млн. клеток в 1 мл.

Таблица 3

Содержание бактерий в пресных подземных водах каменноугольных отложений Московского артезианского бассейна [21]

Объект	Число проб	Число сапрофитов (посев на МПА), клеток/мл	Общее число бактерий (прямой счет), тыс. клеток/мл	Отношение сапрофитов к общему числу бактерий
г. Ногинск	2	4–10	5–8	10^{-3}
пос. Зеленый	1	12	10–12	10^{-3}
г. Подольск	3	8–25	63–68	10^{-4}

В практике микробиологических исследований широко применяется метод прямого счета бактерий непосредственно под микроскопом, предложенный А.С. Разумовым, который обычно и дает общую количественную характеристику бактериального населения подземных вод. Величина отношения количества сапрофитов к общему числу бактерий также может косвенно характеризовать состав бактериальной микрофлоры, так как сапрофиты развиваются при наличии в воде белковых соединений, часто являющихся показателями загрязнения. Средние значения этого отношения в чистых водах равны примерно 10^{-4} , в загрязненных 10^{-3} , в грязных 10^{-2} , в незагрязненных $10^{-4} - 10^{-6}$. Некоторые данные о содержании бактерий в подземных водах приводятся в табл. 3.

Примерно такие же данные получены и З.И. Кузнецовой по пресным водам каменноугольных отложений Московского бассейна: общее число бактерий 10–181 тыс. клеток/мл, при этом живых клеток более 30 %, отношение сапрофитов к общему числу бактерий составляет $10^{-4} - 10^{-6}$. Изменение бактериального состава пресных вод тесно связано с общим ухудшением их качества, в ряде случаев сопровождающимся появлением синезеленых водорослей в количестве до 200 клеток и более в 1 мл воды.

ГАЗЫ

Основными газами подземных вод хозяйственно-питьевого назначения, имеющими значение для их формирования и изучения, являются кислород O_2 , азот N_2 , углекислота CO_2 , сероводород H_2S . Кроме этих основных газов такие подземные воды могут содержать высокие концентрации водорода и редких газов, особенно гелия. По своему происхождению эти газы делятся на следующие генетические группы: воздушные (O_2 , N_2 , CO_2), биохимические (CO_2 , H_2 , H_2S , N_2), газы ядерных превращений (He и др.). Растворимость газов в воде приведена в табл. 4.

По закону Генри–Дальтона масса газа, растворенного в воде, прямо пропорциональна его парциальному давлению в смеси газов. В связи с этим атмосфера может обеспечить только незначительные концентрации CO_2 в подземных водах (рис. 3). Наиболее растворимыми в воде являются такие газы, которые вступают с ней в химическое взаимодействие

Таблица 4

Растворимость газов в воде (по Ф.Ф. Лаптеву, И.Ю. Соколову)

Газ	Температура, °С					
	0	10	20	30	40	50
Азот N ₂	23,5	18,6	15,5	13,4	11,8	10,9
	29,4	23,3	19,4	16,8	14,8	13,6
	21,7	19,8	18,2	17,2	16,6	16,3
Водород H ₂	—	—	—	—	—	—
	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1	20,9
	69,9	54,3	44,3	37,3	33,0	29,9
Кислород O ₂	55,6	41,8	33,1	27,6	23,7	21,3
	39,9	30,0	23,7	19,8	17,0	15,3
	4670	3400	2580	2040	1660	1390
Сероводород H ₂ S	7104	5172	3925	3103	2525	2114
	1710	1190	878	665	530	436
	3360	2328	1725	1306	1041	857

Примечание. В числителе приведена растворимость газа в 1 л воды, мл, в знаменателе — растворимость газа в 1 л воды, мг; объем газа приведен к 0 °С и нормальному давлению (при парциальном давлении газа, равном нормальному).

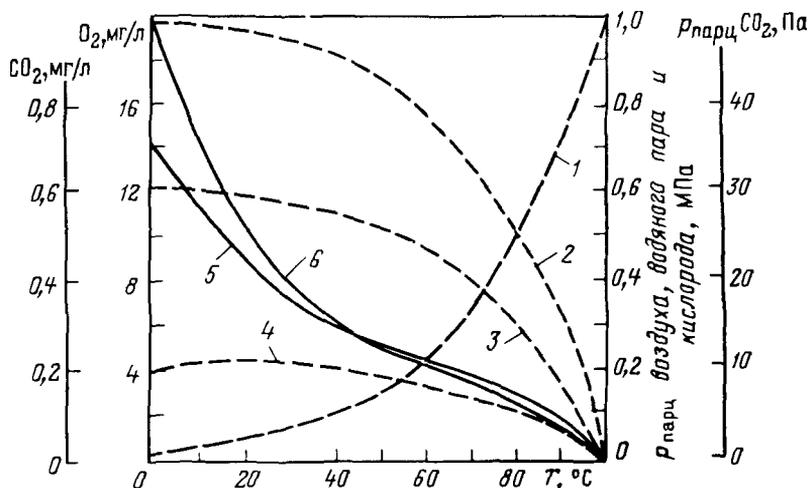


Рис. 3. Концентрации O₂ и CO₂, способные переходить в воду при взаимодействии с атмосферой [31]:

1-4 — парциальные давления (1 — водяного пара, 2 — воздуха, 3 — углекислоты, 4 — кислорода); 5-6 — содержание в растворе (5 — кислорода, 6 — углекислоты)

(CO₂, H₂S). Газы, не взаимодействующие с водой (O₂, N₂, He и др.), имеют небольшую растворимость.

Кислород. Содержание O₂ в подземных водах в случае воздушного происхождения изменяется от < 1 до ~ 14 мг/л. Растворимость кислорода уменьшается с ростом температуры воды. Исходя из данных, приведенных в табл. 4, нетрудно подсчитать, что при парциальном давлении 0,021 МПа в подземных водах с температурой 0 °С растворимость кислорода составляет 14,6 мг/л; а при температуре 10 °С — 11,3 мг/л. Кислород расходуется на различные окислительные процессы, поэтому с глубиной в подземных водах, изолированных водоупорами от атмосферы и зон фотосинтеза, его содержание уменьшается. Глубина присутствия кислорода в подземных водах является минимальной в случае наличия в породах сульфидов и высоких концентраций неокисленных органических веществ. В связи с этим существуют артезианские бассейны и другие гидрогеологические структуры (например, Молдавский артезианский бассейн, Украинский кристаллический массив в пределах полесской части, многие малые артезианские бассейны Дальнего Востока и др.), в подземных водах которых на глубине уже нескольких десятков метров кислород аналитически не обнаруживается.

Углекислый газ имеет важнейшее значение в формировании геохимического облика подземных вод и, в частности, их карбонатных систем, так как образование гидрокарбонатов связано с реакцией CO₂ + OH⁻ = HCO₃⁻. Содержание углекислоты в атмосфере составляет 0,03–0,04 %, парциальное давление pCO₂ порядка 39,8 Па. Согласно закону Генри–Дальтона, содержание углекислоты в воде, находящейся в равновесии с атмосферой при 0 °С, должно составлять 3360·3·10⁻⁴ ≈ 1 мг/л. С увеличением температуры воды ее содержание в водах, находящихся в равновесии с атмосферой, оказывается еще меньшим. На самом деле концентрация углекислоты в подземных водах является гораздо большей, в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения ее концентрации могут достигать n·10 мг/л*). Причина заключается в том, что помимо воздуха имеются другие источники углекислоты — биохимическое окисление органических веществ, реакции типа CaCO₃ + H₂SO₄ = CaSO₄ + H₂O + CO₂, а также термометаморфические и другие эндогенные процессы. Последние определяют высокие (n·100 мг/л) концентрации CO₂ в грунтовых водах ряда регионов альпийской зоны (в Приморском крае, в ряде структур Большого и Малого Кавказа).

Сероводород в подземных водах образуется в результате процессов гетеротрофной, реже автотрофной сульфатредукции. Его растворимость

* Существующие методы анализа не дают возможности определять отдельно количество молекулярно-растворенного углекислого газа и количество H₂CO₃. Суммарное содержание углекислого газа характеризуется термином *свободная углекислота* и фактически равно [CO₂] + [H₂CO₃]. Отношение числа молекул CO₂ к числу молекул H₂CO₃ в растворе диоксида углерода значительно превышает единицу [4]. При расчетах вместо концентрации H₂CO₃ используют общее содержание свободной углекислоты, обозначая его [CO₂].

в подземных водах значительна (см. табл. 4), поэтому даже в пресных водах можно обнаружить десятки и сотни миллиграммов на литр H_2S . Как было показано ранее, растворенный H_2S как компонент сульфидных равновесий преобладает в подземных водах при $pH < 7$. Его существование в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения имеет значительные отрицательные последствия, связанные не только с органолептическими показателями. Сероводород вызывает интенсивную коррозию железных труб и прочих частей коммунальных механизмов вследствие реакции: $Fe + H_2S = FeS + H_2$, в результате которой поверхность металлических частей покрывается черной рыхлой массой гидротроилита и быстро разрушается, а часть железа в виде хорошо растворимого комплексного соединения $Fe(HS)_n^{2-n}$ переходит в водную фазу ($Fe^{2+} + nHS^- = Fe(HS)_n^{2-n}$).

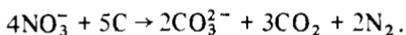
Водород. В настоящее время наблюдается прогрессирующее увеличение концентраций водорода в подземных водах верхних горизонтов земной коры. Фоновое содержание водорода в водах этих горизонтов, находящихся в контакте с атмосферой, составляет $n \cdot 10^{-5}$ мл/л. В подземных водах более глубоких горизонтов содержание водорода может достигать единиц, десятков и сотен миллилитров на 1 л. Повышенные концентрации водорода известны в подземных водах пород, содержащих органические вещества (например, в районах угольных и нефтяных месторождений). В последние годы повышенные концентрации водорода установлены в подземных водах районов промышленных загрязнений. Источники поступления водорода в подземные воды подразделяются на естественные и техногенные. Основным естественным источником водорода для подземных вод хозяйственно-питьевого назначения является деятельность микроорганизмов. Водород является обычным продуктом деятельности многих микроорганизмов, распространенных в почвах, подземных и сточных водах. Среди них главными производителями водорода являются анаэробные микроорганизмы, осуществляющие разложение по типу брожений различных органических субстратов, особенно углеводов, белков, аминокислот и органических кислот. Максимальное количество водорода (по Е.И. Кондратьевой) может выделиться при сбраживании бактериями глюкозы: $глюкоза + H_2O \rightarrow \text{ацетат} + 2CO_2 + 4H_2O$, ΔG 215,7 кДж/моль. Экспериментально показано, что при разложении глюкозы бактериями образующийся газ содержит от 15 до 54 % H_2 . В то же время известно, что водород образуют также факультативные аэробные бактерии, которые в отсутствие кислорода могут переключаться на брожение с образованием водорода. И, наконец, что особенно важно, имеются данные о том, что водород могут выделять облигатные аэробы, например азотфиксирующие бактерии на корнях бобовых растений, а также пурпурные и др. Образование водорода происходит также при аэробном микробиологическом окислении сульфидной серы: $S^{2-} + O_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 2H_2$.

Таким образом, образование водорода микроорганизмами в верхних горизонтах земной коры — широко распространенное явление, но его концентрации в реальных подземных обычно невелики. Основной причиной является потребление водорода многими (особенно автотрофными) мик-

роорганизмами. В последние годы все больше увеличивается геохимическая значимость техногенных источников водорода для подземных вод. Известны случаи, когда концентрации водорода в подземных водах районов промышленных загрязнений увеличивались до 20 мл/л.

Мощность действия антропогенных источников водорода неуклонно увеличивается во времени и это соответственно определяет прогрессирующее возрастание концентрации водорода в подземных водах промышленных районов.

Азот. В маломинерализованных подземных водах он имеет преимущественно воздушное происхождение. В результате растворения воздуха в подземные воды переходит 10–15 мг/л азота, что соответствует его растворимости (см. табл. 4). Другим источником азота для подземных вод является восстановление аниона NO_3^- в результате действия денитрифицирующих бактерий



В последние годы в маломинерализованных подземных водах обнаружены высокие концентрации гелия. Фоновое содержание гелия в маломинерализованных подземных водах составляет 10^{-5} мл/л. Но в подземных водах ряда структур обнаружены гораздо более высокие его концентрации. Основная часть гелия переходит в подземные воды в результате радиоактивных превращений в породах. При этом известно, что чем больше возраст подземной воды и чем больше время ее взаимодействия с породами, тем больше в этой воде содержится гелия. Существенное значение при этом имеют водоупоры, предохраняющие гелий от диффузии в атмосферу. В связи с этим концентрации гелия в напорных водах обычно больше его концентраций в грунтовых водах. В свою очередь концентрации гелия в напорных водах увеличиваются при увеличении возраста водоносных пород и времени пребывания подземных вод в водоносных горизонтах. Известные в настоящее время максимальные достоверные концентрации гелия в подземных водах достигают ~ 10 мл/л, что соответствует его растворимости в воде, которая для 10°C равна $8,9 \text{ см}^3/\text{л}$.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ

Изучение изотопов в подземных водах в настоящее время стало обязательной составной частью гидрогеохимических исследований. Наибольшее применение в гидрогеологии нашли стабильные изотопы водорода (^2H), кислорода (^{18}O), углерода (^{12}C , ^{13}C) и серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S), космогенные радиоактивные изотопы водорода (^3H) и углерода (^{14}C), радиогенные радиоактивные изотопы урана (^{234}U , ^{238}U), тория (^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th), радия (^{222}Ra , ^{226}Ra) и др.

Стабильные изотопы водорода и кислорода (Д и ^{18}O). О средней распространенности наиболее важных изотопных компонентов воды свидетельствуют следующие соотношения: $\text{H}_2^{16}\text{O}:\text{HD}^{16}\text{O}:\text{H}_2^{18}\text{O} = 997680:320:200$. Основными природными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов водорода и кислорода, явля-

ются испарение и конденсация. Наиболее летучие легкие изотопы ^1H (протий) и ^{16}O при испарении уходят из водного раствора, который при этом обогащается Д и ^{18}O .

Содержание Д и ^{18}O обычно выражают в относительных единицах стандарта, так как наибольший интерес представляют именно вариации изотопного состава, а не абсолютное содержание изотопов в воде. В 1961 г. в качестве стандарта был принят Международный стандарт среднеокеанической воды — SMOW (Standart Mean Ocean Water). Атомные содержания Д и ^{18}O для этого стандарта соответственно равны 0.0158 и 0,1933 ‰. В практике изотопных исследований чаще всего используется относительное содержание Д и ^{18}O , выражаемое через δD и $\delta^{18}\text{O}$ (в ‰):

$$\delta = \frac{R_{\text{обр}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} 10^3 \text{ ‰},$$

где $R_{\text{обр}}$ и R_{SMOW} — изотопные отношения Д/Н и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в исследуемом образце и стандарте SMOW.

Средняя погрешность определения δ на масс-спектрометре для Д равна $\pm 2 \text{ ‰}$, для ^{18}O $\pm 0,2 \text{ ‰}$. Изотопный состав в природных водах изменяется в пределах $> 400 \text{ ‰}$ для δD и 40 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$, т. е. почти в 200 раз превышает погрешность измерений.

Получаемые на соответствующих графиках зависимости между δD и $\delta^{18}\text{O}$ дают информацию о процессах формирования природных вод. Для метеорных и поверхностных вод мира (за исключением областей с аридным климатом) Х. Крейгом получена корреляционная зависимость, описываемая уравнением прямой линии:

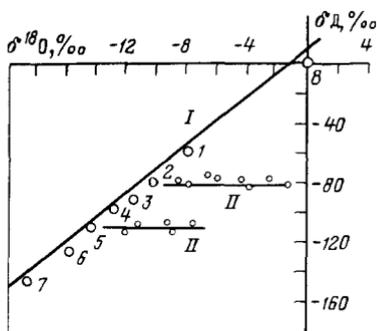
$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰}.$$

Эта линия получила широкое распространение в практике изотопных исследований под названием *линии Крейга* (рис. 4). По отношению к этой линии маломинерализованные подземные воды располагаются вполне закономерно. Средние содержания Д и ^{18}O в атмосферных осадках и питаемых ими неглубоко залегающих подземных грунтовых водах являются функцией среднегодовой температуры местности. Величины δD и $\delta^{18}\text{O}$ убывают по мере снижения среднегодовой температуры соответственно на 5,6 и 0,7 ‰/градус, что отражено на рис. 4 — фигуративные точки для холодных районов территории СССР располагаются в нижней части прямой. В процессе испарения воды из открытых водоемов происходит увеличение относительного содержания Д и ^{18}O , что фиксируется снижением коэффициента в уравнении прямой линии с 8 до 4. Этот факт используется для оценки взаимосвязи подземных и поверхностных вод. Для пресных подземных вод, формирующихся за счет атмосферных осадков и поверхностных вод, точки на графиках зависимости δD и $\delta^{18}\text{O}$ почти совпадают с линией Крейга.

Космогенные радиоактивные изотопы водорода и углерода — тритий (^3H) и радиоуглерод (^{14}C). Эти изотопы образуются в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, происходящих при взаимодействии атомных частиц — нейтронов космического происхождения с атома-

Рис. 4. Средний изотопный состав атмосферных осадков и питаемых ими подземных вод зоны активного водообмена (по В.А. Полякову).

Регионы: 1 – Рионская низменность; 2 – Южная Камчатка; 3 – Московская область; 4 – Южная Карелия; 5 – Большой Кавказ (ледники), 6 – п-ов Таймыр; 7 – Центральная Якутия; 8 – океаническая вода; I – линия метеорных вод, II – линии термальных вод



ми элементов атмосферы. С атмосферной влагой космогенные радиоактивные изотопы выпадают на землю и далее вместе с осадками поступают в зону аэрации и водоносные горизонты.

Тритий, помимо космогенного, имеет и техногенное происхождение – в результате испытаний термоядерных бомб и утечек с предприятий ядерной индустрии. Если до испытаний термоядерных устройств в 1952 г. уровень трития в атмосфере составлял 5–10 ТЕ*, то после испытаний его содержание в осадках северного полушария увеличилось в 1000 раз.

В пресных подземных водах, питаемых атмосферными осадками, концентрация трития соответствует среднегодовому или максимальному содержанию его в осадках. По вертикали содержание его быстро падает за счет гидродинамической дисперсии и молекулярной диффузии, а также за счет естественного радиоактивного распада (период полураспада трития 12,26 лет). По данным наблюдений, на глубине 5–6 м ниже уровня грунтовых вод содержание трития резко уменьшается. Поступление его в глубокие водоносные горизонты определяется временем водообмена, которое не может превышать 30–50 лет – предела датирования по тритию. Поэтому в водоносных горизонтах, не имеющих прямой гидравлической связи с поверхностными водами, тритий или отсутствует полностью или его концентрации приближаются к нулю.

В качестве примера приведем данные А.М. Никанорова и др. по Северо-Прикаспийскому району, ТЕ:

Речные воды	70–136
Озерные воды	135–189
Подземные воды	Ед. – 60

В верхнем бассейне р. Волги в атмосферных осадках обнаружено 50–200 ТЕ, а в подземных водах 40–60 ТЕ.

Радиоуглерод ^{14}C , как и тритий, широко используется для датирования подземных вод. Однако благодаря большому периоду полураспада (более 5,5 тыс. лет), анализ ^{14}C дает возможность определять возраст воды до 300 тыс. лет. Особенностью ^{14}C является то, что он не входит

* ТЕ (тритиевые единицы) – содержание трития в воде, равное 1 атому ^3H на 10^{18} атомов ^1H .

в состав молекулы воды, как тритий, а заключен в растворенных в воде карбонатных соединениях. Поэтому предпосылками, на которых базируется датирование вод по ^{14}C , являются следующие обстоятельства: 1) карбонатная составляющая вод формируется в узкой поверхностной и предповерхностной зонах; 2) при движении вод на глубину не происходит (или почти не происходит) неучитываемого изотопной поправкой изменения изотопного состава углерода за счет взаимодействия воды с породой; 3) скорость перемещения HCO_3^- и воды одинакова.

Возраст воды определяется по формуле:

$$A = A_0 e^{-\lambda t},$$

где A — наблюдаемая активность; A_0 — активность в момент поступления воды в водоносный горизонт; λ — постоянная распада; t — возраст воды.

За стандарт (эталон) современного ^{14}C принята величина удельной активности 95%-ной щавелевой кислоты, составляющая 13,56 расп/мин на 1 г углерода. Экспериментально установлено, что содержание ^{14}C в пресных подземных водах очень часто составляет $85 \pm 5\%$ от современного стандарта. По данным В.А. Полякова и Ю.Б. Селецкого [11], начальные концентрации ^{14}C в областях питания водоносных горизонтов зависят от их литологического состава (в процентах от стандарта):

Закарстованные известняки	67–75
Карбонатные породы	75–90
Кристаллические магматические породы	90–100

По мере погружения водоносных горизонтов (от областей питания на глубину) распределение ^{14}C , измеряемое в процентах от современного эталона, постепенно уменьшается.

Радиоуглеродный метод определения возраста подземных вод широко применяется. Так, с его помощью определен возраст пресных вод Ясханской линзы, равный 7–8 тыс. лет. Величина питания линзы влагой с дневной поверхности оказалась равной 2 мм/год, что согласуется с данными, полученными другими методами.

Радиогеиные радиоактивные изотопы. Обогащение ими природных вод управляется, с одной стороны, законами ядерного распада, с другой — изотопным обменом между твердой и жидкой фазами. Порядок величин содержания этих изотопов в подземных водах (на примере Японии) по данным В.И. Ферронского и др. следующий (в расп/мин на 80 л воды).

^{238}U 4,9 ± 0,7	^{238}Th 8,0 ± 0,8
^{234}U 8,2 ± 0,2	^{230}Th 14,7 ± 1,2
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1,68 ± 0,08	^{232}Th 5,4 ± 0,7
^{228}Ra 8 ± 2	^{234}Th 192 ± 27

Из перечисленных изотопов в гидрогеологии и геохимии наиболее широко применяются изотопы урана (^{238}U и ^{234}U). В водах урановых месторождений изотопы ^{238}U и ^{234}U содержатся в соотношении 1:17000 и оно приравнивается к единице. Изменение этого соотношения (изотопные сдвиги) контролируется в основном составом водовмещающих пород и геохимической обстановкой. Поэтому подземные воды, заключенные в

породах различного литологического состава, имеют разную величину $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (или сокращенно γ). Так, грунтовые воды, приуроченные к магматическим породам, характеризуются величиной γ , равной в среднем 3, а воды, приуроченные к осадочным и метаморфическим, 1,7. Инфильтрационные воды различных типов осадочных пород заметно различаются по величине γ :

Известняки	1,1–1,2
Песчаники	1,2–2,1
Галечники и конгломераты	2,3–2,5

Основным процессом формирования изотопного состава урана в водах зоны активного водообмена (т. е. в пресных питьевых водах) является выщелачивание его из пород. Наибольшее разделение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при выщелачивании наблюдается у изверженных пород, пегматитов, ториевых минералов, а также слабоокисленных или неокисленных урановых руд. В зоне гипергенеза урановых месторождений в зависимости от их минералогических особенностей и степени окисленности могут быть воды как с равновесным, так и с сильно повышенным (до 15) значением γ .

На изотопный состав урана помимо состава пород влияет и активность водообмена, от которой зависит степень выщелачивания и растворения пород. Так, выяснено, что в подземных водах активного водообмена γ составляет в среднем 1,5, а в водах затрудненного водообмена (на нефтяных месторождениях) уменьшается до 1,25.

Ниже приведены средние данные γ для различных типов природных вод.

Лед	1,00
Атмосферные осадки аридной зоны	1,07
То же, гумидной зоны	1,40
Речные воды	1,25
Океаническая вода	1,15
Подземные воды зоны активного водообмена	1,50
Трещинные воды интрузивных пород	3,15
То же, кислых эффузивов	3,50
Воды зон тектонических нарушений в границах	8,00

Радиогенные изотопы являются надежной естественной меткой при различных гидрогеологических исследованиях, связанных с идентификацией областей питания, установлением зон разломов, искусственным восполнением запасов подземных вод и др. Наиболее информативными являются комплексные изотопные исследования [11].

СОСТОЯНИЯ (ФОРМЫ МИГРАЦИИ) ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

В настоящее время условно принимают, что граница между растворенными и взвешенными формами соответствует размеру частиц $\sim 0,5$ мкм. Исходя из этого критерия, в подземных водах преобладают растворенные

формы химических элементов. Специальные экспериментальные исследования (диализ, фильтрация через фильтры с различным размером пор и др.) показали, что коллоидные формы миграции элементов (неорганические и органические) в геохимически значимых концентрациях присутствуют только в подземных водах верхних гидрогеологических зон (грунтовые – аллювиальные и др.). Чем меньше пористость пород, тем меньше значение коллоидных форм в подземных водах. Среди этих коллоидных форм в подземных водах определенное значение имеют соединения элементов с органическими веществами гумусового ряда, особенно с фульвокислотами, а также полимерные соединения кремнезема.

Растворенные состояния химических элементов в подземных водах чрезвычайно разнообразны. В сложной многокомпонентной системе, какой являются подземные воды, многие элементы находятся не только в виде простых диссоциированных ионов (в которых выражается анализ), но и в виде ассоциированных соединений различной степени сложности. В связи с этим природные состояния многих элементов в подземных водах не соответствуют форме выражения химического анализа этих вод. Так, в подземной воде сульфатного состава водоносного горизонта С₁ (Донбасс), имеющей химический состав, мг/л:

Na ⁺ + K ⁺	231,0	HCO ₃ ⁻	277,0
Ca ²⁺	257,0	SO ₄ ²⁻	1210,0
Mg ²⁺	139,0	Cl ⁻	98,0
Cu ²⁺	0,0011	pH	6,9
Pb ²⁺	0,0058	Eh	+270 мВ
Mn ²⁺	0,01		

$$M_{2,3} \frac{SO_4 74 HCO_3 13 Cl 8^*}{Ca 37 Mg 33 (Na+K) 29},$$

компоненты находятся в следующих формах (в % от суммы молярных концентраций всех форм каждого компонента).

<i>Кальций</i>		<i>Медь</i>		<i>Свинец</i>	
Ca ²⁺	69,9	Cu ²⁺	15,49	Pb ²⁺	38,7
CaSO ₄ ⁰	25,2	CuOH ⁺	1,36	PbOH ⁺	3,39
CaHCO ₃ ⁺	1,46	CuSO ₄ ⁰	6,43	PbSO ₄ ⁰	39,11
CaCO ₃ ⁰	0,07	CuHCO ₃ ⁺	19,93	PbHCO ₃ ⁺	3,74
Ca(SO ₄) ₂ ²⁻	1,56	CuCO ₃ ⁰	42,48	PbCO ₃ ⁰	0,38
		CuCl ⁺	0,05	PbCl ⁺	1,89
		Cu(SO ₄) ₂ ²⁻	0,98	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	12,29
Mg ²⁺	73,78	Cu(HCO ₃) ₂ ⁰	2,38	Pb(HCO ₃) ₂ ⁰	0,06
MgSO ₄ ⁰	22,64	Cu(CO ₃) ₂ ⁰	10,87		
MgHCO ₃ ⁺	1,06				

* В этой книге химический состав подземных вод характеризуется формулой Курлова. Порядок написания компонентов при характеристике химического состава подземных вод в тексте соответствует их написанию в формуле химического состава.

MgCO ₃ ⁰	0,04	Mn ²⁺	Марганец		Хлор
Mg(SO ₄) ₂ ⁻	2,34	MnSO ₄ ⁰	67,77	Cl ⁻	99,94
	<i>Натрий</i>	MnSO ₄ ⁺	22,02		
Na ⁺	97,95	MnHCO ₃ ⁺	6,54		
NaSO ₄ ⁻	1,95	MnCO ₃ ⁰	0,66		
Na(SO ₄) ₂ ⁻³	0,05	MnCl ⁺	0,08		
	<i>Сульфат</i>	Mn(SO ₄) ₂ ⁻	2,69		
SO ₄ ⁻²	69,83	Mn(HCO ₃) ₂ ⁰	0,1		
NaSO ₄ ⁻	1,56		<i>Гидрокарбонат</i>		
CaSO ₄	12,83	HCO ₃ ⁻	78,35		
MgSO ₄ ⁰	10,27	H ₂ CO ₃ ⁰	18,13		
		MaHCO ₃ ⁰	0,10		
		CaHCO ₃ ⁺	2,07		
		MgHCO ₃ ⁺	1,33		

Более сложными являются формы химических элементов в подземных водах, содержащих органические вещества гуминового ряда. Так, в маломинерализованной воде четвертичного горизонта белорусской части Полесья, имеющей состав, мг/л:

Na ⁺ + K ⁺	13,0	HCO ₃ ⁻	78,0
Ca ²⁺	10,0	SO ₄ ⁻²	3,0
Mg ²⁺	6,0	Cl ⁻	13,0
Fe ²⁺	1,1	ФК	31,8
Cu ²⁺	0,011	pH	6,5
Pb ²⁺	0,010	Еh	+330 мВ
Mn ²⁺	1,3		

$$M_{0,15} = \frac{HCO_3 74 Cl 22}{Ca 36 Mg 34 (Na+K) 30}$$

компоненты находятся в следующих формах:

<i>Кальций</i>		<i>Железо (II)</i>		<i>Марганец</i>		<i>Медь</i>	
Ca ²⁺	98,15	Fe ²⁺	86,29	Mn ²⁺	92,87	Cu ²⁺	3,57
CaSO ₄ ⁰	0,38	FeOH ⁺	0,07	MnSO ₄ ⁰	0,32	CuOH ⁺	0,19
CaHCO ₃ ⁺	0,78	FeSO ₄ ⁰	0,26	MnHCO ₃ ⁺	3,43	CuSO ₄ ⁰	0,02
CaCO ₃ ⁰	0,01	FeHCO ₃ ⁺	5,31	MnCO ₃ ⁰	0,16	CuHCO ₃ ⁺	1,76
CaФК ⁰	0,67	FeCO ₃ ⁰	0,59	MnCl ⁺	0,03	CuCO ₃ ⁰	1,72
	<i>Магний</i>	FeCl ⁺	0,05	MnФК ⁰	3,16	CuФК ⁰	60,85
Mg ²⁺	98,12	Fe(HCO ₃) ₂ ⁰	0,04	Mn(HCO ₃) ₂ ⁰	0,02	Cu(ФК) ₂ ⁻²	31,8
MgSO ₄ ⁰	0,32	FeФК ⁰	7,34		<i>Свинец</i>	CuHCO ₃ ⁺	0,06
MgHCO ₃ ⁺	0,54		<i>Гидрокарбонат</i>	Pb ²⁺	61,01	Cu(CO ₃) ₂ ⁻²	0,02
MgФК ⁰	1,00	HCO ₃ ⁻	59,64	PbOH ⁺	3,29		<i>Хлор</i>
	<i>Натрий</i>	H ₂ CO ₃ ⁰	40,02	PbSO ₄ ⁰	0,65	Cl ⁻	99,99
Na ⁺	99,97	CaHCO ₃ ⁺	0,15	PbHCO ₃ ⁺	2,25		<i>Фульвокислоты</i>
NaSO ₄ ⁻	0,01	MgHCO ₃ ⁺	0,1	PbCO ₃ ⁰	0,1	ФК ⁻²	34,58
	<i>Сульфат</i>			PbCl ⁺	0,7	HФК ⁻	0,56
SO ₄ ⁻²	94,02			PbФК ⁰	31,15	CaФК ⁰	22,07
NaSO ₄ ⁻	0,21			Pb(ФК) ₂ ⁻²	0,81	MgФК ⁰	32,72
CaSO ₄	3,0			Pb(HCO ₃) ₂ ⁻²	0,01	MnФК ⁰	9,91
MgSO ₄ ⁰	2,52						

Весьма разнообразными являются формы химических элементов в подземных водах с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала, содержащими восстановленные формы серы. Так, в HCO_3^- на сульфидной воде нижнесарматского горизонта Предкарпатского бассейна, имеющей состав, мг/л:

$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	692,0	HCO_3^-	1486,0
Ca^{2+}	4,0	SO_4^{2-}	149,0
Mg^{2+}	4,0	CO_3^{2-}	59,0
Fe^{2+}	0,6	Cl^-	41,0
Cu^{2+}	0,0045	$\Sigma \text{H}_2\text{S}$	50,0
Zn^{2+}	0,077	pH	8,8
Pb^{2+}	0,003	Eh	-130 мВ
Mn^{2+}	0,02		

$$M_{2,4} = \frac{\text{HCO}_3^- 80 \text{ SO}_4^{2-} 10}{(\text{Mg} + \text{K}) 98}$$

химические элементы образуют следующие формы:

<i>Кальций</i>		<i>Магний</i>		<i>Железо</i>		<i>Марганец</i>	
Ca^{2+}	75,23	Mg^{2+}	79,96	Fe^{2+}	0,08	Mn^{2+}	0,15
CaSO_4^0	4,54	MgSO_4^0	4,1	FeHCO_3^+	0,09	MnHCO_3^+	0,1
CaHCO_3^+	11,92	MgHCO_3^+	8,67	FeCO_3^0	1,81	MnCO_3^0	0,79
CaCO_3^0	3,53	MgCO_3^0	2,35	FeHS^+	34,4	$\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2^0$	0,01
$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	0,1	$\text{Mg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	0,07	$\text{Fe}(\text{HS})_2^0$	56,4	$\text{Mn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	0,5
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$	0,27	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^0$	0,18	$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	7,18	MnHS^+	39,77
$\text{Ca}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	0,05	$\text{Mg}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	0,02			$\text{Mn}(\text{HS})_2^0$	58,68
CaHS^+	4,32	MgHS^+	4,59				
$\text{Ca}(\text{HS})_2^0$	0,04	$\text{Mg}(\text{HS})_2^0$	0,04				
				<i>Медь</i>		<i>Свинец</i>	
				CuHS^+	0,01	PbHS^+	0,2
				$\text{Cu}(\text{HS})_2^0$	99,99	$\text{Pb}(\text{HS})_2^0$	99,8
				<i>Цинк</i>			
				ZnHS^+	0,25		
				$\text{Zn}(\text{HS})_2^0$	99,75		
				<i>Натрий</i>			
Na^+	99,3						
NaSO_4^-	0,33						
NaHCO_3^0	0,32						
NaCO_3^-	0,05						
				<i>Сульфат</i>		<i>Гидрокарбонат</i>	
				SO_4^{2-}	93,07	HCO_3^-	99,23
				NaSO_4^-	6,32	H_2CO_3^0	0,29
				CaSO_4^0	0,22	NaHCO_3^0	0,4
				MgSO_4^0	0,36	CaHCO_3^+	0,03
						MgHCO_3^+	0,04
						<i>Карбонат</i>	
						CO_3^{2-}	94,0
						NaCO_3^-	1,28
						CaCO_3^0	1,78
						MgCO_3^0	2,13
				<i>Сульфидная сера</i>		<i>Хлор</i>	
HS^-	97,93	Cl^-	99,93				
H_2S^0	1,27	NaCl^0	0,06				
CaHS^+	0,25						
MgHS^+	0,49						

Общие теоретические принципы распределения и анализа миграционных форм химических элементов в подземных водах были приведены в работе [16]. Поэтому здесь приведем только те сведения, которые необходимы для изучения геохимии подземных вод хозяйственно-питьевого назначения.

Таблица 5

Физико-химические параметры элементов и образуемые ими миграционные формы в подземных водах

Элемент	Валентное состояние W	$R_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал W/R_i	Электроотрицательность, кДж/моль
<i>Катионогенные элементы (преобладающие состояния Me^{n+})</i>				
Li	1+	0,68	1,47	523
Na	1+	0,98	1,02	495
K	1+	1,33	0,752	419
Rb	1+	1,49	0,671	406
Cs	1+	1,65	0,606	377
Ca	2+	1,04	1,92	574
Sr	2+	1,20	1,67	523
Ba	2+	1,38	1,45	481
<i>Элементы-комплексобразователи</i>				
8-электронные или с малым числом d -электронов (преобладающие состояния Me^{n+} , MeF_q^{m-} , $Me(CO_3)_q^{m-}$, $MeOH_q^{m-}$, $Me - \text{Орг.}$)				
Mg	2+	0,74	2,7	733
Be	2+	0,34	5,89	880
Al	3+	0,57	5,26	921
Sc	3+	0,83	3,62	837
Y	3+	0,97	3,1	670
La	3+	1,03	2,88	615
Ce	3+	1,02	2,94	688
Ce	4+	0,88	4,55	837
Прочие РЗЭ*	3+	0,80–1,0	3,0–3,75	636–800
Ti	4+	0,64	6,25	1046
Zr	4+	0,82	4,88	837
Nb	5+	0,66	7,6	1005
Ta	5+	0,66	7,6	900
18-электронные (преобладающие состояния Me^{n+} , MeI_q^m , $MeBr_q^{m-}$, $MeCl_q^{m-}$, $Me(SO_4)_q^m$, $Me(HS)_q^{m-}$, $MeOH_q^{m-}$, $Me(CO_3)_q^{m-}$, $Me - \text{Орг.}$)				
Cu	1+	—	—	750
Cu	2+	0,80	2,5	984
Ag	1+	1,13	0,89	733
Au	1+	1,37	0,73	880
Au	3+	0,85	3,5	960
Zn	2+	0,83	2,41	860
Cd	2+	0,99	2,02	816
Hg	2+	1,12	1,78	900
Pb	4+	0,76	5,26	1025
Pb	2+	1,26	1,59	733
Bi	3+	1,20	2,5	816
<i>Переходные (преобладающие состояния Me^{n+}, $MeOH_q^m$, $Me(SO_4)_q^m$, $Me(HS)_q^m$, $Me(CO_3)_q^m$, $Me - \text{Орг.}$)</i>				
Mn	2+	0,91	2,2	720
Mn	3+	0,70	4,29	1090
Fe	2+	0,80	2,5	774
Fe	3+	0,67	4,48	1020

Продолжение табл. 5

Элемент	Валентное состояние W	$R_i \cdot 10^{-8}$ см	Ионный потенциал W/R_i	Электроотрицательность, кДж/моль
<i>Анионогенные элементы</i>				
Образующие простые анионы A^- и анионы с кислородом MeO_n^{m-} (элементы с малым числом электронов, 8-электронные и тяготеющие к ним переходные элементы) **				
B	3+	0,21	14,29	1215
C	4+	0,20	20,0	1550
Si	4+	0,39	10,26	1130
N	5+	0,15	33,3	1883
P	5+	0,35	14,3	1340
V	5+	0,60	8,83	1320
S	6+	0,30	20,0	1610
Se	4+	0,69	5,8	1047
Se	6+	0,35	17,14	1486
W	6+	0,65	9,23	1050
F	7+	0,07	100,0	2553
Cl	7+	0,26	27	1925
Br	7+	0,39	17,9	1780
I	7+	0,50	14	1570
Образующие анионы с кислородом MeO_n^{m-} и серой MeS_n^{m-} (18-электронные элементы) **				
Ge	4+	0,44	9,1	1100
As	5+	0,47	10,6	1270
Sb	5+	0,62	8,06	1180

* РЗЭ – здесь и далее редкоземельные элементы.

** Многие из этих элементов образуют также соединения с органическими веществами подземных вод.

Все химические элементы, присутствующие в подземных водах, можно разделить на следующие три группы (табл. 5):

– катионогенные элементы (электроотрицательность менее $600 \cdot \text{кДж/моль}$);

– элементы-гидролизаты, которые по формам миграции в водах точнее следует называть элементами-комплексобразователями (электроотрицательность $600-1100 \text{ кДж/моль}$). Миграция этих элементов в природных водах в зависимости от их гидрогеохимической среды может происходить как в катионной, так и анионной формах в виде целой гаммы комплексных соединений различной степени сложности. Многие из этих элементов обладают в природных условиях свойством амфотерности;

* Здесь и далее значения электроотрицательностей даны по А.С. Поваренных с пересчетом ккал/г-атом на кДж/моль.

– аниогенные элементы (электроотрицательность более 1100 кДж/моль).

Комментируя эту классификацию химических элементов по их состояниям и формам переноса в подземных водах, следует подчеркнуть следующее: деление элементов на три предлагаемые группы следует рассматривать только в вероятностном плане, характеризующем общую тенденцию элементов к катиогенности или аниогенности. Внешние геохимические условия (химический состав подземных вод, параметры Eh–pH) могут вносить существенные коррективы в вероятные состояния элементов.

Комплексными (или координационными) соединениями, по К.Б. Яцимирскому, являются соединения-ассоциаты, образующие в растворе изолированные группы ионов, молекул и характеризующиеся наличием диссоциации и координации. Отличительной особенностью комплексных соединений является несовпадение координационного числа* и главной валентности, соответствующей степени окисления.

В любом комплексном соединении различают центральный ион и адденды** (ионы или молекулы), координированные вокруг центрального иона-комплексообразователя. Концентрация комплексного соединения $Me^{n+}A_m^{mk+n}$, образованного в растворе при данной температуре, в условиях равновесия, связана с концентрациями Me^{n+} и A^{k-} законом действующих масс

$$MeA_m^{mk+n} \rightleftharpoons Me^{n+} + mA^{k-}, \quad \frac{[Me^{n+}] [A^{k-}]^m}{[MeA_m^{mk+n}]} = \text{const}_T, p,$$

где $[Me^{n+}]$ – молярная концентрация элемента с зарядом n^+ в незакомплексованной форме; $[A^{k-}]$ – молярная концентрация адденда А с зарядом k^- ; $[MeA_m^{mk+n}]$ – молярная концентрация комплексного соединения, имеющего суммарный заряд $mk + n$. Характеристикой комплексного соединения служит так называемая константа нестойкости, являющаяся константой равновесия

$$K = \frac{[Me^{n+}] [A^{k-}]^m}{[MeA_m^{mk+n}]},$$

или обратная ей величина $1/K$, называемая константой устойчивости. В практике физико-химических и геохимических исследований также широко применяют величину pK , являющуюся отрицательным логарифмом значения константы нестойкости. Диссоциация комплексного соединения происходит ступенчато по схеме (например, $AlF_6^{3-} \rightleftharpoons AlF_5^{2-} + F^- \rightleftharpoons AlF_4^- + F^- \rightleftharpoons AlF_3 + 3F^- \rightleftharpoons AlF_2^+ + 4F^- \rightleftharpoons AlF^{2+} + 5F^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$), поэтому

* Это максимальное число ионов адденда, которое может быть связано с центральным ионом-комплексообразователем в комплексном соединении.

** В физико-химической и геохимической литературе при характеристике соединений, участвующих в комплексобразовании и связанных с центральным ионом-комплексообразователем, используют термины *адденд* и *лиганд*. Для наших задач их можно считать синонимами.

применяют полную K и ступенчатые ($k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_i$) константы нестойкости комплексных соединений, связанные между собой выражением $K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_i$ или $pK = pk_1 + pk_2 + pk_3 + \dots + pk_i$.

В равновесных стандартных условиях (при $T = 25^\circ \text{C}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$) константа нестойкости комплексного соединения K связана со значением свободной энергии Гиббса* выражением $\Delta G^0 = -1,364 \lg K$ (где ΔG^0 – стандартная энергия реакции, равная $\Sigma \Delta G^0_{\text{прод. реак}} - \Delta \Sigma G^0_{\text{исх}}$).

Состав комплексных соединений какого-либо элемента-комплексобразователя в подземных водах при прочих равных условиях зависит от концентраций анионов-аддендов. Изменение концентраций аддендов в системе $\text{Me}^{n+} - \text{A}^-$ приводит к формированию целой гаммы соединений, находящихся в динамическом равновесии: $\text{Me}^{n+} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{MeA}^{n-1} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{MeA}_2^{n-2} \dots \rightleftharpoons \text{MeA}_3^{n-3} \dots \rightleftharpoons \text{MeA}_4^{n-4} \dots$ и т. д. Количественные соотношения между состояниями какого-либо присутствующего в воде элемента-комплексобразователя зависят, с одной стороны, от констант устойчивости комплексных соединений, а с другой, – от концентраций аддендов.

При увеличении активностей адденда равновесие в указанной системе сдвигается в правую сторону к конечным членам ряда. Комплексообразующие свойства химических элементов (состав аддендов, устойчивость комплексных соединений и пр.) изменяются в зависимости от строения электронных оболочек их атомов. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [16].

Полученные в последнее время данные свидетельствуют о значительной устойчивости комплексных соединений многих элементов с органическим веществом. Особенно большое значение для комплексообразования в подземных водах имеют фульвокислоты (ФК). Они представляют типичный пример полифункционального комплексообразующего вещества со значительными вариациями молекулярной массы – от 300 до 60000. В растворах ФК проявляют свойства типичных кислот: $k_1 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$, $k_2 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$. Устойчивость соединений многих элементов с ФК значительна. Так, первые константы устойчивости комплексных соединений в следующих системах, по Г.М. Варшалл и др., равны: $\text{Fe}^{3+} - \text{ФК} \ 9,77$; $\text{Cu}^{2+} - \text{ФК} \ 8,69$; $\text{Pb}^{2+} - \text{ФК} \ 6,13$; $\text{Ca}^{2+} - \text{ФК} \ 2,92$ и т. д. Комплексообразование элементов с органическими кислотами способствует их переводу из пород в подземные воды. Экспериментально установлено, что при растворении алюмосиликатов переход алюминия и железа в растворы слабокомплексующих кислот приблизительно в 10 раз, а сильнокомплексующих – в 1000 раз больше, чем в дистиллированную воду.

Миграция элементов в подземных водах в виде сложных ионных и молекулярных ассоциатов имеет важные последствия.

* G – изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. Она характеризует энергетические изменения, сопровождающие переход системы из одного состояния в другое при постоянных температуре и давлении [20]. В дальнейшем для краткости при обозначении этой функции использован термин *свободная энергия*.

Разные соединения одного и того же элемента имеют различные термодинамические, физико-химические и гидродинамические параметры (свободные энергии, коэффициенты ионной и молекулярной диффузии). Поэтому процессы массопереноса (растворение, ионный обмен, кристаллизация, диффузионные и конвективно-диффузионные перемещения вещества в растворах), составляющие основу формирования химического состава подземных вод, невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать без знания форм переноса элементов. Именно эти формы определяют возможность, геологическую значимость процессов, а также их кинетику. Имеются и другие геохимические вопросы, правильное решение которых невозможно без знания состояний элементов в подземных водах. Так, при оценке степени насыщения подземных вод карбонатом или сульфатом кальция использование в расчетах суммарных активностей кальция, карбонатов и сульфатов без вычета тех их частей, которые связаны в сложных ионных и молекулярных соединениях, часто приводит к ошибочным выводам о пересыщениях ими подземных вод. Суждение о мнимом пересыщении подземных вод этими соединениями широко распространено в гидрогеохимической литературе. При образовании устойчивых комплексных соединений происходит смещение равновесий в геохимических процессах (растворении, выщелачивании, осаждении и соосаждении, сорбции, ионного обмена, окислении, восстановлении) в сторону водной фазы. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем сильнее эти смещения. Экспериментально установлено, что комплексообразование предохраняет элементы-гидролизаты (Fe, Al, Be, Cu и др.) от полного гидролиза, тормозит образование гидроокисных соединений и удерживает эти элементы в околонейтральных и даже щелочных водах. Геохимическими последствиями этого является расширение кислотно-щелочного диапазона водной миграции гидролизующихся элементов.

Существование различных состояний одного и того же элемента в водах влияет на результаты их участия в ионообменных процессах и процессах сорбционных соосаждений, ибо в обмен и сорбцию вступают не простые катионы и анионы, а соединения иного заряда и даже знака заряда.

И, наконец, существуют важные химико-аналитические последствия существования различных форм элементов в подземных водах. Они определяют противоречия между формами нормирования химических элементов в современных ГОСТах и формами их аналитического определения в реальных природных водах. Существование вопроса заключается в следующем. Основное свойство многих современных аналитических методов (особенно колориметрических, кинетических, полярографических и др.) заключается в их ориентировке на определенные формы химических элементов в воде. Так, известным роданидным методом можно определить концентрацию железа преимущественно в самых простых его формах (Fe^{3+} и Fe^{2+}). Трудно определить концентрации многих элементов (Cu, Fe, Mn, Pb и др.) в присутствии фульвокислот, поскольку эти элементы образуют с ними устойчивые комплексные соединения. Устойчивость природных комплексных соединений этих элементов с органическими веществами оказывается больше устойчивости тех окрашенных комп-

лексных соединений, с помощью которых мы определяем элемент. Поэтому используемыми реактивами невозможно полностью высвободить элемент из природного комплексного соединения. В связи с этим многими химико-аналитическими методами, особенно колориметрическими, часто невозможно (без специальных операций) определить ту часть концентрации элемента, которая заключена в устойчивых комплексных соединениях. Между тем в СССР (как и в большинстве развитых стран) уже нормируют валовые концентрации большинства элементов, поскольку на организм человека влияют не отдельные формы, а вся совокупность этих форм. Но в связи с этим возникло противоречие между суммарной (валовой) формой нормирования элементов, приведенной в ГОСТах на питьевые воды, и селективной способностью многих аналитических методов определять только отдельные формы элементов. При разных формах элементов в различных геохимических типах вод получаются различные аналитические концентрации элемента, хотя его абсолютные содержания в этих водах могут быть одинаковыми. И далее, поскольку разрешающие способности разных аналитических методов по отношению к разным формам неодинаковы, применяя эти методы к одной и той же воде, получаем неоднозначные аналитические результаты. Это несоответствие наблюдается, например, при использовании разных аналитических методов определения железа в одной пробе воды.

Поэтому в настоящее время существует важная задача — разработать такие аналитические методы, которые позволяют определить суммарные (валовые) концентрации нормируемых элементов в подземных водах независимо от их конкретных форм в этих водах. Для некоторых элементов такие методы уже разработаны. К ним относятся α -дипиридилловый метод определения железа, кинетический метод определения марганца с *n*-фуксином, метод определения селена с диаминафталином и др. Для большинства же элементов получение достоверных данных о суммарных концентрациях элементов требует трудоемких манипуляций по жесткому разрушению комплексных соединений элементов.

В настоящее время химические состояния элементов в подземных водах устанавливают расчетными и экспериментальными методами. Расчеты основаны на методах равновесной химической термодинамики. Принципы ее приложения к реальным гидрогеохимическим системам приведены в работе [16]. С помощью таких методов устанавливают количественные соотношения между вероятными для вод данного химического состава формами элементов. Имеются различные модификации таких расчетов, начиная от простейших вариантов, учитывающих взаимодействия и равновесия в двух- и трехкомпонентных системах, до машинных расчетов равновесного состава всей многокомпонентной системы подземных вод.

Более достоверными являются машинные методы расчета, учитывающие максимальное число возможных равновесий в данной системе, а также все конкурирующие за данный компонент реакции. В настоящее время на основе машинных расчетов возможно теоретически корректное определение равновесного состава системы любой компонентности и фазового состояния. При определении равновесного состава можно учесть до

Таблица 6

Экспериментальные методы изучения миграционных форм элементов в подземных водах

Виды и задачи исследований	Методы исследований
I. Отделение взвешенных и коллоидных форм от растворенных	Диализ; фильтрация через фильтры с различным размером пор; ультрафильтрация; центрифугирование
II. Определение доли простых (незакомплексованных) форм	Колориметрия (фотометрия) без разрушения комплексных соединений; ионометрия (ионоселективные электроды); кинетические методы; полярография
III. Определение доли комплексных соединений	Жесткое разрушение комплексных соединений; электродиализ; электрофорез; фильтрация и гельфильтрация
IV. Определение знака заряда	Ионный обмен; электродиализ; электрофорез и другие электромиграционные методы
V. Определение природы ассоциатов	Экстракция; гельфильтрация; хроматографические методы

40–60 вероятных форм элементов. Теоретические основы и методика таких расчетов изложены в работах Б.Н. Рыженко, Ю.В. Шварова, И.К. Карпова, Х. Хелгесона. При экспериментальном определении форм миграции химических элементов в подземных водах используют обширный комплекс методов (табл. 6). Принципы и результаты использования перечисленных методов имеются в предыдущих работах авторов, а также в работах А.К. Лисицина и В.К. Кирюхина. Особое значение в последнее время приобретают гельфильтрационные методы, позволяющие установить прямые геохимические связи между химическими элементами и органическими веществами подземных вод. Опыт использования гельфильтрации в геохимии (И.С. Сироткина, Г.М. Варшал, Л.Н. Инцкирвели, С.Р. Крайнов и др.) свидетельствует о возможности разделять элементы по молекулярной массе и соответственно по химической природе, фракционировать органические вещества, определять размеры форм.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, ПРИНЦИПЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

Имеются две важнейшие интегральные характеристики геохимических свойств подземных вод – pH и Eh. Эти характеристики являются основой для анализа многих равновесий в подземных водах. Величина pH – это отрицательный логарифм активности водородных ионов, она служит количественной мерой кислотно-щелочных состояний и равновесий подземных вод. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) подземных вод – это показатель степени окисленности или восстановленности переменнo-валентных компонентов химического состава этих вод. Он служит также количественной мерой способности подземных вод к окислению и восстановлению таких компонентов. Величина окислительно-восстановительного потенциала подземных вод позволяет судить о состоянии каждой окислительно-восстановительной системы, существующей в подземных водах, и определяет распределение и миграционные способности элементов с переменной валентностью. В реальных условиях формирования подземных вод хозяйственно-питьевого назначения их Eh имеет большой диапазон (от +500 до –200 мВ), что определяет значительные вариации степени благоприятности подземных вод для миграции в них элементов с переменной валентностью.

В работе [16] подробно рассмотрены теоретические принципы установления и анализа кислотно-щелочных равновесий и состояний подземных вод. Изучение таких состояний является неотъемлемой частью гидрогеохимических исследований – все анализы подземных вод обычно сопровождаются определением их pH. Гораздо менее благоприятная ситуация сложилась в отношении изучения окислительно-восстановительного потенциала

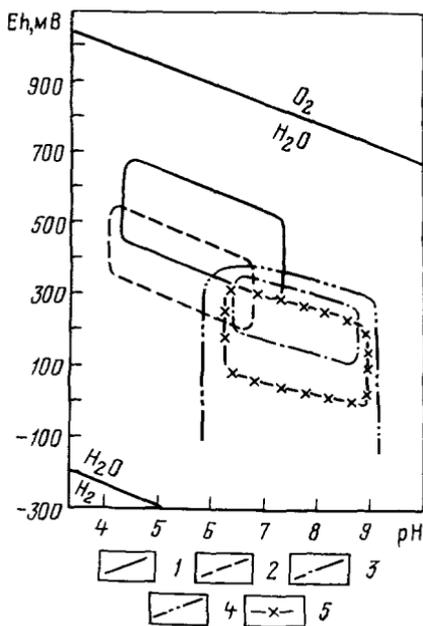


Рис. 5. Положение различных типов маломинерализованных подземных вод на Eh–pH-диаграмме:

- 1 – дождевые воды; 2–3 – грунтовые воды (2 – гумидной зоны, 3 – аридной зоны); 4–5 – напорные воды (4 – пластовые артезианских бассейнов, 5 – трещинно-жильные гидрогеологических массивов)

подземных вод. До настоящего времени эта важная характеристика подземных вод практически не изучалась при гидрогеохимических исследованиях. Между тем с помощью Eh можно решать самые разнообразные вопросы геохимии подземных вод, важнейшими из которых являются: а) установление химических состояний (миграционных форм) элементов с переменной валентностью в подземных водах конкретного химического состава; б) оценка геохимической среды миграции элементов с переменной валентностью и установление степени ее благоприятности для существования и накопления таких элементов в конкретных подземных водах; в) изучение геохимических и биохимических условий формирования химического состава подземных вод в различных вертикальных зонах земной коры; г) установление перетеканий подземных вод из смежных водоносных горизонтов и оценка значимости вод поверхностного происхождения в формировании химического состава подземных вод продуктивных водоносных горизонтов; д) изучение способности подземных вод к коррозионным изменениям металлического оборудования скважин и коммунальных механизмов; е) анализ распространения загрязнений в подземных водах и т. д.

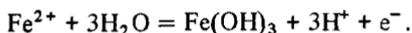
Решение таких задач основано на том, что подземные воды каждого водоносного горизонта в зависимости от геохимических и гидродинамических условий их формирования могут иметь свои Eh—pH характеристики (рис. 5) и все гидродинамические и геохимические возмущения закономерно и непременно отражаются на значениях этих характеристик.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ

В окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в подземных водах, участвует более 30 элементов, в том числе многие нормируемые элементы: S (-2, +2, +4, +6); Fe (+2, +3); Mn (+2, +3, +4); N (-3, +3, +5); As (-3, +3, +5); Se (+4, +6); Cr (+3, +6); Cu (+1, +2) и др. Каждая совокупность разновалентных соединений (ионов и молекул) одного какого-либо элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. В растворе, содержащем такую систему, происходит передача электронов. Отдача электронов называется окислением, присоединение — восстановлением.

В любой окислительно-восстановительной системе всякое окисление сопровождается восстановлением, свободные электроны не могут накапливаться в растворе (ибо существует принцип электронейтральности раствора), они потребляются восстанавливаемыми веществами. В связи с этим окислительно-восстановительные взаимодействия обычно делят на две полуреакции, соответствующие различным сторонам процесса. Уравнения полуреакций выражают в так называемой H^+ -форме: восстановленные + $qH_2O \rightleftharpoons$ окисленные + $mH^+ + ne$. Равновесные условия реакции в этом случае выражают как функцию двух переменных — pH, который определяет влияние протонов на состояние равновесия, и Eh, который отражает влияние электронов, участвующих в реакции. Так, например, сум-

марная реакция для Eh–pH-области образования Fe(OH)₃ (тв.) запишется в виде:



Существуют расчетные и инструментальные методы установления значений Eh реальных подземных вод. При расчетах для 25 °С и давлении 0,1 МПа используют уравнение Нернста:

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}, \quad (1)$$

где n , m – соответственно число электронов и протонов, участвующих в реакции; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ – соответственно активности окисленных и восстановленных форм компонента*. Это уравнение используется для: а) вычисления вероятного окислительно-восстановительного потенциала подземных вод при различных концентрациях компонентов; б) вычисления соотношений между концентрациями окисленных и восстановленных форм компонентов при известных значениях Eh; в) составления уравнений в системе Eh–pH по заданным реакциям; г) построения диаграмм состояний элементов в координатах Eh–pH**. Его применяют при условии наличия равновесных систем с обратимыми процессами. Eh равно E^0 , если $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}}$ и $a_{\text{H}^+} = 1$. Величина E^0 называется *нормальным (или стандартным) потенциалом*. Это потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окисленные и восстановленные формы элемента при равных их активностях и при концентрации H^+ , равной единице. Значения стандартных потенциалов для окислительно-восстановительных систем отдельных химических элементов приведены во многих справочных руководствах по физической химии и геохимии, а также в работе [20].

Экспериментальное определение абсолютного потенциала системы представляет пока невыполнимую задачу, но поскольку всякой химической реакции соответствует всегда разность потенциалов двух систем, то значение абсолютных значений потенциалов не требуется. Условно принимают потенциал одной системы равным нулю и используют эту систему в качестве стандартной для выражения потенциалов отдельных систем. Поэтому всегда измеряют разность потенциалов относительно стандартной реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Окислительный потенциал этой реакции при a_{H^+} и p_{H_2} , равных единице, условно принимают равным нулю и от него по обе стороны строят шкалу нормальных окислительно-восстановитель-

* Не следует смешивать концентрации конкретных окисленных и восстановленных форм компонента с их аналитическими суммарными концентрациями, представляющими собой часто совокупность разных форм.

** Eh–pH-диаграммы представляют собой графики зависимости электродных потенциалов от pH раствора для реально устанавливающихся равновесий. Эти диаграммы состоят из областей, разграниченных линиями равновесий. Положение фигуративной точки подземной воды в определенной Eh–pH-области означает преобладание в ней указанных форм элементов с переменной валентностью и термодинамическую устойчивость этих форм.

ных потенциалов, замеренных в стандартных условиях, т. е. при активностях веществ, равных единице.

Направление окислительно-восстановительной реакции определяется величинами потенциалов. В общем ряду стандартных потенциалов окислительно-восстановительных реакций при равных активностях любая система может оказаться восстановителем для систем с большим потенциалом и окислителем для систем с меньшим потенциалом. Например, в кислой среде реакция $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = +771 \text{ мВ}$) будет окислительной по отношению к реакции $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ ($E^0 = +167 \text{ мВ}$) и восстановительной по отношению к реакции $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +999 \text{ мВ}$).

Существование в подземных водах окислительно-восстановительных систем отдельных элементов приводит к установлению в них динамического равновесия, характеризующего окислительно-восстановительное состояние подземной воды в целом.

При использовании E_h подземных вод в гидрогеохимических исследованиях следует иметь в виду следующие важные положения.

1. Значение E_h подземных вод нельзя рассматривать в качестве абсолютного показателя окислительных или восстановительных процессов. Это относительная величина, электрическая мера изменения свободной энергии реакции окислительно-восстановительного взаимодействия данной системы со стандартной.

Так как величины E_h отнесены к водородному электроду, то положительные их значения свидетельствуют о том, что по сравнению со стандартной водородной системой данная система является более окисленной, а отрицательные значения — что данная система является более восстановленной. Следовательно, нормальная водородная система будет восстанавливать систему с $E_h > 0$ и окислять систему с $E_h < 0$. Если одна система имеет $E_h > 0$, а другая $E_h \gg 0$, то при их взаимодействии вторая будет окислять первую [32].

Таким образом, если $E_h = 0$, это не означает, что в растворе имеет место стабилизация окислительно-восстановительных процессов. Также нельзя считать, что при значениях выше нуля идет только окисление, а ниже нуля — восстановление. Окисление и восстановление могут происходить и при отрицательных, и при положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Например, судя по E_h -рН-диаграммам, околонейтральная среда с E_h , равным +300 мВ, является окислительной для соединений серы, меди, железа, но не является таковой для соединений марганца, большая часть активности которого в этих условиях находится в двухвалентной форме. Но кислая среда (рН < 2) при $E_h = +700 \text{ мВ}$ является формально восстановительной для трехвалентного железа (для окисления необходим E_h , равный +0,77 мВ) и окислительной для двухвалентной меди, так как для ее восстановления в кислой среде необходим E_h , равный +153 мВ*. Отсюда понятно, что

* E_h -рН-границы преобладания окисленных и восстановленных форм элементов зависят не только от формального положения фигуративных точек на E_h -рН-диаграммах, но и от активностей элементов с переменной валентностью.

классификация природных гидрогеохимических обстановок на окислительные и восстановительные имеет смысл только применительно к определенным элементам.

2. Природные окислительно-восстановительные процессы протекают при участии H^+ . Из уравнения (1), связывающего Eh с концентрациями веществ, участвующих в реакциях, следует, что увеличение pH среды приводит к уменьшению Eh окислительно-восстановительной системы. Действительно, при $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}}$ уравнение (1) приобретает вид $Eh = E^0 - 0,059 (m/n) \text{pH}$. Это означает, что Eh, при котором происходит окисление соединений какого-либо элемента, уменьшается с ростом pH.

В кислом растворе потенциал $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ равен 0,77 В, однако как только pH достигает значения (2–4), при котором осаждается гидроксид железа, окислительный потенциал уменьшается, так как устойчивость гидрооксокомплексов Fe^{3+} ($Fe^{3+} \rightarrow FeOH^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2^+ \rightarrow Fe(OH)_3^0$) больше устойчивости аналогичных комплексов Fe^{2+} ($Fe^{2+} \rightarrow FeOH^+ \rightarrow Fe(OH)_2^0$). В связи с этим $a_{Fe^{3+}}$ становится меньше $a_{Fe^{2+}}$, что в соответствии с формулой (1) вызывает снижение Eh системы.

Так как при увеличении pH потенциалы многих систем уменьшаются быстрее, чем потенциал кислорода, процессы окисления многих веществ в щелочной среде протекают легче и энергичнее, чем в кислой. Например, двухвалентное железо очень легко окисляется в трехвалентную форму в щелочных водах ($Eh < 0$), но очень трудно в кислых ($Eh > 700 \text{ мВ}$).

ПОТЕНЦИАЛЗАДАЮЩИЕ СИСТЕМЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Компоненты химического состава подземных вод, влияющие на величину их окислительно-восстановительного потенциала, называют *электроактивными*. Если это влияние имеет решающее значение, то такие компоненты называют *потенциалзадающими*. В случае высоких концентраций потенциалзадающих компонентов Eh подземных вод может быть близким к расчетным значениям Eh системы этих компонентов. В этом случае второстепенные системы элементов с переменной валентностью вынуждены "подлаживаться" под основную потенциалзадающую систему и их физико-химические состояния определяются значениями окислительно-восстановительного потенциала основной системы.

В геохимии подземных вод имеются две универсальные потенциалзадающие системы – кислорода и серы. Эти элементы расположены рядом в периодической системе Менделеева, что определяет их взаимозаменяемость в геохимических процессах. Эти потенциалзадающие системы способны формировать весь окислительно-восстановительный диапазон подземных вод.

Система кислорода определяет верхний предел значений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, ограниченный реакцией $2H_2O = O_2 (\text{газ}) + 4H^+ + 4e^-$. В соответствии с формулой (1) $Eh = E^0 - 0,059 \text{pH}$; $E^0 = 1,23 \text{ мВ}$ и, следовательно $Eh = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$. Исходя из этого при $pO_2 = 0,1 \text{ МПа}$ Eh околонейтральных подземных вод

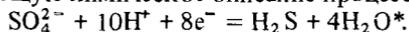
должен составлять приблизительно 0,8 мВ. В действительности реальное значение Eh в подземных водах гораздо меньше. Такие высокие значения практически не достигаются даже в атмосферных осадках. Наиболее часто значения окислительно-восстановительного потенциала метеорных вод составляют (+400) – (+700) мВ. Это связано не только с меньшими исходными парциальными давлениями кислорода ($p_{\text{парц}} \text{O}_2$ в атмосфере составляет 0,02 МПа), но и с необратимостью системы кислорода, а также с взаимодействиями кислорода с различными восстановителями, имеющимися в воде и вмещающих породах, с биохимическими реакциями и микробиологическими процессами. Многие из них являются необратимыми процессами, поэтому точный расчет Eh кислородсодержащих подземных вод затруднен. Тем не менее можно установить порядок его значений на основании экспериментально установленных эмпирических зависимостей между концентрациями кислорода в подземных водах и их Eh. Из данных, приведенных на рис. 6, следует, что при содержании O_2 , равном 2–4 мг/л, уже обеспечиваются значения Eh подземных вод более 200 мВ. При меньших содержаниях кислорода значения Eh быстро уменьшаются, оставаясь обычно положительными даже при минимальных (0,1 мг/л) концентрациях кислорода.

Система серы. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод, содержащих разновалентные соединения серы, определяются системой $\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}^0 + 2\text{e}^-$ или $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; $E_h = 0,142 - 0,06\text{pH} - 0,03 \lg_{\text{H}_2\text{S}}$.

Восстановление $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ при температуре $< 100^\circ \text{C}$ происходит в результате биогенной сульфатредукции. Подробнее этот вопрос рассмотрен в главе 3. Здесь важно отметить следующее.

Поскольку возникновение S^{2-} энергетически обеспечивается реакциями сульфат-иона с органическим веществом и водородом, то в условиях протекания сульфатредукции оно уже не зависит от Eh среды. Наоборот, образующийся в результате сульфатредукции H_2S сам задает окислительно-восстановительный потенциал среды. После начала генерации сульфидной серы значения Eh подземных вод быстро опускаются до отрицательных. Таким образом, в условиях протекания процессов сульфатредукции восстановительная среда является следствием возникновения H_2S , а не его причиной. В этом заключается важнейшее геохимическое значение процесса сульфатредукции. Известно, что появление даже небольших концентраций H_2S в водах приводит к достаточно резкому снижению их Eh. Так, наличие в подземных водах сероводорода в количествах < 10 мг/л уже может понизить значения Eh до отрицательных.

Для установления Eh–pH-границ $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ часто используют реакцию, дающую химическое описание процесса сульфатредукции [4]:



* Это суммирующая реакция. Последние исследования М.Б. Вайнштейна и др. показали, что в условиях недостаточно интенсивного развития культуры сульфатредуцирующих бактерий возможно накопление в среде тиосульфата и сульфата. При этом количество тиосульфата в начале развития культуры в 2–3 раза превышает количество образованного сероводорода.

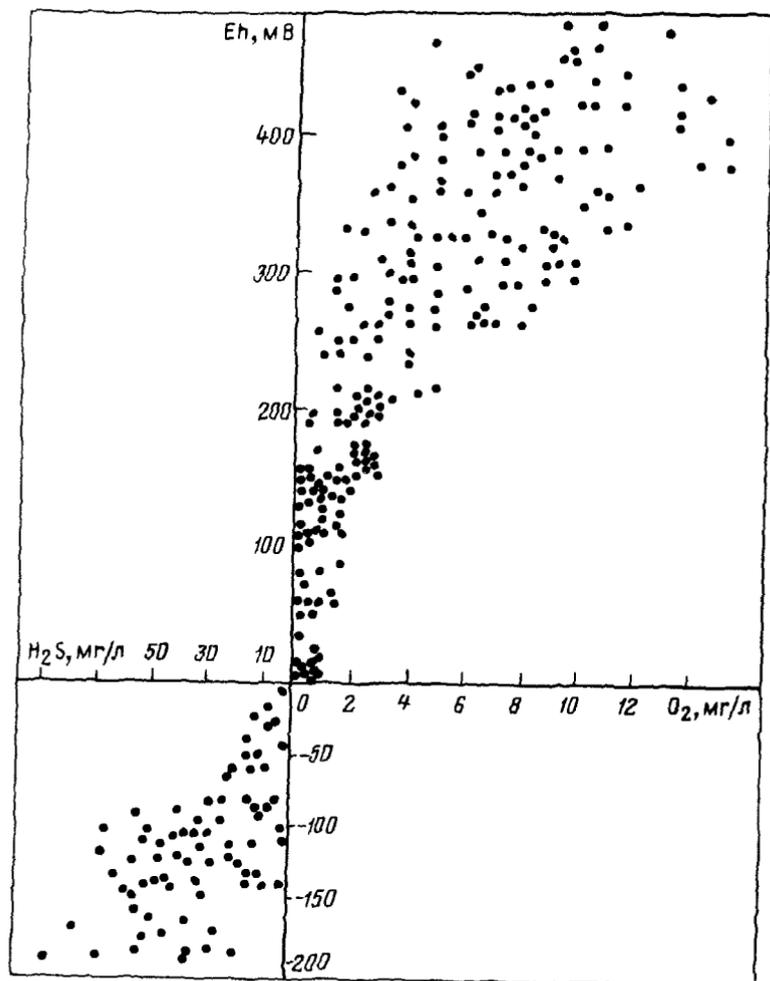


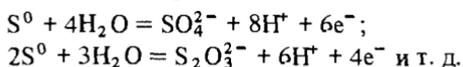
Рис. 6. График зависимости Eh от концентраций O₂ и H₂S в подземных водах (по В.П. Закуткину и В.А. Щеке)

Но в настоящее время приложимость этой реакции для установления Eh–pH-границ оспаривается многими исследователями. Это связано, во-первых, с тем, что протекание указанной реакции зависит больше от жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, чем от термодинамических параметров среды, и во-вторых – с тем, что реакция не является полностью обратимой.

Действительно, обратный процесс окисления $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ происходит по-иному и протекает в несколько этапов.

Первый этап включает окисление H_2S до элементарной серы: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$. Окисление $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0$ обычно происходит при участии тионовых и бесцветных серобактерий. Процесс окисления H_2S до серы как гидрогеохимическое явление широко распространен. Он происходит в широком диапазоне pH и определяет формирование месторождений и проявлений экзогенной серы на участках воздействия кислорода или кислородосодержащих вод на сероводородсодержащие воды. Этот процесс также определяет возникновение коллоидных форм миграции серы в природных водах, ибо растворимость элементарной серы ничтожна.

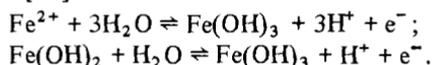
Второй этап включает окисление элементарной серы до SO_4^{2-} или до промежуточных продуктов ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др.):



Процесс окисления серы происходит после завершения окислительных преобразований всех ее соединений, более восстановленных, чем сера, и протекает при непосредственном участии тионовых бактерий.

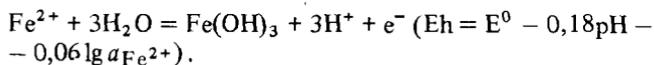
Частными потенциалзадающими системами, действующими только в определенных гидрогеохимических ситуациях, являются системы железа, органических веществ, водорода.

Система железа. Окислительно-восстановительное состояние системы железа не зависит от pH при небольших (до 3) * его значениях и определяется уравнением $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. При больших значениях pH состояния и концентрации железа определяются последовательно уравнениями [32]:



Действие системы железа особенно проявляется в двух типах подземных вод (бескислородных и бессульфидных), а также в подземных водах с высокими содержаниями органических веществ гумусового ряда.

В связи с тем что $\text{Fe}(\text{OH})_2$ является хорошо растворимым соединением, в бескислородных и бессульфидных водах может присутствовать железо в высоких концентрациях (обычные содержания составляют $n - n \cdot 10$ мг/л). Поскольку компоненты универсальных потенциалзадающих систем (кислорода и серы) в этих водах содержатся в минимальных концентрациях, система железа в них приобретает потенциалзадающую роль. Сопоставление многих экспериментальных (замеренных) и расчетных данных показало, что Eh бескислородных и бессульфидных вод с минимальными содержаниями органических веществ оказывается близким к расчетным:



* Эта граница не является абсолютной и зависит от концентрации железа в воде.

Это дает возможность расчета и контроля инструментальных замеров потенциала подземных вод с высокими концентрациями двухвалентного железа. Многочисленные материалы показывают, что система железа в бескислородных и бессульфидных маломинерализованных подземных водах определяет значения Eh, равные приблизительно $(+100) \div (+250)$ мВ.

Иная ситуация наблюдается в кислородсодержащих подземных водах с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда. Г.А. Соломин показал, что в равновесии с осадком гидроксида железа в растворе может быть всего $2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Это означает, что при $\text{pH} > 5$ после осаждения гидроксидов железа в равновесии с этим осадком в растворе может присутствовать только 17 мкг/л Fe. Но в подземных водах, содержащих высокие концентрации органических веществ гумусового ряда (фульво- и гуминовые кислоты), концентрации железа всегда превышают эти расчетные концентрации и достигают $n - n \cdot 10$ мг/л. При этом установлено, что в тех случаях, когда не учитывается комплексообразование железа с органическими веществами, степень отклонения реальных концентраций железа в подземных водах от расчетных и соответственно степень отклонения реальных Eh от расчетных зависят от концентраций этих органических веществ. Причина заключается в том, что в результате образования устойчивых комплексных соединений с органическими веществами все меньшая часть активности Fe^{3+} становится доступной для процессов гидролиза и его кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные диапазоны существования в подземных водах расширяются. Известно, что в присутствии оксалат-иона, образующего с Fe^{3+} устойчивые комплексные соединения $\text{Fe}(\text{Ox})_n^{3-n}$, стандартный потенциал системы основательно снижается, а pH существования геохимически значимых концентраций Fe^{3+} в растворе расширяется до 7. Аналогично фульвокислоты могут удерживать Fe^{3+} в околонейтральных подземных водах. Таким образом, в присутствии органических веществ значения окислительно-восстановительного потенциала системы железа достаточно сильно снижаются. Физико-химическими причинами являются следующие: окислительные потенциалы, положенные в основу построения Eh-pH-диаграмм $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$, относятся только к равновесным условиям, когда в растворе присутствуют только Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , OH^- . Под влиянием присутствующих в подземных водах органических веществ, способных образовывать с окисленной или восстановленной формой железа комплексные соединения, концентрации этих форм изменяются в неравной степени. В этом случае формула (1) приобретает вид

$$\text{Eh} = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_1 [\text{Fe}(\text{III})]}{a_2 [\text{Fe}(\text{II})]},$$

где a_1 , a_2 – соответственно степень закомплексованности Fe^{3+} и Fe^{2+} ; $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ – аналитические концентрации. Поскольку $a_1 \neq a_2$, то окислительный потенциал системы изменяется и Eh-границы между соединениями Fe^{3+} и Fe^{2+} сдвигаются. Принципы, характеризующие направление изменений Eh, следующие: если в комплексообразовании в основном участвует окисленная форма вещества, то $[\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]$ и, следо-

вательно, Eh системы снижается в отрицательную сторону, т. е. окислительные свойства системы уменьшаются, если восстановленная, то $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$ и тогда потенциал системы сдвигается в положительную сторону, т. е. окислительные свойства системы увеличиваются. Катион Fe^{3+} в реальных условиях подземных вод обычно является лучшим комплексообразователем, чем Fe^{2+} , поэтому в большинстве случаев $a_1 > a_2$ и поэтому в присутствии комплексообразующих органических веществ Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ уменьшается.

При большей устойчивости комплексных соединений Fe^{2+} Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ увеличивается. Так, при образовании более устойчивых комплексных соединений Fe^{2+} с известными аналитическими реагентами (α -дипиридиллом и фенантролином) потенциал этой системы становится более 1 мВ. Степень снижения Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ зависит от того, насколько a_1 больше a_2 . Это соотношение, в свою очередь, зависит от степени устойчивости комплексных соединений и концентраций комплексообразующих агентов. Чем больше их концентрация в воде, тем (при прочих равных условиях) больше степень закомплексованности Fe^{3+} и тем меньшим становится Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$. Поэтому в общем случае чем большие концентрации органических веществ присутствуют в подземных железосодержащих водах, тем меньший окислительно-восстановительный потенциал устанавливается в них. В настоящее время практически нет количественных данных об изменениях Eh системы $Fe(III)/Fe(II)$ в присутствии конкретных природных органических соединений. Установление масштаба его изменения в присутствии таких веществ — одна из первоочередных задач проблемы изучения окислительно-восстановительного состояния подземных вод.

Система органических веществ оказывает важнейшее влияние на окислительно-восстановительные состояния подземных вод в силу следующих причин.

1. В подземных водах верхних горизонтов земной коры многие органические вещества не находятся в равновесии со средой. Такое равновесие достигается в результате биохимических окислительных преобразований этих веществ. В итоге происходит уменьшение концентраций кислорода в подземных водах и соответственное снижение их Eh.

2. Органические вещества изменяют соотношения между окисленными и восстановленными формами элементов в потенциалзалегающих системах подземных вод, что ведет к соответственным смещениям значений Eh в этих водах.

3. Процессы преобразования органических веществ происходят при непосредственном участии микроорганизмов, которые в результате своей деятельности на основе органических субстратов потребляют и выделяют вещества, являющиеся окислителями и восстановителями. Такая деятельность микроорганизмов является мощным потенциалзадающим фактором. При этом особое значение имеют гетеротрофные микроорганизмы, так как для их деятельности необходимо существование в среде готового субстрата органических веществ. В свою очередь среди этих организмов наиболее значительное уменьшение Eh характерно для анаэробов.

Обмен веществ анаэробов осуществляется таким образом, что энергия для их жизнедеятельности черпается не из окислительных процессов, как это свойственно большинству живых существ, а из процессов сопряженного окисления и восстановления, когда одна часть субстрата окисляется за счет восстановления другой. Таковы все процессы брожения, в которых субстратом являются чаще всего углеводы. В результате деятельности анаэробных бактерий образуются такие продукты, как CO_2 и H_2O , а также различные восстановленные соединения (H_2S , H_2 и др.), в итоге снижается величина Eh.

Микроорганизмы находятся в достаточно сложных биохимических взаимодействиях. Так, водород, образующийся при деятельности водородобразующих бактерий, потребляется автотрофными сульфатредуцирующими бактериями, поддерживающими низкие значения Eh в среде. Наиболее значительное снижение величины Eh достигается при использовании многими микроорганизмами органического субстрата, представленного соединениями углеводов. Предполагается, что при этом образуются вещества типа альдегидов, имеющих резко восстановительные свойства.

Совокупность этих явлений совместно с чрезвычайным видовым разнообразием органических веществ подземных вод, пород и почв определяет значительную сложность оценки влияния органических веществ на окислительно-восстановительные процессы в подземных водах и их соответствующие свойства. Отметим, в частности, следующие обстоятельства:

- трудность расчета значений Eh подземных вод, содержащих органические вещества. Такой расчет возможен только в тех случаях, когда известно, какие потенциалзадающие системы вводятся в действие преобразованиями органических веществ. Поэтому, например, существует возможность расчета Eh сульфидных вод, формирующихся при участии органических веществ, как результат действия простой системы $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{e}^-$;

- отсутствие прямой зависимости между содержаниями органических веществ в подземных водах и значениями их Eh;

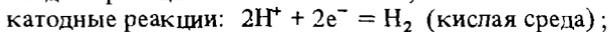
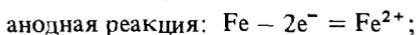
- большое разнообразие значений Eh, устанавливающихся в присутствии органических веществ – от положительных до низких отрицательных.

Система водорода. В подземных водах могут присутствовать атомарный и молекулярный водород. Существует последовательное образование атомарного ($\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}$) и молекулярного ($\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$) водорода. Атомарный водород является более сильным восстановителем, но он в воде неустойчив, так как образуется только в начальные моменты генерации водорода в результате химических, биохимических и микробиологических процессов. Молекулярный водород более устойчив. При p_{H_2} , равном 0,1 МПа, нижняя граница возможного для подземных вод значения Eh ограничена реакцией $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, $\text{Eh} = \text{E}^0 - 0,059p\text{H}$. Нормальный стандартный потенциал водорода равен нулю и, следовательно, $\text{Eh} = -0,059 p\text{H}$. Таким образом, в нейтральной среде при $p\text{H} 7$ Eh водородсодержащих вод при $p_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа равен -413 мВ.

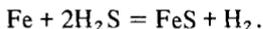
Потенциалзадающее действие системы водорода проявляется как в естественных, так и техногенных условиях. Основным источником водо-

рода для маломинерализованных подземных вод являются водородобразующие бактерии (см. гл. 1). По данным А.К. Лисицина, их наиболее активное развитие и деятельность приурочены к зоне смены кислородных вод бескислородными. В этой зоне водородобразующие микроорганизмы часто ассоциируют с сульфатредуцирующими организмами и это может приводить к относительно резкому снижению Eh подземных вод этой зоны. Водородное брожение может протекать при разложении гемицеллюлозы, сахаров, солей жирных кислот и других легкоусваиваемых продуктов, а также клетчатки. Но такие органические вещества могут присутствовать и в сточных водах, загрязняющих подземные воды, и поэтому система водорода действует не только в естественных условиях формирования подземных вод, но и в условиях их загрязнений такими сточными водами.

Снижение значений Eh происходит также при образовании H_2 в результате электрохимических взаимодействий подземных вод с железом обсадных труб. При взаимодействиях железа труб с подземными водами происходит серия реакций, сопровождающихся выделением атомарного и молекулярного водорода. При взаимодействии с бессульфидными водами:



При взаимодействии с сульфидными водами:



В подземных водах простаивающих скважин Eh может снижаться до отрицательных значений*. Экспериментально процесс снижения Eh воды до отрицательных значений при ее взаимодействии с железом был неоднократно воспроизведен.

В заключение подчеркнем, что на Eh подземных вод влияют также геохимические свойства пород, с которыми взаимодействуют эти воды. Особенно большое значение в этом отношении имеют свойства органических веществ этих пород. Экспериментальные исследования Т.П. Поповой и А.К. Лисицина показали, что в равновесном состоянии битуминозные вещества могут снизить Eh взаимодействующих с ними растворов до -200 мВ; угли и угленосные породы — до -300 мВ. Высокая восстанавливающая способность характерна для торфов — по данным названных авторов, они снижают Eh до $(-135) \div (-215)$ мВ.

При этом надо подчеркнуть, что важная роль компонентов пород в формировании окислительно-восстановительных свойств подземных вод сводится еще и к тому, что они вызывают к действию соответствующие потенциалзадающие системы самих подземных вод.

* Следует отметить также, что стандартный электродный потенциал реакции $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ равен $-0,478$ А [20] и это уже может обеспечить резкое уменьшение потенциала близ поверхности раздела "железо — вода", поэтому вывод о потенциалзадающей роли системы водорода в данном случае неоднозначен.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Действие различных потенциалзадающих систем подземных вод и пород приводит к тому, что в геологических структурах формируется так называемая окислительно-восстановительная зональность подземных вод, которая выражается в закономерном изменении Eh этих вод при их движении в структуре. Проявления окислительно-восстановительной зональности чрезвычайно разнообразны. Они связаны с гидродинамическими, геохимическими и биологическими особенностями геологических структур. При этом изменение окислительно-восстановительных состояний подземных вод тесно связано с изменением их кислотнo-щелочных условий. В частности, уменьшение Eh подземных вод обычно сопровождается их перемещением на диаграммах в щелочную область (см. рис. 5). Характер связей Eh – pH при этом, сохраняя общие тенденции, может изменяться в зависимости от конкретных гидродинамических и гидрогеохимических условий отдельных водоносных структур, водоносных горизонтов и т. д.

В настоящее время выделяют следующие виды окислительно-восстановительной зональности подземных вод: горизонтальную (частный случай такой зональности – пластовая зональность напорных вод) и вертикальную. Пластовая зональность выражается в закономерном и последовательном изменении окислительно-восстановительных характеристик подземных вод по пласту (рис. 7). Наиболее часто наблюдается следующий ряд: кислородные воды ($Eh > 200$ мВ) → бескислородные и бессульфидные воды ($Eh 200$ – 100 мВ) → сульфидные воды ($Eh < 100$, чаще < 0 мВ). Для формирования сульфидных вод необходимы следующие условия: а) предварительное снижение окислительно-восстановительного потенциала до 100 мВ вследствие деятельности других потенциалзадающих систем; б) существование источника сульфатов в подземных водах и породах; в) обеспеченность процесса сульфатредукции соответствующими и достаточными массами органических веществ в породах и подземных водах.

Как следует из рис. 7, значение Eh подземных вод в пласте может претерпевать достаточно резкие перепады, которые в нормальных для данного пласта условиях обычно связаны со ступенчатым действием различных потенциалзадающих систем (O_2 , системы железа, серы). Участки резких изменений Eh подземных вод являются границами водной миграции отдельных химических элементов.

На фоне общей окислительно-восстановительной зональности, свойственной данной структуре, данному водоносному горизонту и т. д., обычно происходят локальные изменения Eh подземных вод, связанные с наличием границ различных литолого-геохимических комплексов (например, уменьшение Eh подземных вод происходит при смене хорошо-проницаемых карбонатных вод плохопроницаемыми мелкодисперсными, глинистыми), зон вертикальных перетеканий и прочих явлений, ослож-

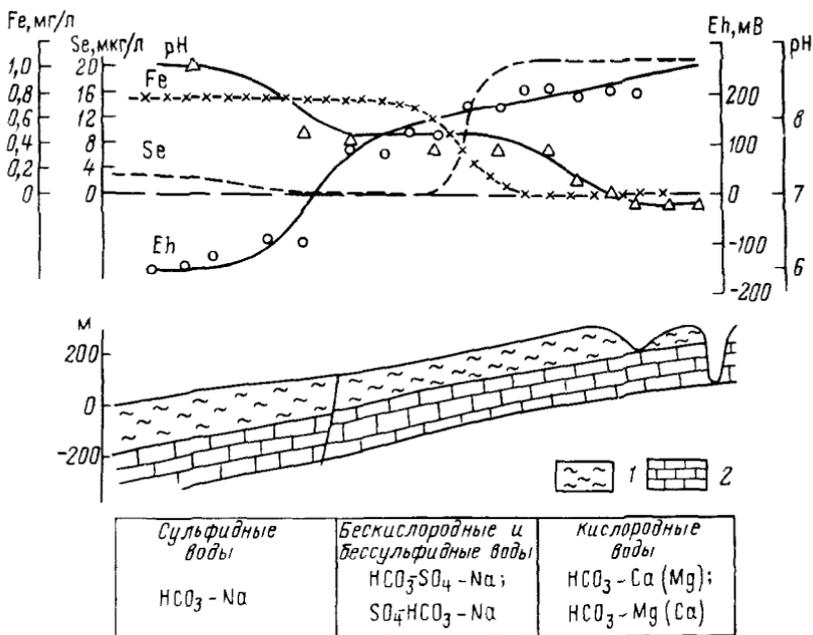


Рис. 7. Схема изменения Eh – pH-параметров, а также концентраций Fe и Se в подземных водах нижнесарматского водоносного горизонта при их движении от области питания к Предкарпатскому прогибу (Молдавский артезианский бассейн): 1 – глинистая толща (N_1S_2); 2 – карбонатные породы (N_1S_1)

няющих нормальные для данного горизонта, комплекса условия формирования подземных вод.

Вертикальная окислительно-восстановительная зональность выражается в закономерных изменениях значений Eh подземных вод с глубиной их формирования. Она проявляется как в грунтовых, так и пластовых водах. Грунтовые воды далеко не всегда характеризуются высокими значениями Eh – в них обнаруживаются даже отрицательные его значения. Последнее происходит в тех случаях, когда расход кислорода при окислительных и микробиологических процессах в кинетическом отношении превышает его поступление из атмосферы. Наиболее ярко окислительно-восстановительная зональность проявляется в пластовых водах, градиент изменения Eh которых может быть значительным. Известно, что в случае обогащенности водовмещающих пород и подземных вод органическим веществом вследствие микробиологических процессов происходит более быстрое снижение Eh подземных вод и переход его от положительных к отрицательным значениям. Например, в нижнесарматском водоносном горизонте Молдавского артезианского бассейна сероводородсодержащие подземные воды с $\text{Eh} < 0 \text{ В}$, залегают уже на глубине 100–200 м.

Если породы и подземные воды обеднены органическим веществом, то подземные воды с положительными значениями E_h могут опускаться до глубины 1000 м. Такой характер окислительно-восстановительной зональности достаточно часто наблюдается в горно-складчатых регионах, сложенных кристаллическими и метаморфическими породами. Как в грунтовых, так и в пластовых водах существуют различные виды вертикальной окислительно-восстановительной зональности — прямая (уменьшение E_h с глубиной), обратная (увеличение E_h с глубиной), переменная (разнонаправленные изменения E_h). Главные причины формирования таких видов зональности связаны с геохимическими особенностями водовмещающих пород и подземных вод, а также с гидродинамическими особенностями конкретных гидрогеологических структур. В частности, среди этих геохимических особенностей важнейшее значение имеют качественный состав и количество органических веществ, содержащихся в породах и подземных водах.

Окислительно-восстановительная зональность подземных вод непосредственно влияет на распределения в них элементов с переменной валентностью. Зоны резкой смены окислительно-восстановительных состояний подземных вод являются зонами активных геохимических противоречий, в пределах которых происходит изменение концентраций многих элементов. Сущность вопроса заключается в следующем: большая часть систем элементов с переменной валентностью не являются потенциалзадающими для подземных вод. Поэтому эти элементы в своих окислительно-восстановительных трансформациях вынуждены "подлаживаться" к тем окислительно-восстановительным условиям, которые определяются основными потенциалзадающими системами подземных вод.

Изменение окислительно-восстановительных состояний подземных вод приводит к изменению заряда соединений элементов с переменной валентностью и к соответственному изменению их миграционной способности в различных окислительно-восстановительных зонах подземных вод. В этом отношении нормируемые элементы с переменной валентностью по своей миграционной способности в околонейтральных подземных водах могут быть разделены на следующие две группы.

1. Элементы с более высокой растворимостью соединений окисленных форм (U, Hg, Cr, Se, Te, V, As, Mo). Для окисленных форм этих элементов характерны высокие ПР гидроксидных соединений (U), значительная устойчивость комплексных соединений с анионами подземных вод (Hg, U), хорошая растворимость анионов, образуемых аниогенными элементами с основными катионами подземных вод (Cr, V, Se, Te, As, Mo). Ареной наиболее интенсивной водной миграции элементов первой группы является верхняя зона кислородсодержащих подземных вод с высокими значениями E_h . Нижние окислительно-восстановительные зоны с минимальными значениями E_h являются зонами предпочтительного осаждения элементов этой группы в твердую фазу. Это происходит вследствие образования труднорастворимых гидроксидных и оксидных соединений (U, Cr), самородных твердых фаз (Se, Te, Hg), сульфидов (As, Mo).

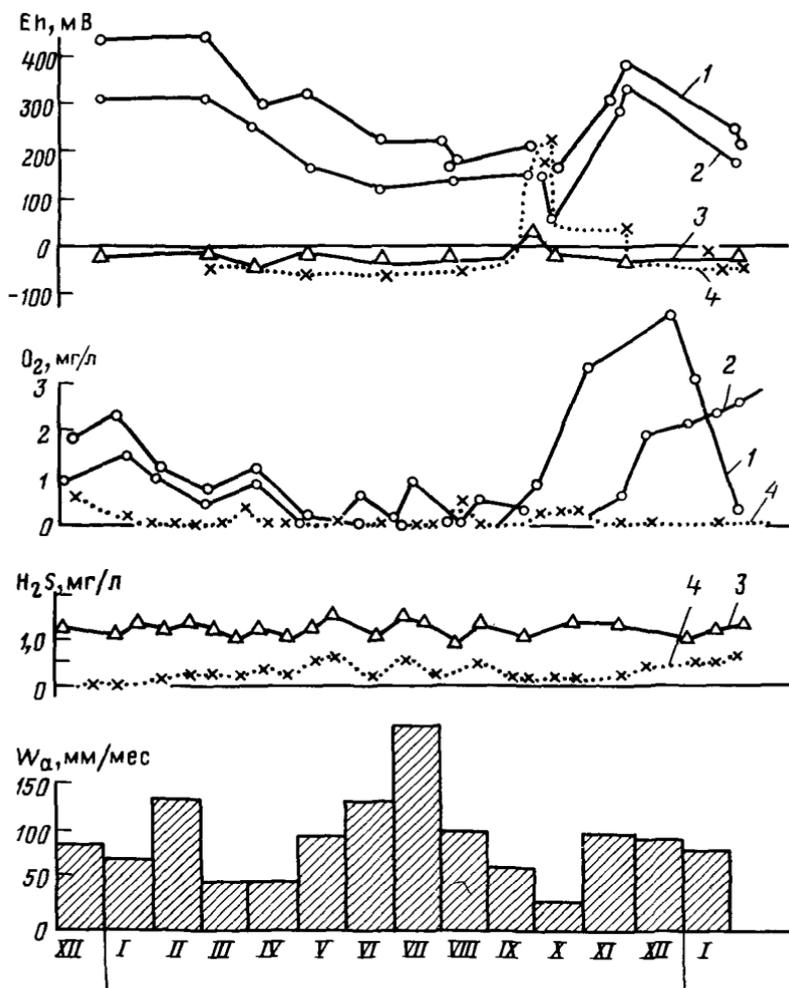


Рис. 8. Временные изменения Eh подземных вод Трускавецкого месторождения с высоким содержанием органических веществ (по А.И. Германову и др.). 1-4 - номера скважин

2. Элементы с более высокой растворимостью соединений восстановленных форм (Fe, Mn). Для этих элементов характерны высокие ПР гидроксидов восстановленных форм. В связи с этим верхние зоны кислородсодержащих подземных вод с высокими значениями Eh являются менее благоприятными для водной миграции элементов этой группы. Максимальная интенсивность водной миграции этих элементов (особенно железа) характерна для бескислородных и бессульфидных вод с низкими (< 250 мВ) положительными значениями Eh.

Процессы окисления и восстановления элементов с переменной валентностью приводят к их разделению при движении подземных вод в гидрогеологических структурах. Каждый элемент имеет свои окислительно-восстановительные диапазоны, благоприятные для его миграции и накопления в подземных водах.

Очень важным является вопрос о временных изменениях значений E_h подземных вод, которые могут быть связаны с естественными и техногенными причинами. Естественный процесс изменений E_h подземных вод наиболее заметен в верхних водоносных горизонтах. Амплитуда этих изменений в подземных водах зависит от концентраций элементов с переменной валентностью, изменения уровня, количества атмосферных осадков W_a и особенно от интенсивности протекания микробиологических процессов. В связи с этим наиболее заметные временные изменения E_h характерны для подземных вод с повышенными концентрациями органических веществ (рис. 8). В соответствии с временными изменениями E_h изменяются и концентрации в них элементов с переменной валентностью.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМУ ИЗМЕРЕНИЮ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА*

Экспериментальное определение E_h подземных вод основано на измерении разности потенциалов между индикаторным электродом, потенциал которого отражает состояние изучаемой среды, и электродом сравнения, обладающим известным потенциалом.

Электродом сравнения, потенциал которого принимается равным нулю, является водородный электрод (платина в растворе кислоты, насыщенной водородом при активности ионов H^+ , равной единице, и давлении водорода 0,1 МПа). Но для удобства работы в качестве электрода сравнения может быть использован любой другой электрод, потенциал которого по отношению к водородному электроду известен. В практике гидрогеохимических исследований обычно применяют хлор-серебряный и каломельный электроды. При использовании этих электродов к измеренной разности потенциалов добавляют потенциал электрода сравнения относительно водородного. Для хлор-серебряного электрода этот потенциал при 20 °С равен +200 мВ. Поэтому E_h реальных подземных вод равен э. д. с., возникающей в системе (показания индикаторного электрода) плюс 200 мВ. В качестве индикаторных электродов в практике гидрогеохимических исследований употребляют платиновые или платинированные электроды, представляющие собой тонкий слой платины на какой-либо инертной поверхности (стекло, кварц, фарфор). Воспроизводимые результаты определения E_h подземных вод получают при наличии в этих водах обратимых систем веществ с переменной валентностью при их содержаниях более $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [22].

* Этот раздел написан В.П. Закутиным.

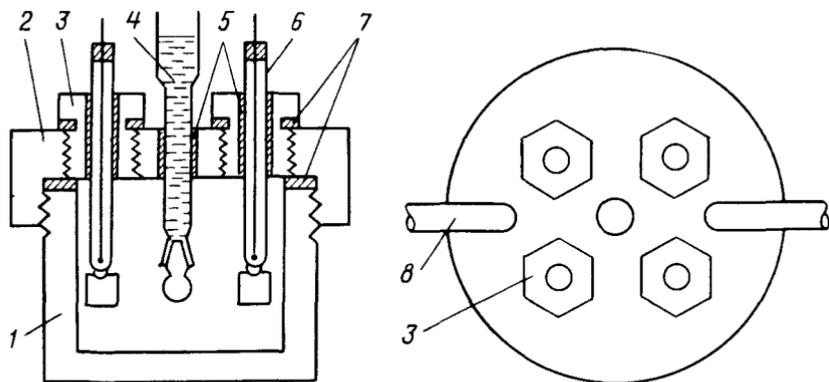


Рис. 9. Схема ячейки для измерения Eh подземных вод [28]:

1 — стакан из плексигласа; 2 — плексигласовая крышка; 3 — штуцер; 4 — солевой мост для контакта с электродом сравнения; 5 — резиновые или хлорвиниловые трубки; 6 — индикаторные электроды; 7 — уплотнительные прокладки; 8 — трубка для ввода и вывода воды

Окислительно-восстановительный потенциал подземных вод — величина малоустойчивая, поэтому для получения достоверных результатов необходимо выполнить ряд требований, обеспечивающих сохранение естественного химического, газового и микробиологического состава изучаемых подземных вод. Измерения целесообразно выполнять на месте отбора пробы воды. В ряде случаев измерения Eh возможны в герметично отобранных пробах в лаборатории, но такие исключения могут быть сделаны только для вод с большой окислительно-восстановительной буферностью и в случае кинетической замедленности окислительно-восстановительных процессов.

Для измерения Eh в полевых условиях используют герметичные прочные ячейки из инертного материала с вмонтированными индикаторными электродами и термометром (рис. 9). Контакт электрода сравнения с исследуемым раствором осуществляется не напрямую, а через шлиф промежуточного солевого (KCl) мостика. При измерении Eh подземных вод целесообразно использовать не менее трех-четырех индикаторных электродов. Замерам предшествует прокачка ячейки исследуемой водой в течение времени, достаточного для смены трех-пяти объемов воды. Замеры на каждом электроде целесообразно производить последовательно через каждые 10 мин до установления постоянных значений, указывающих на равновесие между раствором и электродом. За окончательный итог принимаются среднеарифметические показания всех электродов, если они остаются постоянными в течение 20–30 мин. Если показания одного из электродов резко отличаются от показаний остальных, то они не учитываются при расчете среднего арифметического.

На поверхности электродов могут сорбироваться газы (кислород, сероводород, углекислый газ и др.), неорганические и органические ком-

поненты и прочие вещества, влияющие на результаты показаний электродов. Чем больше сорбированных компонентов имеет электрод, тем больше его инерционность и тем медленнее он приходит в равновесие с раствором. Электроды из пластинчатой платины являются высокоинерционными, поэтому перед началом работы их следует обрабатывать раствором щелочи [28]. Менее инерционными являются электроды из платинированного фарфора – замеры по этим электродам отличаются точностью и воспроизводимостью. Конструкция таких электродов разработана Г.А. Соломиным и С.С. Заводновым. Правильность работы электродов проверяют с помощью контрольных эталонных растворов, имеющих в литературе название "растворы Зо Белла". Диапазон Eh этих буферных растворов охватывает практически всю положительную часть его шкалы.

Измерения Eh подземных вод можно выполнять с помощью различных переносных потенциометров. Наиболее удобным является иономер И-102, в комплекс которого входят электроды для измерения Eh, а также ряд ионно-селективных электродов. Можно пользоваться также рН-метрами типа П-4 и П-6, электронными стрелочными компенсаторами ЭСК-1, полевыми потенциометрами ППМ ОЗ 1М и другими приборами.

Очевидно, Eh–рН-характеристики подземных вод могут быть особенно успешно использованы для идентификации водоносных горизонтов и установления зон перетеканий. При этом весьма плодотворным может быть использование их в сочетании с изучением распределения гелия в подземных водах. Существуют вполне закономерные изменения соотношений между значениями Eh подземных вод и распределениями в них гелия. Вариации этих соотношений, а также пути их использования изложены в работе [15].

ГЛАВА 3

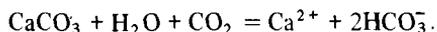
ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

РАСТВОРЕНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Растворение – это процесс перехода вещества из твердой фазы в жидкую, сопровождаемый разрушением кристаллической структуры твердой фазы. Этим он отличается от процессов выщелачивания (экстракции), представляющих избирательное извлечение какого-либо компонента из твердого вещества, сохраняющего при этой свою кристаллическую структуру. Теоретические основы растворения и выщелачивания имеются в работах авторов, а также Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанова, В.М. Лысянского и др. Поэтому здесь остановимся на тех вопросах, которые имеют значение для познания процессов формирования химического состава подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Рассматривая процессы растворения твердой фазы земной коры подземными водами, следует

подчеркнуть следующее важное положение: отсутствие прямой пропорциональной зависимости между концентрациями элементов в породах и подземных водах. На границе "порода – подземная вода" всегда существует преломление концентраций элементов, зависящее от характера самого растворения, реальных форм элементов в породах и химического состава взаимодействующих с ними подземных вод. В этой связи отметим важные геохимические особенности взаимодействия подземных вод с породами. Прежде всего, взаимодействующие с подземными водами породообразующие и прочие минералы делятся на растворяющиеся конгруэнтно (карбонаты, сульфаты, хлориды, некоторые силикаты) и инконгруэнтно (силикаты, алюмосиликаты).

Среди соединений, растворяющихся конгруэнтно, особое значение в формировании химического состава маломинерализованных подземных вод имеет растворение CaCO_3 , происходящее по следующей обобщенной схеме:



Это означает, что в условиях химического равновесия для существования в растворе определенных концентраций HCO_3^- необходимо присутствие некоторого количества свободной углекислоты, называемой равновесной. Если содержание свободной углекислоты в воде окажется меньше, чем нужно для равновесия, то из воды будет выделяться CaCO_3 (ТВ), т. е. указанная выше реакция будет идти справа налево до тех пор, пока не наступит равновесие. Если же содержание свободной углекислоты в воде будет больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с CaCO_3 (ТВ) будет происходить его растворение, т. е. реакция будет идти слева направо. Процесс растворения продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие. Ту избыточную (над равновесной) часть свободной углекислоты, которая расходуется на реакцию с CaCO_3 , называют агрессивной углекислотой. Иными словами, это углекислота, способная переводить в раствор карбонат кальция.

Существуют различные качественные и количественные расчетные методы установления агрессивной углекислоты в подземных водах. Ниже приводятся расчетные данные равновесных концентраций CO_2 для различных концентраций HCO_3^- (по И.Ю. Соколову), позволяющие устанавливать присутствие агрессивной углекислоты в подземных водах.

Содержание, мг/л

CO_2 (своб)	HCO_3^-	CO_2 (своб) *	HCO_3^-	CO_2 (своб)	HCO_3^-
1	80	12	220	40	320
2	120	14	230	45	330
3	140	16	240	50	340
4	160	18	250	60	360
5	170	20	260	70	380
6	180	25	280	80	390
8	200	30	290	90	410
10	210	35	300	100	420

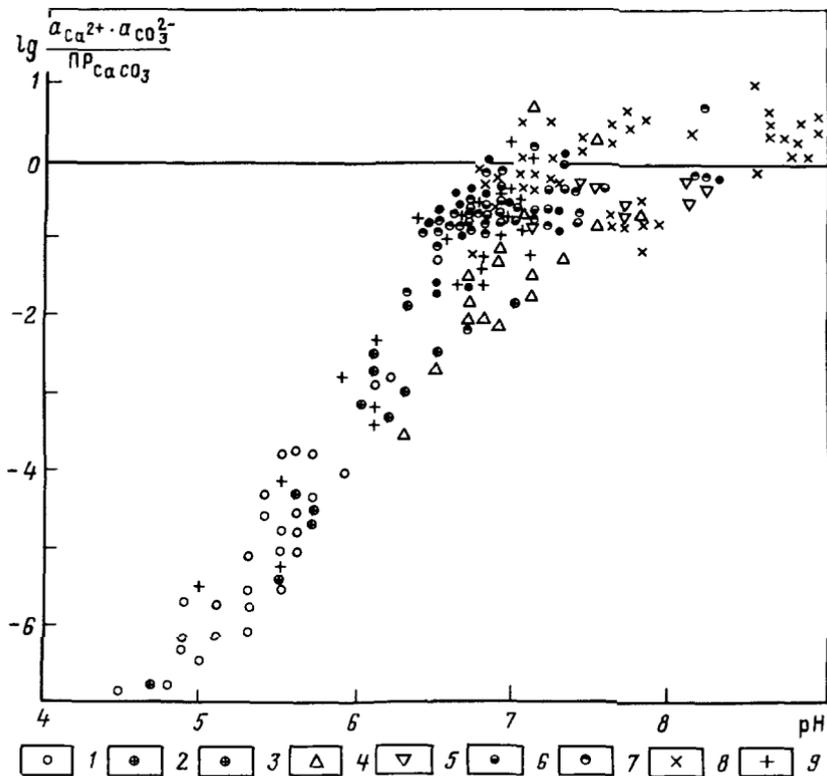


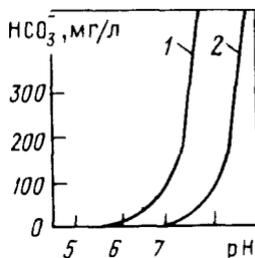
Рис. 10. График зависимости степени насыщения подземных вод (по CaCO_3) от рН (по расчету Г.А. Соломина, выполненному с учетом комплексообразования для 25°C (программа MIF-I):

1-2 - воды белорусской части Полесья (1 - болотные, 2 - грунтовые); 3 - грунтовые воды Донецкой складчатой области; 4 - напорные воды палеоген-неогеновых горизонтов Припятского артезианского бассейна; 5-6 - напорные воды Днепровско-Донецкого бассейна (5 - бучакского горизонта, 6 - верхнемелового горизонта); 7 - трещинно-жильные воды водоносных горизонтов юры, триаса и карбона Донецкой складчатой области; 8 - напорные воды нижнесарматского и верхнемелового горизонтов Молдавского бассейна; 9 - грунтовые воды кор выветривания и напорные воды зон тектонических нарушений Украинского кристаллического массива

Во многих работах предложены количественные методы определения агрессивной углекислоты. Наиболее удобными являются таблицы и графики, предложенные Ф.Ф. Лаптевым, они дают достоверные результаты в интервале значений $r \text{Ca}^{2+}/r \text{HCO}_3^-$ 0,2-10. При крайних значениях этого параметра и при содержаниях HCO_3^- более 500 мг/л, или при жесткости воды более 17,8 мг-экв, расхождения начинают заметно превышать допустимые погрешности экспериментального определения содержания свободной углекислоты в воде.

Известно [4], что рН системы, состоящей из CaCO_3 , в воде, находящейся в равновесии с атмосферой, равен 8,4. При наличии постоянного источника CO_2 рН раствора снижается тем значительнее, чем больше кон-

Рис. 11. Кривые зависимости HCO_3^- - pH при $p\text{CO}_2$, равном 10^3 Па (1) и 10^2 Па (2) [38]

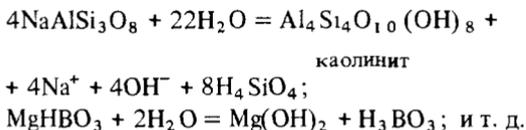


центрация CO_2 в растворе. Это предохраняет подземные воды от насыщения CaCO_3 и сохраняет их способность к растворению этого соединения. Насыщение подземных вод CaCO_3 и прекращение растворения обычно происходят при концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ более 300 мг/л (минерализация ≥ 500 мг/л) и при $\text{pH} > 7,5$

(рис. 10). При близких концентрациях CO_2 (раств) между концентрациями HCO_3^- в подземных водах и их pH существует прямая зависимость (рис. 11), поскольку $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{OH}^-$, соответственно

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{реак}} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^0].$$

В породах земной коры широко распространены минералы с инконгруэнтным характером растворения (силикаты, алюмосиликаты, бораты и др.). Этот термин означает, что растворение сопровождается образованием на поверхности труднорастворимых веществ, а состав раствора отличается от состава растворяющегося соединения. Например:



При таких реакциях происходит или связывание H^+ в труднодиссоциируемое соединение и увеличение концентраций OH^- (гидролиз по аниону), или связывание OH^- и увеличение концентраций H^+ (гидролиз по катиону). Вследствие таких реакций смещается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется ее pH.

Инконгруэнтный характер растворения силикатов приводит к уменьшению интенсивности и скорости их разложения во времени, так как образующийся слой глинистых минералов препятствует диффузии ионов из минерала. Для поддержания растворения необходимо, чтобы продукты растворения удалялись от поверхности реакции. Это достигается механическим путем, конвективно-диффузионным отводом продуктов, или химическими реакциями, преобразующими продукты растворения. Существенное значение при этом имеет углекислота, постоянные источники которой находятся в почвах. Поступление в систему "вода - первичные силикаты" углекислого газа путем уничтожения продуктов растворения через образование новых хорошо растворимых соединений ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$) приводит к отводу продуктов растворения, препятствует выравниванию химических потенциалов и поддерживает возможность протекания реакции гидролиза [38]. В связи с этим при поддержании постоянного градиента концентраций CO_2 в этой системе устанавливается типичное стационарное неравновесное состояние. Расчеты С.Л. Шварцева показали, что при тех парциальных давлениях углекислого газа, которые существуют

в подземных водах ($10^{3,5} - 10^{1,5}$ Па), вся активность OH^- , формирующаяся при разложении силикатов, преобразуется в HCO_3^- . Так обеспечивается непрерывное уничтожение одного из продуктов реакции гидролиза и формирование подземных вод гидрокарбонатного типа. Взаимодействие воды с первичными силикатами приводит к увеличению концентраций OH^- , а преобразование органических веществ в почвах – к формированию CO_2 . Если первый процесс является более интенсивным, рН среды увеличивается: так, вне влияния почвенного органического вещества при растворении алюмосиликатов, составляющих породы кислого и среднего состава, рН может увеличиться до 9, а при растворении нефелина – до 11.

Важно подчеркнуть, что в реакциях нейтрализации OH^- , образующихся при растворении карбонатов и силикатов, участвуют не только угольная кислота, но и органические кислоты (особенно фульво- и гуминовые), являющиеся агентом интенсивного разложения пород. Сильная диссоциация многих органических кислот приводит к увеличению в воде концентраций H^+ . Константы диссоциации таких распространенных в природе соединений, как фульво- и гуминовые кислоты, приближаются к $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5}$. Это означает, что они могут снижать рН реальных подземных вод до 3 и менее. В связи с этим такие органические кислоты интенсивно разлагают силикаты с разрушением их кристаллической решетки. Степень такого разложения тем больше, чем ниже минерализация подземных вод и чем более кислыми они являются.

Существенное влияние на процессы растворения оказывают также многокомпонентность химического состава подземных вод. Растворение веществ в этих водах отличается от их растворения в чистой (дистиллированной) воде. Преломление концентраций элементов на границе твердой и жидкой фаз зависит от химического состава подземных вод и особенно от тех вероятных миграционных форм, которые могут образовывать элементы в этих водах, а также от растворимости этих форм. Теоретически обосновано [24, 25] и экспериментально доказано [14], что растворимость твердой фазы растет пропорционально увеличению устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе. Чем устойчивее вероятное комплексное соединение элемента с компонентами раствора, тем интенсивнее переходит он из твердой фазы в раствор. Это обстоятельство особенно влияет на переход в подземные воды элементов, являющихся микрокомпонентами этих вод. В работах Б.Н. Рыженко и др. [24, 25] обосновано, что растворение есть в сущности функция комплексообразования. Количественная оценка влияния комплексообразования на процессы растворения твердой фазы и расчет их результатов приведены в гл. 7. Здесь же отметим только принципы влияния комплексообразования на растворение.

Растворимость соединения и скорость его растворения увеличиваются при наличии в растворителе катионов и анионов, образующих с компонентами растворяемого вещества устойчивые комплексные соединения. В соответствии с этим возрастает интенсивность разложения соединений 8-электронных элементов (Al^{3+} , Be^{2+} , РЗЭ и др.) в подземных водах, содержащих повышенные концентрации фтора и других аддендов, с кото-

Таблица 7

Равновесные концентрации кальция в растворе с различными содержаниями хлора, взаимодействующем с породой состава "гранит"*

г породы на кг H ₂ O	Хлор отсутствует	0,01 т (354,6 мг/л) хлора	0,1 т (3546 мг/л) хлора
0,001	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—
0,01	0,2	0,2	—
0,1	2,5	2,5	—
0,4	8,0	10,0	—
1,0	5,6	25,2	—
4,0	2,4	100,0	—
10,0	0,6	92,0	—
20,0	0,2	15,6	—
40,0	0,1	3,6	1000,0
100,0	$7,2 \cdot 10^{-2}$	2,0	960,0
400,0	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,5	2,6
1000,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	1,4
2000,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,2
4000,0	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,0	1,0

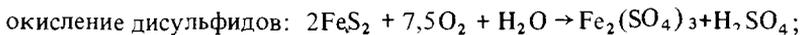
* Модельный расчет для 25 °С, p_{CO_2} 39,8 Па; метод минимизации, программа "Гиббс" Ю.В. Шварова.

рыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения (AlF_n^{3-n} , BeF_n^{2-n} и др.).

По этой же причине происходит, например, увеличение концентраций кальция с ростом концентраций хлора в подземных водах (табл. 7), увеличение концентраций железа в подземных водах, содержащих ФК и ГК, увеличение концентраций фтора в HCO_3 -Na водах (см. гл. 5) и т. д.

Образование растворимых комплексных соединений способствует разложению соединений и отводу продуктов растворения с поверхности реакции.

Важным подготовительным процессом, способствующим растворению многих труднорастворимых соединений твердой фазы, является окисление сульфидов пород и подземных вод. Гидрогеохимическая сущность этого процесса заключается в переводе менее растворимых соединений твердой фазы в более растворимые. Действительно, обычная общая схема окисления труднорастворимых минералов — сульфидов выражается в их окислительных преобразованиях в хорошо растворимые сульфаты по типичным схемам:



Растворимость сульфатов халькофильных элементов значительна, что означает возможность накопления многих из этих элементов в подземных водах, взаимодействующих с окисляющимися сульфидами. Ниже

приведена растворимость сульфатов в воде при 15–25 °С (по литературным данным), в г/кг:

CdSO ₄	764	CoSO ₄	355
MnSO ₄	629	FeSO ₄	263
ZnSO ₄	541	CuSO ₄	205
BeSO ₄	400	Al ₂ SO ₄	7,7
Al ₂ (SO ₄) ₃	385	PbSO ₄	0,041
NiSO ₄	384		

Увеличению миграции всех этих элементов способствует окисление не только минеральных форм сульфидов, но и сульфидных форм серы, если они присутствуют в воде:



При этом происходит создание среды, более благоприятной для увеличения концентраций в подземных водах халькофильных элементов, поскольку их сульфаты более растворимы, чем сульфиды.

Выше приведены обобщающие реакции окисления сульфидов, завершающиеся образованием конечного соединения SO_4^{2-} . На самом деле процессы окисления сульфидов сопровождаются образованием целой серии промежуточных форм серы, таких, как SO_3^{2-} (сульфит), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат) и др. Эти формы являются эфемерными (временными). В результате последующих реакций окисления (типа $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ и т. д.) они в конечном счете быстро преобразуются в конечную (в окислительных условиях) форму SO_4^{2-} .

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизацией называют процесс выделения твердой фазы из насыщенного раствора. Теоретические основы этого процесса изложены в работах авторов, а также В.А. Киреева и А.Б. Здановского, поэтому здесь остановимся лишь на анализе кристаллизации в реальных условиях формирования маломинерализованных подземных вод. Вероятность кристаллизации веществ обычно оценивают на основании их растворимости, а для труднорастворимых соединений — на основании произведения растворимости (ПР). На основании ПР труднорастворимых соединений в геохимии подземных вод обычно устанавливают те равновесные концентрации ионов, которые могут присутствовать в воде при различных концентрациях других ионов, входящих в ПР, строят диаграммы устойчивости в системе $\text{Me}^{n+} - \text{A}^{m-}$, а также устанавливают степень перенасыщенности природных вод какими-либо соединениями (карбонатом кальция, фосфатами и др.). Предполагается, что ситуация, когда $a_{\text{Me}^{n+}} a_{\text{A}^{m-}} > \text{ПР}_{\text{MeA}^{n-m}}$, означает вероятность осаждения этого соединения. Аналогично, при расчетном анализе систем, содержащих растворимые соединения MeA_1 и MeA_2 ,

исходя из соотношений

$$\frac{[A_1]}{[A_2]} \text{ и } \frac{\text{ПР}_{\text{MeA}_1}}{\text{ПР}_{\text{MeA}_2}},$$

делают выводы об образовании одного из этих соединений.

Если $\frac{[A_1]}{[A_2]} > \frac{\text{ПР}_{\text{MeA}_1}}{\text{ПР}_{\text{MeA}_2}}$, образуется соединение MeA_1 ;

если $\frac{[A_1]}{[A_2]} < \frac{\text{ПР}_{\text{MeA}_1}}{\text{ПР}_{\text{MeA}_2}}$, образуется соединение MeA_2 .

В простейшем виде образование твердого соединения из раствора происходит последовательно и складывается из реакции взаимодействия компонентов с образованием нейтральных молекул $\text{MeA}_n^{i-i} + (n-i) \text{A} = \text{MeA}_n^0$ (например, $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0$) и далее фазового перехода $\text{MeA}_n^0(\text{р-р}) \rightarrow \text{MeA}_n(\text{тв})$. Этот переход происходит при насыщении раствора молекулярной формой. Для этого необходимо увеличение в растворе концентраций Me^{m+} и A^{n-} до эквивалентных соотношений.

Имеются две основные причины достижения ПР соединений в реальных подземных водах.

Первая из них заключается в трансформации состояний анионогенных элементов в такие формы, которые образуют с катионами подземных вод менее растворимые соединения. Типичный пример такой трансформации – смещение карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} при увеличении концентраций HCO_3^- (поскольку $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ и соответственно $[\text{CO}_3^{2-}] = K[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$) или при увеличении pH. Эти явления взаимосвязаны. При близких концентрациях CO_2 (раств) между концентрациями HCO_3^- в подземных водах и их pH существует прямая связь (см. рис. 11). Увеличение содержаний HCO_3^- в подземных водах и рост их pH приводят к необходимости все большего роста в этих водах равновесных концентраций CO_2 (своб), который в маломинерализованных водах верхних зон земной коры не является беспредельным. В итоге CO_2 (своб) становится $< \text{CO}_2$ (равн), и это уже означает вероятность кристаллизации CaCO_3 . Надо подчеркнуть, что такие трансформации карбонатов ведут к осаждению не только CaCO_3 , но и карбонатов многих других элементов – SrCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 и др.

Вторая причина заключается в удалении молекул H_2O из системы, происходящем при испарении, вымораживании, гидролизе и других процессах, ведущих к концентрированию подземных вод. В природных условиях верхних водоносных комплексов земной коры имеются два основных процесса концентрирования подземных вод – испарительное концентрирование и вымораживание. При этих процессах увеличение минерализации происходит вследствие осаждения из подземных вод менее растворимых соединений (оксиды \rightarrow карбонаты \rightarrow сульфаты \rightarrow хлориды) и накопления более растворимых. В связи с этим происходит изменение химического состава в соответствии с обобщенным рядом: анионы $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$, катионы $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Ca}$. Испарительное концентри-

рование является наиболее важным при формировании химического состава грунтовых вод в аридной зоне (при минимальных глубинах уровня грунтовых вод).

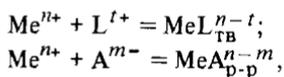
Не менее важным является вымораживание (криогенная метаморфизация) подземных вод в районах многолетнемерзлых пород. Вымораживание, так же как и испарительное концентрирование, ведущее к удалению молекул H_2O (в данном случае в твердую фазу льда), приводит к увеличению минерализации подземных вод и метаморфизации их химического состава по указанным принципиальным схемам. В то же время следует подчеркнуть, что для районов многолетнемерзлых пород эта метаморфизация маломинерализованных подземных вод наиболее часто выражается в смене геохимических типов $HCO_3^- Ca \rightarrow HCO_3^- Mg \rightarrow HCO_3^- Na$. Имеются две основные причины такой метаморфизации.

1. Осаждение соединений при вымораживании начинается с образования наименее растворимого соединения $CaCO_3$ и это вызывает увеличение относительных и абсолютных концентраций магния и натрия в остаточном растворе (поскольку растворимость их карбонатов превышает растворимость карбонатов кальция).

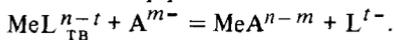
2. При чередовании вымораживания и оттаивания происходит селективное последовательное увеличение концентраций магния и натрия в результирующих подземных водах вследствие неполного растворения $CaCO_3$ при оттаивании. Это происходит потому, что концентрация CO_2 в растворах тающего льда, если его источником является только атмосфера, минимальна (не превышает 1 мг/л). При вымораживании подземных вод повышенной минерализации или подземных вод, содержащихся в засоленных породах, их метаморфизация происходит по обычной схеме $HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow Cl^-$. При этом минерализация подземных вод увеличивается до 100 г/л и более, и эта метаморфизация может привести к образованию в твердой фазе сульфатов и даже хлоридов.

При изучении кристаллизации соединений из подземных вод необходимо иметь в виду следующие положения.

1. Если в воде имеются две конкурирующие реакции — реакция образования элементом малорастворимого твердого соединения и реакция образования растворимого комплексного соединения, т. е:



то происходит растворение соединения $MeL_{\text{тв}}^{n-t}$ вследствие образования комплекса $MeA_{\text{р-р}}^{n-m}$:



Константа равновесия этой реакции равна

$$K_{\text{равн}} = \frac{[MeA^{n-m}] [L^{t-}]}{A^{m-}}$$

или

$$\frac{[\text{Me}^{n-m}] [\text{L}^{l-}]}{A^{m-}} \cdot \frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}^{n+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{MeL}^{n-l}}}{K_{\text{MeA}^{n-m}}}$$

Следовательно, смещение равновесия в реакции в правую сторону (т. е. в сторону растворения соединения MeL^{n-l}) и сохранение Me^{n+} в растворе возрастает с увеличением растворимости осадка MeL^{n-l} и устойчивости комплекса MeA^{n-m} . Типичным примером таких смещений является увеличение рН осаждения гидроксидов элементов при наличии в водах различных неорганических аддендов и органических веществ.

2. В гидрогеохимических системах широко распространены метастабильные состояния. Суть заключается в том, что в водах между стабильными (ненасыщенными) состояниями (когда кристаллизация невозможна) и лабильными (когда кристаллизация обязательна) существует область метастабильных состояний.

Верхняя граница метастабильности представляет границу предельных пересыщений при данных температурах. Площадь между границей метастабильности и линией растворимости представляет зону пересыщенных растворов. Концентрации вещества в таких растворах превышают растворимость, но эти растворы, находясь в стадии так называемой скрытой кристаллизации, являются относительно устойчивыми и широко распространены в гидрогеохимических системах. Степень пересыщения характеризуется коэффициентом пересыщения $\gamma = c/c_p$ (где c – концентрация вещества в растворе; c_p – растворимость при данной температуре). Коэффициент пересыщения подземных вод отдельными солями может достигать $n \cdot 1000$. Степень пересыщения зависит от свойств данного вещества и особенностей раствора.

СОРБЦИЯ И ИОННЫЙ ОБМЕН

Сорбцией называют процесс избирательного поглощения газообразных и растворенных веществ твердой фазой. При сорбции концентрация веществ в пограничной области становится больше, чем внутри смежных фаз. Причиной возникновения сорбции являются физические и химические процессы, происходящие на границе раздела фаз. Поэтому сорбция тем больше, чем большую поверхность имеет твердая фаза. Различают физическую и химическую сорбции. Первая обусловлена электростатическими силами, при ней сорбируемое вещество сохраняет свою химическую индивидуальность. При химической сорбции (хемосорбции) взаимодействие между сорбентом и сорбируемым веществом сопровождается химической реакцией, приводящей к образованию поверхностного химического соединения между ними. Физическая сорбция обратима, она обычно сопровождается процессом десорбции. Поэтому при физической сорбции в системе "твердая фаза – раствор" существует динамическое равновесие. Химическая сорбция обычно необратима. Энергия сорбции определяется разностью энергии взаимодействия с сорбентом данного иона

(молекулы) и его энергией гидратации. Чем меньше энергия гидратации иона, тем больше его способность к электростатической сорбции. Поэтому способность ионов (при одинаковой их валентности) сорбироваться возрастает с уменьшением энергии их гидратации. В этом отношении одновалентные ионы (положительные) образуют ряд: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$; двухвалентные — $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$; одновалентные отрицательные — $I^- > Br^- > Cl^- > F^- > OH^-$ и т. д. В связи с этим чем больше заряд иона, тем лучше он сорбируется, т. е. $Me^{3+} > Me^{2+} > Me^{1+}$.

В результате сорбционных процессов в гидрогеохимических системах поверхность твердых фаз, взаимодействующих с подземными водами, оказывается заряженной катионами и анионами. При взаимодействии заряженных твердых фаз с другими водами происходит самопроизвольный процесс обмена ионов в соответствии с их химическими потенциалами в твердой и жидкой фазах.

Такой процесс называют *ионным обменом*. В сущности, это самопроизвольный и обратимый обмен между твердой фазой и раствором, при котором не происходит изменений в структуре твердого тела. Так как сорбционная система "твердая фаза — раствор" в любой момент должна быть электронейтральной, то обмен ионов происходит в эквивалентных стехиометрических соотношениях. Он протекает до установления равновесия, при котором сорбент и раствор содержат ионы в определенных количественных соотношениях.

При характеристике способности веществ к ионному обмену используют такие понятия, как удельная поверхность и обменная емкость. *Удельной поверхностью* называют поверхность 1 г сорбента (в m^2/g). *Обменная емкость* — это концентрация ионов в сорбенте, способная к обмену (в мг-экв/100 г при pH 7).

Сорбционные и ионообменные явления в гидрогеохимических системах осложняются процессами комплексообразования, которые вносят значительные коррективы в представления, сложившиеся на основе простых форм миграции элементов в подземных водах. Известно, например, что при возрастании концентраций аддендов в растворах, взаимодействующих с катионообменниками, происходит смещение равновесия в сторону десорбции катионов-комплексообразователей.

Суть влияния процессов комплексообразования на сорбционные и ионообменные процессы нетрудно понять из следующего. Известно, что по способности к сорбции и ионному обмену катионы и анионы образуют следующие ряды: $Me^{4+} > Me^{3+} > Me^{2+} > Me^+$, $A^{4-} > A^{3-} > A^{2-} > A^-$. Комплексообразование в системе $Me^{n+} - A^{m-}$ приводит к образованию соединений с меньшим и даже противоположным зарядом. Например, в системе $Be^{2+} - F^-$ образуется ряд: Be^{2+} , BeF^+ , BeF_2^0 , BeF_3^- , BeF_4^{2-} . Поэтому способность бериллия к сорбции и катионному обмену уменьшается в ряду: $Be^{2+} > BeF^+ > BeF_2^0$.

Таким образом, комплексообразование уменьшает концентрацию катионов, способных к обмену, хотя общая суммарная концентрация элемента в растворе не изменяется.

Чем прочнее комплексные соединения какого-либо элемента комп-

лексообразователя с природными аддендами, тем менее его способность к катионному обмену, тем сильнее происходит его десорбция в присутствии этих аддендов (при этом степень десорбции прямо пропорциональна концентрации аддендов) и тем меньше коэффициент распределения в системе "твердая фаза – раствор".

Но тот же процесс комплексообразования будет способствовать возрастанию сорбции компонента на анионообменниках. Для того же бериллия будет образован ряд: $\text{BeF}_4^{2-} > \text{BeF}_3^- > \text{BeF}_2^0$. Следовательно, при анионном обмене эффективная концентрация компонента прямо пропорциональна концентрации адденда. При этом чем прочнее комплексное соединение, образуемое элементом, тем больше его способность к анионному обмену, тем сильнее происходит его сорбция на анионообменниках и тем больше коэффициент распределения в системе "твердая фаза – раствор".

При интерпретации и прогнозировании сорбционных и ионообменных процессов целесообразно использовать эмпирическое правило Панета – Фаянса, заимствованное из физической химии и радиохимии: компонент сорбционно соосаждается с осадками, если он образует малорастворимое соединение с противоположно заряженным ионом осадка. При этом чем менее растворимо это соединение, тем более интенсивно соосаждается элемент. Исходя из этого правила, цинк и свинец должны сорбционно осаждаться с CaCO_3 , так как они образуют малорастворимые соединения с CO_3^{2-} , но с этим же соединением должны сорбционно осаждаться вольфрам и молибден, так как ионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} образуют малорастворимые соединения с кальцием. Но, исходя из этого же правила, анионы WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} должны также сорбционно соосаждаться и с гидроокислами железа и марганца, поскольку ПР вольфраматов, молибдатов и арсенатов железа и марганца минимальны.

В реальных условиях формирования химического состава подземных вод процессы сорбции и ионного обмена приводят к разделениям химических элементов, а также способствуют протеканию разнообразных процессов их соосаждения. Природными катионообменниками являются минералы глин, глаукониты, цеолиты, гидроксиды многовалентных элементов, различные соли (карбонаты и сульфаты кальция и др.). Анионообменниками могут быть также минералы глин, апатит и другие фосфаты. Сильными ионообменниками являются некоторые органические вещества, например гуминовые кислоты. Обменная емкость и удельная поверхность природных сорбентов изменяются в очень широких пределах – от первых единиц до 1000 мг-экв/100 г и более. Но значительная разность между обменными емкостями минералов характерна главным образом для поверхностных частей земной коры; особенно для зоны гипергенеза, в которой происходит образование разных ионообменников. При литификации обменная емкость минералов и пород уменьшается. Для обычных литифицированных пород обменная емкость обычно колеблется от 3 до 30 мг-экв/100 г. Поэтому с максимальной интенсивностью сорбционные и ионообменные процессы протекают в зоне гипергенеза, характеризующейся постоянно возникающими новообразованиями – ио-

нообменниками, и малой минерализацией подземных вод, концентрации ионов в которых сопоставимы с обменной емкостью пород.

В настоящее время известно, что скорость сорбционных и ионообменных процессов велика и это определяет быструю релаксацию сорбционных систем "вода — порода" к равновесным состояниям. В связи с этим в верхней части земной коры, где распространены маломинерализованные подземные воды, выделяют верхнюю и нижнюю зоны, различающиеся по интенсивности сорбционных и ионообменных процессов.

Верхняя зона включает кору выветривания, где происходит постоянное обновление и образование новых сорбентов с высокими сорбционными емкостями (различные глины, гидроксиды железа и марганца, карбонаты у кальция и пр.). Сорбционные системы этой зоны формируются в условиях изменяющихся градиентов химического потенциала в системе "вода — порода", вызываемых вариациями химического состава подземных вод и скоростей их движения. Эти системы являются неравновесными, неупорядоченными, с постоянно обновляющимися возможностями для сорбции и ионного обмена. В этой зоне геохимическое влияние сорбционных процессов на формирование химического состава подземных вод (особенно его микрокомпонентной части) является значительным.

Нижняя зона включает водоносные горизонты и комплексы, содержащие напорные воды. Гидрогеохимические сорбционные системы "вода — порода" этой зоны находятся в условиях относительно постоянных градиентов химического потенциала, они обычно являются равновесными, для них характерно отсутствие источников возобновляемых сорбентов, старение колоидов, заполнение сорбционной емкости поглощающего комплекса. Ионообменные процессы в этой зоне приобретают геохимическое значение только в тех случаях, когда в системе "вода — порода" возникают новые градиенты химического потенциала, вызываемые изменениями химического состава подземных вод и их скоростей фильтрации. Такая ситуация, например, возникает при внедрении подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава в водоносные горизонты краевых прогибов и межгорных впадин, сложенные мелкодисперсными породами морского происхождения, в поглощающем комплексе которого преобладает натрий. В этом случае осуществляются реакции катионного обмена $2\text{Na}^+_{\text{порода}} + \text{Ca}^{2+}_{\text{вода}} = 2\text{Na}^+_{\text{вода}} + \text{Ca}^{2+}_{\text{порода}}$. В итоге формируются подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава. Аналогичная геохимическая ситуация может возникать при промывке солончаковых почв, в поглощающем комплексе которых преобладает натрий, водами $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава.

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ*

Среди комплексов биохимических процессов, протекающих в подземных водах, важнейшее значение имеют процессы сульфатредукции, нитрификации, нитратредукции и денитрификации. Энергия связи серы

*Раздел написан И.А. Борзенковым.

и кислорода в SO_4^{2-} чрезвычайно велика. Поэтому химическое восстановление сульфат-иона (его абиогенная редукция) при невысоких ($< 100^\circ\text{C}$) температурах и давлениях, обычно свойственных подземным водам, неизвестна. Такое восстановление происходит только с помощью сульфатредуцирующих бактерий, отбирающих кислород у сульфатов и использующих при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органическое вещество. В связи с этим различают процессы автотрофной и гетеротрофной сульфатредукции. В первом случае сульфат восстанавливается за счет окисления водорода $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 = \text{HS}^- + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, при этом наблюдается увеличение рН среды. При гетеротрофной сульфатредукции происходит окисление органических веществ. Схематично этот процесс можно представить следующим образом: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C}_{\text{орг}} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}^{2-}$. Образующиеся в ходе этого процесса CO_2 и S^{2-} в результате последующих процессов (гидролиз и пр.) могут давать все формы карбонатных и сульфидных систем в соотношениях, определяемых концентрационными термодинамическими константами и рН среды. Донорами электронов при гетеротрофной сульфатредукции являются такие органические вещества, как лактат, ацетат, формиат, глюкоза, этанол и др. Возможность использования сульфатредуцирующей микрофлоры широко распространенных в подземных водах фульво- и гуминовых кислот пока не совсем ясна. Не исключено, что при деструкции этих соединений другими микроорганизмами продукты их разложения могут быть использованы в процессе сульфатредукции. В подземных водах сульфатредуцирующие микроорганизмы действуют в диапазоне рН 4,15–9,92 и Eh 0,12–(-0,45) В. Наибольшей численностью и активностью сульфатредуцирующей микрофлоры характеризуются сульфидные воды, особенно воды нефтяных и серных месторождений. При этом количество сульфатредуцирующих бактерий в 1 л воды может достигать 10^6 – 10^9 кл. Исследования, проведенные на территории Ферганского и Восточно-Предкавказского артезианских бассейнов, показали, что численность этих микроорганизмов в пресных водах может достигать $n \cdot 10^5$ кл/л даже в присутствии кислорода. И хотя непосредственно процесса бактериальной сульфатредукции в таких водах обнаружено не было, учитывать его возможное развитие в коммуникационных системах при эксплуатации подобных вод, по-видимому, необходимо. Развитие процесса бактериального восстановления сульфата было обнаружено прямым методом (с помощью $^{35}\text{Na}_2\text{SO}_4$) в пресных водах, используемых для водоснабжения в поселках Ачикулак, Новкус-Артезиан, Иргаклы (Ставропольский край). Численность сульфатредуцирующей микрофлоры в этих водах достигает 10^8 кл/л (Ачикулак, скв. 142) при средней $n \cdot 10^7$ кл/л, а скорость восстановления сульфата 18 мкг SO_4 /л·сут. В результате этого процесса в данных подземных водах обнаруживается до 3 мг/л сероводорода.

При гетеротрофной сульфатредукции сульфатредуцирующие бактерии используют не только органическое вещество подземных вод, но и органическое вещество водовмещающих осадочных пород. Поэтому воды с максимальной концентрацией сероводорода всегда формируются в оса-

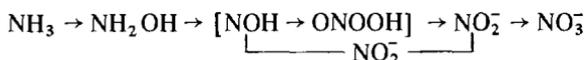
дочных породах. Максимальные содержания сероводорода, известные в настоящее время в подземных водах, достигают 3500 мг/л.

Геохимический эффект гетеро- и автотрофной сульфатредукций различен. При автотрофной сульфатредукции рН среды повышается ($S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$), что ведет к увеличению концентраций CO_3^{2-} и выпадению карбоната кальция. При гетеротрофной сульфатредукции происходит уменьшение рН среды (образуется один анион S^{2-} и две с молекулы CO_2), вследствие чего увеличивается агрессивность подземных вод по отношению к соединениям кальция. Поэтому в зонах доминирующего развития гетеротрофной сульфатредукции должно происходить растворение карбоната и сульфата кальция пород.

В реальных природных условиях сульфатредукция может быть сопряжена с одновременной деятельностью водородобразующих микроорганизмов (это особенно характерно для очагов загрязнений подземных вод органическими веществами), при этом оценить соотношение процессов гетеро- и автотрофной сульфатредукций трудно и соответственно нелегко предвидеть их суммарный геохимический эффект. Осложнения связаны также с тем, что процессы сульфатредукции, как правило, сопряжены с процессами метанообразования, в процессе которого метанообразующие организмы удаляют из среды кислый продукт сульфатредукции — CO_2 ($CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$).

Нитрификация заключается в бактериальном окислении аммония до нитрата. Различают гетеро- и автотрофную нитрификации. Первая осуществляется такими организмами, как *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*, *Pseudomonas* и др. Ее роль может быть геохимически значимой только при высоком содержании в подземных водах органических веществ. Более распространенной является автотрофная нитрификация. Она сопровождается получением клетками энергии, используемой для ассимиляции углекислоты.

Окисление аммония до нитрата многостадийно и в общем виде может быть представлено следующей схемой:



(в скобках приведены предполагаемые продукты нитрификации).

В первую фазу нитрификации происходит окисление аммония до нитрита $NH_4^+ + 3/2O_2 = NO_2^- + 2H^+ + H_2O$ микроорганизмами родов *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*. Во вторую фазу — окисление нитрита до нитрата $2NO_2^- + O_2 = 2NO_3^-$ микроорганизмами родов *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*. Эти микроорганизмы развиваются только в узком диапазоне околонейтральных рН (что объясняется их высокой чувствительностью к аммиаку и азотистой кислоте) при высоких концентрациях кислорода в среде. Кинетика процессов нитрификации в природных экосистемах пока мало изучена, но исследования С.И. Кузнецова показали, что скорость нитрификации в пресных водоемах может достигать $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$ мгN/л.сут.

В природе существуют различные пути восстановления нитратов. Более распространенным является процесс нитратредукции, при котором

осуществляется восстановление нитратов до нитритов и аммония. Известно не менее 45 родов микроорганизмов, которые способны восстанавливать нитрат до нитрита или до аммония. Значительно меньшая группа микроорганизмов (порядка 17 родов) способна осуществлять денитрификацию, т. е. восстанавливать нитрат до газообразных N_2 и N_2O . Денитрификация в настоящее время рассматривается как ступенчатый процесс с четырьмя ферментными комплексами: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$. Часто этот процесс суммируют схемой $4NO_3^- + 5C \rightarrow 2CO_3^{2-} + 3CO_2 + 2N_2$.

Молекулярные формы азота могут формироваться также в результате взаимодействия нитратов с различными восстановителями: $5FeS_2 + 14NO_3^- + 4H^+ = 7N_2 + 10SO_4^{2-} + 5Fe^{2+} + 2H_2O$ и др. Процесс денитрификации – анаэробный. Уже ничтожные ($< 0,2$ мг/л) концентрации кислорода подавляют его. Однако многие денитрификаторы являются аэробными микроорганизмами и поэтому денитрификация может происходить при менее восстановительных условиях по сравнению с микробиологическими процессами сульфатредукции и метанообразования. Природные водные среды, в которых обнаруживаются денитрифицирующие микроорганизмы, характеризуются значениями Eh от -205 до $+665$ мВ при диапазоне pH $6,2-10,2$. От pH среды зависят соотношения между конечными продуктами процесса, поскольку при $6 < pH < 7$ образуется сравнительно небольшое количество N_2O , тогда как при $pH < 5$ его содержание резко возрастает. В природных системах скорость процесса денитрификации определялась в основном в водах и осадках пресноводных, морских и океанических бассейнах. Так, для вод оз. Мендота (Сев. Америка) скорость восстановления NO_3^- за счет денитрификации варьировала от 8 до 26 мкг N/л-сут. Для вод пяти озер Дании – от 0,06 до 15,35 мкг N/л, при средних 0,77–6,02 мкг N/л-сут. Косвенное определение скорости процесса денитрификации в подземных напорных водах западной части пустыни Калахари (ЮАР), по И. Фогелю и др., дало величину порядка 0,02 мкг NO_3^- /л-сут. Следует, однако, отметить, что для области питания исследованного водоносного горизонта характерно практически полное отсутствие наземной растительности и плодородного почвенного слоя, что существенно снижает поступление в водоносный пласт органического вещества, необходимого для активного развития денитрификации.

В заключение отметим несколько важных для познания геохимии подземных вод обстоятельств.

1. Деятельность микроорганизмов способствует окислению сульфидов и других соединений. Так, тионовые и другие бактерии окисляют сульфиды с образованием сульфатов. Следует подчеркнуть, что стерильное окисление пирита может дать максимальное значение Eh раствора, равное приблизительно 650 мВ. Более высокие значения могут быть получены только в присутствии железистых бактерий, которые, по данным Л. Баас Бекинга, И.Р. Каллана и Д. Мура, могут повысить значение Eh до $+860$ мВ. Экспериментальные исследования Л.К. Яхонтовой, А.П. Грудева показали также, что в ходе химического окисления 1 г пирита за две недели в контейнере накопилось 0,3 г/л Fe^{2+} при полном отсут-

ствии оксидного железа, в то время как при бактериальном окислении в тех же условиях в контейнере было около 4 г/л Fe^{3+} .

2. Деятельность микроорганизмов интенсифицирует процессы окисления ряда элементов с переменной валентностью. Так, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и Mn^{2+} до Mn^{3+} интенсифицируется в присутствии особых железомарганцевых бактерий (например, бактерии типа *Siderocapsa*, *Siderotomas* и др.). Такие бактерии наиболее активно способствуют окислению железа в бескислородных и бессульфидных водах с низкими положительными значениями Eh и околонеutralной реакцией среды.

3. На формирование химического состава подземных вод биохимические процессы влияют не только напрямую, но и косвенным образом. В частности, большое значение имеет деятельность организмов по подготовке (трансформации) органических веществ для их последующих взаимодействий с химическими элементами подземных вод. Так, деятельность многих микроорганизмов ведет к формированию кислородсодержащих органических соединений, являющихся активными комплексобразователями по отношению ко многим 18-электронным элементам (Fe, Zn, Cu и др.).

ПРОЦЕССЫ ВСЛЕДСТВИЕ ОСАЖДЕНИЯ НОРМИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Понятие о геохимических барьерах было сформулировано А.И. Перельманом. *Геохимический барьер* — это зона, в которой на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов, что вызывает осаждение этих элементов в твердую фазу.

В сущности, водная миграция большинства химических элементов сводится к прохождению ими через серию гомогенных и гетерогенных барьеров. В этом отношении следует подчеркнуть два важных положения.

1. Геохимические барьеры возникают не только на границе разных фаз (например, твердой и жидкой), но и в гомогенной среде при изменении: а) Eh — pH-условий подземных вод и смещениях в них карбонатных, сульфидных и прочих равновесий; б) концентраций отдельных компонентов химического состава. В зависимости от геохимических особенностей конкретных геохимических барьеров изменяются концентрации определенных групп химических элементов и, что очень важно, происходит самоочищение подземных вод от этих элементов.

2. Зоны и участки геохимических барьеров могут возникать не только в естественных (или нарушенных) условиях формирования химического состава подземных вод, но и в результате инженерно-технологических мероприятий при эксплуатации месторождений подземных вод, что позволяет управлять их качеством. Такое управление качеством уже применяется при эксплуатационном водоотборе: используемый для обезжелезивания подземных вод в пласте так называемый метод "Ви-

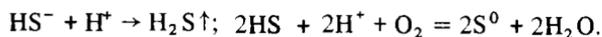
редокс" в сущности представляет собой создание окислительного барьера на пути миграции железосодержащих подземных вод. Такое управление качеством подземных вод в настоящее время может применяться гораздо шире, поскольку современный уровень геохимии подземных вод позволяет не только намечать определенные инженерно-технологические мероприятия для очищения их от определенных нормируемых компонентов, но и рассчитывать те геохимические условия, которые необходимо создать для осуществления этих мероприятий. Это определяет высокую актуальность и прогрессивность познания процессов, происходящих на геохимических барьерах.

А.И. Перельман на примере изучения гипергенных эпигенетических процессов рассмотрел эффект действия многих геохимических барьеров — кислородного, восстановительного, сероводородного, сульфатного, карбонатного, щелочного, кислого, сорбционного. При формировании химического состава подземных вод хозяйственно-питьевого назначения действуют аналогичные барьеры, но их действие имеет свои особенности, определяемые свойствами зональности этих вод и диапазоном изменения их геохимических условий. На основании геохимического анализа значимости различных процессов осаждения элементов из подземных вод хозяйственно-питьевого назначения при их формировании в верхних зонах земной коры можно выделить следующие типы геохимических барьеров, приводящих к самоочищению этих подземных вод от нормируемых в ГОСТ 2874–82 и работе [23] элементов: окислительный (кислородный), восстановительный, щелочной (гидролитический и карбонатный), сульфатный, сульфидный, кислый, сорбционный гидроксидный и сорбционный глинистый.

Окислительный (кислородный) барьер. Сущность действия этого барьера заключается в окислительных преобразованиях более растворимых восстановленных соединений какого-либо элемента в менее растворимые окисленные. Этот барьер действует при смешении бескислородных и бессульфидных вод ($Eh\ 100\text{--}250\text{ мВ}$) или сульфидных вод ($Eh < 100\text{ мВ}$) с кислородсодержащими подземными и поверхностными водами. Такие ситуации характерны, например, для береговых фильтрационных водозаборов, использующих в качестве привлекаемых ресурсов поверхностные и аллювиальные воды. Действие окислительного барьера проявляется также при подъеме названных типов подземных вод с низкими значениями Eh в зону аэрации и при их выходе на поверхность. Окислительный барьер имеет наибольшее значение для выведения в твердую фазу соединений Fe , Mn , S .

Основными формами железа и марганца в бескислородных и бессульфидных водах являются Fe^{2+} , Mn^{2+} . В результате окисления Fe^{2+} (в околонейтральных водах при $Eh > 200\text{ мВ}$) и Mn^{2+} (при $Eh > 400\text{ мВ}$) по схемам $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$; $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{4+} + e^-$ и последующего гидролиза $Fe^{3+} + n(OH^-) = Fe(OH)_n^{3-n}$; $Fe(OH)_n^{3-n} \rightarrow Fe(OH)_3^0 \rightarrow Fe(OH)_3(Tв) \rightarrow HFeO_2 \cdot n H_2O$; $Mn^{4+} + n(OH^-) = Mn(OH)_n^{4-n}$; $Mn(OH)_n^{4-n} \rightarrow Mn(OH)_4 \rightarrow MnO_2 \cdot nH_2O$ образуются твердые фазы гидроксидов железа и марганца.

При выходе сульфидных вод на поверхность или при их смешении с кислородсодержащими водами на окислительном барьере часто (как промежуточная фаза) образуются черные осадки, содержащие сульфиды железа. Это парадоксальное, на первый взгляд, явление вполне объяснимо [5]. Основная форма миграции железа в сульфидных (сероводородсодержащих) подземных водах $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$. Диффузия H_2S в воздух и окисление H_2S и HS^- в растворе приводят к снижению концентраций HS^- в воде, т. е. к распаду комплексов $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$. При этом первоначально возрастает рН воды, так как оба процесса идут с поглощением ионов водорода:



Увеличение рН приводит к возрастанию относительного содержания S^{2-} и все вместе — к значительному превышению произведений растворимости FeS и FeS_2 ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS}$; $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} + \text{S}^0 = \text{FeS}_2$). В дальнейшем происходит обычное последовательное окисление сульфидов и Fe^{2+} с образованием в итоге бурого гидроксида железа.

Основные формы серы в околонейтральных сульфидных водах H_2S и HS^- . При появлении кислорода происходит окисление этих форм до $\text{S}_{\text{ТВ}}$ ($\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$; $4\text{HS}^- + \text{O}_2 = 4\text{S}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}$). Этот процесс, происходящий при участии тионовых и бесцветных серобактерий, определяет возникновение коллоидных форм серы в подземных водах, ибо растворимость элементарной серы ничтожна.

Восстановительный барьер. Действие этого барьера ведет к преобразованию более растворимых окисленных форм элементов с переменной валентностью в менее растворимые — восстановленные. Восстановительный барьер вызывают процессы сульфатредукции, перетекания в зоны кислородсодержащих вод значительных масс сульфидных вод, появление в подземных водах значительных масс неокисленных органических веществ, простаивания воды в обсаженных стальными трубами скважинах.

На восстановительном барьере происходит осаждение Se, Te, Сг. Миграция селена и теллура в кислородсодержащих околонейтральных подземных водах происходит в виде анионов гидроселенита HSeO_3^- и гидротеллурита HTeO_3^- . При снижении Eh подземных вод до значений менее 200 мВ происходит образование $\text{Se}_{\text{ТВ}}$ и $\text{Te}_{\text{ТВ}}$.

Следует подчеркнуть, что для самоочищения подземных вод от селена и теллура этот процесс восстановления гидроселенита и гидротеллурита до самородного состояния имеет весьма ограниченное значение. Причина заключается в том, что в восстановительных средах даже при низких отрицательных значениях Eh осаждение селена и теллура не является полным. Наши экспериментальные исследования показали, что из 100 мкг/л селена на восстановительном сульфидном барьере осаждается 70–80 мкг/л селена, а остальные 20–30 мкг/л остаются в растворе (ПДК селена в питьевых водах составляет 1 мкг/л). Это означает, что восстановительный процесс самоочищения от селена может иметь значение только как первая стадия очищения подземных вод в случае загрязнения их стоками с очень высокими концентрациями селена.

Таблица 8

Расчетные содержания элементов-гидролизатов (комплексообразователей) в маломинерализованных подземных водах при условии их равновесия с гидроксидами

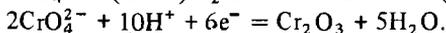
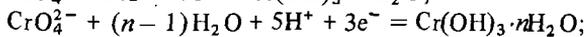
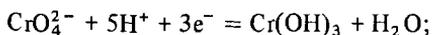
Гидроксид	ПР	$a_{Me^{n+}}$, моль/л	Фактор, учитывающий закомплексованность элемента $100/P_M$	Суммарная концентрация элемента	
				моль/л	мг/л
Be(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-22}$ $1 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-4}$	2 2	$6,4 \cdot 10^{-8}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$ 1,8
Cd(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-15}$	0,43	1,6	0,69	78000
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	17	$3,74 \cdot 10^{-5}$	2,4
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,119	6600
Hg(OH) ₂	$3,5 \cdot 10^{-26}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	17	$5,95 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Mn(OH) ₂	$7,0 \cdot 10^{-16}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,091	5000
Ni(OH) ₂	$3,9 \cdot 10^{-18}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1,3	$5,07 \cdot 10^{-4}$	30
Co(OH) ₂	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,0338	2000
Pb(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	2	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,58
Zn(OH) ₂	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1,4	$4,9 \cdot 10^{-3}$	320
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$3,8 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^9$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
Al(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-31}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-6}$	0,16

Примечания. 1. Таблица составлена по расчетам Г.А. Соломина, выполненным для 25 °С, рН 7, М ~ 1 г/л, коэффициента активности $a_{Me^{2+}} = 0,5$.

2. Значения ПР для гидроксидов Cu, Mn, Fe и Al заимствованы из Справочника химика, остальных элементов – вычислены по данным, приведенным в работе [20].

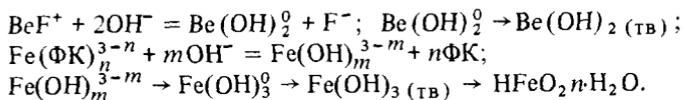
3. P_M – процентное содержание свободных ионов металла.

Хром в околонейтральных кислородсодержащих подземных водах находится в виде анионов $HCrO_4^-$ и CrO_4^{2-} . Это формы Cr(VI), образующие хорошо растворимые соединения с основными катионами подземных вод. При снижении Eh подземных вод до значений менее 350–450 мВ происходит образование малорастворимого соединения $Cr(OH)_3$ (ПР $6,7 \cdot 10^{-31}$) и Cr_2O_3 .



Щелочной гидролитический барьер. Действию щелочного барьера, возникающего при увеличении рН среды, подвержены многие элементы-комплексобразователи, являющиеся одновременно элементами-гидролизатами (Fe, Mn, Hg, Be, Cu, Cr(III) и др.). Причина в том, что ПР многих гидроксидных соединений этих элементов минимальны (табл. 8). Миграция большинства перечисленных в табл. 8 элементов в подземных водах осуществляется в виде разнообразных комплексных соединений с OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , ФК, ГК и т. д.

Комплексообразование защищает элементы от процессов гидролиза, но не полностью. Особенно подвержены процессам гидролитического осаждения Be, Hg, Cr(III), Fe(III), Mn(III, IV), имеющие относительно слабую устойчивость комплексных соединений со многими из названных аддендов и минимальные значения произведения растворимости гидроксидов. Типичные схемы гидролитического осаждения элементов:



В табл. 8 приведены те концентрации элементов в подземных водах, которые могут быть в равновесии с твердой гидроксидной фазой в мало-минерализованных водах при рН 7. Процессы гидролиза понижают концентрации элементов в подземных водах до уровня ПДК только для отдельных элементов — Hg, Fe(III). Для большинства же элементов их остаточные (после осаждения гидроксидов) концентрации превышают ПДК. Таким образом, вопреки существующим представлениям, процессы гидролитического осаждения элементов при увеличении рН подземных вод не способны улучшить качество подземных вод до кондиционного состояния. Они пригодны только для первых стадий очистки сильно загрязненных подземных вод с очень высокими концентрациями нормируемых элементов. К этому следует добавить, что щелочной гидролитический барьер бессилён перед анионогенными элементами-комплексообразователями (титан, ниобий и др.), которые, несмотря на очень низкие ($< 10^{-40}$) ПР гидроксидов, характеризуются высокой устойчивостью комплексных соединений с аддендами щелочных вод (CO_3^{2-} , F и др.) и к тому же в реальных условиях подземных вод проявляют свойство амфотерности.

Щелочной карбонатный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых карбонатов нормируемых катионогенных элементов и элементов-комплексообразователей (табл. 9). Гидрогеологически щелочной карбонатный барьер пространственно связан с щелочным гидролитическим барьером, поскольку увеличение концентраций в подземных водах анионов CO_3^{2-} и OH^- взаимосвязано. Наиболее подвержены щелочному карбонатному барьеру двухвалентные катионогенные элементы и слабые элементы-комплексообразователи (Fe, Mn, Co). Простые катионные формы этих элементов прямым образом реагируют с CO_3^{2-} и образуют малорастворимые соединения типа MeCO_3 . Поведение на этом барьере активных элементов-комплексообразователей (Cu, Pb и др.) более сложное. Комплексообразование этих элементов имеет следующие следствия.

1. Защита (предохранение) элементов от осаждения в виде образования карбонатов. Подобная ситуация характерна для условий миграции Cu(II) в подземных щелочных водах с высокими концентрациями фульвокислот, с которыми она образует устойчивые комплексные соединения ($pK_{\text{СифК}} > 10$).

Таблица 9

Расчетные содержания элементов в маломинерализованных водах при условии их равновесия с карбонатами и гидрокарбонатами

Карбонат	ПР	$\frac{[Me^{2+}]}{[CO_3^{2-}]y^2} =$ моль/л	Фактор за- комплек- сованности элемента $100/P_M$	Суммарные концентрации элемента с учетом заком- плексованности	
				моль/л	мг/л
$BaCO_3$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$ $1,11 \cdot 10^{-3}$ $1,11 \cdot 10^{-4}$	1,1 1,25 1,4	$1,22 \cdot 10^{-2}$ $1,39 \cdot 10^{-3}$ $1,55 \cdot 10^{-4}$	1700 190 21
$CdCO_3$	$1 \cdot 10^{-12}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$ $2,41 \cdot 10^{-7}$ $2,41 \cdot 10^{-8}$	1,4 2,2 6,3	$3,37 \cdot 10^{-6}$ $5,30 \cdot 10^{-7}$ $1,52 \cdot 10^{-7}$	0,38 0,060 0,017
$CoCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$ $3,37 \cdot 10^{-5}$ $3,37 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,6 3,3	$3,71 \cdot 10^{-4}$ $5,39 \cdot 10^{-5}$ $1,11 \cdot 10^{-5}$	22 3,2 0,65
$CuCO_3$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$5,78 \cdot 10^{-4}$ $5,78 \cdot 10^{-5}$ $5,78 \cdot 10^{-6}$	6 50 200	$3,47 \cdot 10^{-3}$ $2,89 \cdot 10^{-3}$ $1,16 \cdot 10^{-3}$	220 180 74
$FeCO_3$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$6,99 \cdot 10^{-5}$ $6,99 \cdot 10^{-6}$ $6,99 \cdot 10^{-7}$	1,3 2,2 8	$9,09 \cdot 10^{-5}$ $1,54 \cdot 10^{-5}$ $5,59 \cdot 10^{-6}$	5,1 0,86 0,31
$MnCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$ $1,16 \cdot 10^{-5}$ $1,16 \cdot 10^{-6}$	1,1 1,6 4	$1,28 \cdot 10^{-4}$ $1,86 \cdot 10^{-5}$ $4,64 \cdot 10^{-6}$	7,0 1,0 0,25
$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$ $3,37 \cdot 10^{-2}$ $3,37 \cdot 10^{-3}$	1,1 1,6 3	$3,71 \cdot 10^{-1}$ $5,39 \cdot 10^{-2}$ $1,01 \cdot 10^{-2}$	22000 3200 590
$PbCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$8,43 \cdot 10^{-8}$ $8,43 \cdot 10^{-9}$ $8,43 \cdot 10^{-10}$	1,6 3 10	$1,35 \cdot 10^{-7}$ $2,53 \cdot 10^{-8}$ $8,43 \cdot 10^{-9}$	0,028 0,005 0,002
$SrCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$ $3,85 \cdot 10^{-4}$ $3,85 \cdot 10^{-5}$	1,1 1,25 1,4	$4,24 \cdot 10^{-3}$ $4,81 \cdot 10^{-4}$ $5,33 \cdot 10^{-5}$	372 42 4,7
$ZnCO_3$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$ $1,20 \cdot 10^{-5}$ $1,20 \cdot 10^{-6}$	1,3 1,9 5	$1,56 \cdot 10^{-4}$ $2,28 \cdot 10^{-5}$ $6,0 \cdot 10^{-6}$	10 1,5 0,39

Карбонат	ПР	$\frac{[Me^{2+}]}{[CO_3^{2-}]y^2} =$ моль/л	Фактор за- комплек- сованности элемента 100/РМ	Суммарные концентрации элемента с учетом заком- плексованности	
				моль/л	мг/л
Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ (малахит)	6,7·10 ⁻³⁴	1,33·10 ⁻⁶	6	7,98·10 ⁻⁶	0,51
		4,21·10 ⁻⁸	50	2,11·10 ⁻⁶	0,13
		1,33·10 ⁻⁹	200	2,66·10 ⁻⁷	0,017
Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ (азурит)	1,2·10 ⁻⁴⁵	1,97·10 ⁻⁶	6	1,18·10 ⁻⁵	0,75
		9,14·10 ⁻⁸	50	4,57·10 ⁻⁶	0,29
		4,24·10 ⁻⁹	200	8,48·10 ⁻⁷	0,054
Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ (гидроцеру- ссит)	1,4·10 ⁻⁴⁷	4,47·10 ⁻⁷	1,6	7,15·10 ⁻⁷	0,15
		2,07·10 ⁻⁸	3	6,21·10 ⁻⁸	0,013
		9,62·10 ⁻¹⁰	10	9,62·10 ⁻⁹	0,003

Примечания. 1. Таблица составлена по расчетам Г.А. Соломина, выполненным для 25 °С, М ~ 1 г/л, $yCO_3^{2-} - yMe^{2+} - 0,5$.

2. Значения ПР для карбонатов Cu и Sr заимствованы из Справочника химика остальных элементов – вычислены по данным, приведенным в работе [20].

3. Первые значения для pH 6,63 CO₃ 0,1 мг/л; вторые – pH 7,63, CO₃ 1 мг/л; третьи – pH 8,63, CO₃ 10 мг/л.

2. Образование на щелочном барьере вследствие значительной устойчивости оксокомплексов смешанных оксокарбонатных соединений типа малахита Cu₂CO₃(OH)₂ (ПР 6,7·10⁻³⁴), азурита Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ (ПР 1,2·10⁻⁴⁵) и гидроцерусита Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ (ПР 1,4·10⁻⁴⁷). Следует подчеркнуть, что самоочищение подземных вод от нормируемых элементов вследствие образования на щелочном барьере карбонатов при реальных концентрациях CO₃²⁻ не может снизить концентрации многих из них до уровня ПДК (см. табл. 9). Исключением являются Mn, Pb, Sr, Cu, Zn при максимальных концентрациях CO₃²⁻.

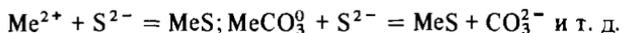
Сульфатный барьер. Это барьер весьма ограниченного действия, так как сульфаты подавляющего числа нормируемых элементов имеют высокую растворимость (см. выше). Исключение составляют BaSO₄ (ПР 1·10⁻¹⁰) и PbSO₄ (ПР 1·10⁻⁸). Но даже для уменьшения концентраций этих элементов до уровня ПДК необходимы очень высокие концентрации SO₄²⁻. С учетом комплексообразования эти концентрации по расчетам Г.А. Соломина равны для Ba 105 мг/л, для Pb 14800 мг/л. Это означает, что для удаления бария и свинца из подземных вод путем образования их сульфатов необходимо значительно превысить кондиционность подземных вод по сульфатам.

Сульфидный барьер. Действие этого барьера основано на образовании труднорастворимых сульфидов многих 18-элементных элементов-комплексобразователей и аниогенных элементов. Ниже приведены -lg ПР сульфидов для 25 °С (по литературным данным).

CdS	27,19	NiS	21,03
CoS	19,74	MnS	12,95
CuS	35,85	PbS	28,06
Cu ₂ S	47,64	ZnS	24,92
FeS	16,47	Ag ₂ S ₃	28--29
FeS ₂	26,27	Sb ₂ S ₃	58--59
HgS	52,7		

Условия действия этого барьера создаются в зонах сульфатредукции, а также в зонах смещения кислородсодержащих и бескислородных (Еh 100–250 мВ) вод с крупными массами сульфидных вод. Такая ситуация может создаваться, когда при эксплуатационном водоотборе происходят перетекания крупных масс сульфидных вод из соседних водоносных горизонтов (не обязательно нижележащих), ибо в разрезе окислительно-восстановительной зональности сульфидные воды могут быть приурочены к самым разнообразным водоносным горизонтам, в том числе и вышележащим (см. гл. 2).

На сульфидном барьере осаждаются многие халькофильные элементы-комплексобразователи (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Hg) и анионогенные элементы (Mo, As, Sb). Процессы осаждения элементов-комплексобразователей на сульфидном барьере могут происходить вне зависимости от их форм миграции в подземных водах. Причина заключается в том, что ПР их сульфидов несоизмеримо ниже устойчивости их комплексных соединений. Образование таких комплексных соединений может только замедлить процесс осаждения сульфидов (т. е. растянуть его во времени), но не в состоянии защитить элементы от осаждения. Образование сульфидов всех двухвалентных элементов-комплексобразователей при избытке сульфидной серы в околонеutralных средах идет по единым схемам:



Г.А. Соломин выполнил расчет тех минимальных концентраций сульфидной серы, которые необходимы для начала образования сульфидов из подземных вод различного химического состава при обычных для них концентрациях ($n \cdot 100$ мкг/л) элементов-комплексобразователей. Результаты расчета показали, что необходимые для начала сульфидобразования концентрации сульфидной серы для многих из элементов оказываются минимальными (рис. 12). Из этих расчетов также следует, что при близком порядке концентраций элементов в подземных водах должна существовать определенная закономерная последовательность осаждения сульфидов из подземных вод. Первым осаждается сульфид меди затем последовательно свинец, цинк, железо, марганец. Это означает, что восстановительный барьер может быть эффективным в отношении меди и гораздо менее эффективным в отношении марганца, для которого гораздо более значимым является окислительный барьер.

Поскольку концентрации S^{2-} в подземных водах зависят от состояний сульфидных равновесий, определяемых величиной рН, то соответственно и концентрации сульфидной серы, необходимые для начала осаждения сульфидов, определяются кислотно-щелочным состоянием среды.

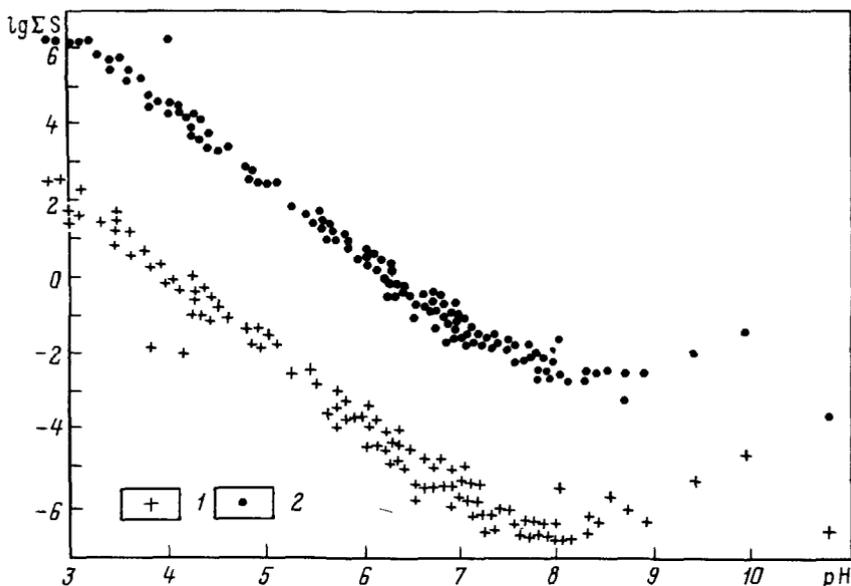
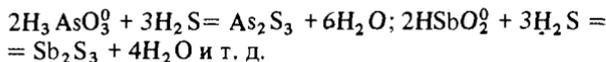


Рис. 12. График зависимости концентрации сульфидной серы, необходимой для начала осаждения сульфидов Fe (1) и Mn (2) из подземных вод, от pH (по расчету Г.А. Соломина, выполненному без учета комплексообразования с HS^- , для 25 °С, программа MIF-I)

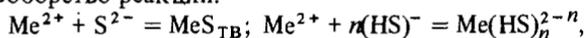
Чем выше pH, тем меньшие концентрации ΣS необходимы для начала образования сульфидов (см. рис. 12).

Иными путями идет образование сульфидов анионогенных элементов (Mo, As, Sb). Основными формами этих элементов в бессульфидных водах являются HMoO_4^- , MoO_4^{2-} , H_2AsO_3 , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} ; SbO_3^- , HSbO_2^0 , $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$. Образование сульфидов из этих форм происходит по следующим приближенным схемам:



Восстановительное очищение околонеутральных подземных вод от этих элементов происходит при еще меньших концентрациях ΣS , так как ПР Me_2S_3 минимальны.

Следует подчеркнуть, что осаждение элементов на сульфидном барьере в околонеутральных средах не всегда может быть полным, так как в сульфидных водах одновременно с образованием труднорастворимых сульфидов происходит образование хорошо растворимых гидросульфидных и сульфидных комплексных соединений этих же элементов. Элементы-комплексообразователи образуют соединения типа $\text{Me}(\text{HS})_n^{2-n}$, а анионогенные — типа MeS_3^{3-} . Поэтому в сульфидных водах всегда существует противоборство реакций:



что чрезвычайно осложняет познание процессов, происходящих на сульфидных барьерах и затрудняет их расчеты.

Сорбционный гидроксидный барьер. Свежеосажденные гидроксиды поливалентных элементов являются эффективными сорбентами, очищающими подземные воды от многих нормируемых элементов-комплексообразователей и анионогенных элементов. Среди них особо важное значение для нас имеют гидроксиды железа, марганца, алюминия. Функциональными первичными ионообменными группами гидроксидов являются H^+ и OH^- , которые в дальнейшем заменяются другими ионами, способными к обмену. При образовании гидроксидов их сорбционная емкость велика, по мере их старения она уменьшается. Сорбция ионов гидроксидными обычно является обратимой, но в ряде случаев она не является полностью обратимой вследствие процессов хемосорбции (например, образование $FeWO_4$ при осаждении WO_4^{2-} гидроксидом железа). Будучи амфотерными, эти гидроксиды в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных — катионы (например, $Al(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO(OH)_2^- + H^+$). В связи с этим в кислой среде гидроксиды поливалентных элементов наиболее активно соосаждают анионогенные элементы — вольфрам (HWO_4^- , WO_4^{2-}), мышьяк ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}), селен ($HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}), молибден ($HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}), бор ($H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}), ванадий ($H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-}), хром ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}), ниобий (NbO_3^-), сурьму (SbO_3^-) и др.

В щелочной среде более активно соосаждаются катионные формы элементов. Эта среда, в которой соосаждаются катионогенные элементы Ва, Sr, а также многие катионогенные комплексообразователи, миграции которых в маломинерализованных водах осуществляются в виде простых катионов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+}), а также низших оксокомплексных соединений ($MeOH^+$).

Сорбционный глинистый барьер. В обычных условиях зоны гипергенеза в присутствии маломинерализованных вод минералы глины имеют отрицательный заряд и являются типичными катионообменниками. Поэтому сорбционный глинистый барьер наиболее активен в отношении катионогенных элементов (Li, Sr, Ва), а также катионогенных элементов-комплексообразователей. К их числу принадлежат: бериллий (Be^{2+} , $BeOH^+$, BeF^+), цинк (Zn^{2+} , $ZnOH^+$), медь (Cu^{2+} , $CuOH^+$), свинец (Pb^{2+} , $PbOH^+$), кадмий (Cd^{2+} , $CdOH^+$) и т. д.

По обменной емкости и отношению к катионам минералы глины образуют следующий ряд:

Минерал	Монтмориллонит	Гидрослюда	Каолинит
Обменная емкость, мг-экв/100 г	100–150	10–150	3–15
Удельная поверхность, м ² /г	600–800	n·100	40–50

Значительная обменная емкость минералов группы монтмориллонита (помимо монтмориллонита в нее входят бентонит, нонтронит, бейделлит, соконит, сапонит) обусловлена следующим. Монтмориллонит обладает трехслойной решеткой (2:1). Поперечная электростатическая связь между пакетами монтмориллонита ослаблена, вследствие чего его решетка

Таблица 10

Способность нормируемых элементов подземных вод к осаждению на различных геохимических барьерах

Геохимический барьер (осаждающиеся элементы)	Неорганические формы миграции элементов, способствующие их осаждению на данном геохимическом этапе	Формы осаждения
Окислительный (Fe, Mn, Se, Te)	Fe^{2+} , $Fe(HS)_n^{2-n}$; Mn^{2+} , $Mn(HS)_n^{2-n}$; HS^- , HTe^-	$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO_2 \cdot nH_2O$; $Mn(OH)_4 \rightarrow MnOOH$; $Se_{ТВ}$, $Te_{ТВ}$
Восстановительный (Se, Te, Cr, Hg)	HS^- , SeO_3^{2-} , $HTeO_3^-$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , $Hg(OH)_n^{2-n}$, $HgCl_n^{2-n}$, $HgBr_n^{2-n}$, HgI_n^{2-n} .	$Se_{ТВ}$, $Te_{ТВ}$; $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$, Cr_2O_3 ; $Hg_{ж}$
Щелочной, гидротитический (Fe, Mn, Be, Cr, Ti, Hg, Nb)	Fe^{3+} , $Fe(OH)_n^{3-n}$; Mn^{2+} , $3+$; Be^{2+} , $BeOH^+$, BeF^+ , $BeCl$, OH^- ; $Cr(OH)_n^{3-n}$, $TiO(OH)_n^{2-n}$, $TiOCl$, OH_n^{2-n} ; Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , $Hg(OH)_n^{2-n}$; $HgCl_n^{2-n}$; $Nb(OH)_n^{5-n}$.	$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO_2 \cdot nH_2O$; $Mn(OH)_4 \rightarrow$ $\rightarrow MnOOH$; $Be(OH)_2$; $Cr(OH)_3$; $TiO_2 \cdot nH_2O$ (?); $HgO \cdot nH_2O$ (?); $Nb(OH)_5$;
Щелочной карбонатный (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Sr, Ba)	Fe^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; $ZnOH^+$; Cu^{2+} , $CuOH^+$; Pb^{2+} , $PbOH^+$; Cd^{2+} , $CdOH^+$; Ni^{2+} , $NiOH^+$; Co^{2+} , $CoOH^+$; Sr^{2+} , $SrCO_3^0$	$FeCO_3$; $MnCO_3$; $ZnCO_3$; $Cu_2[CO_3(OH)_2]$; $Cu_3[CO_3(OH)_2]$; $PbCO_3$; $SrCO_3$; $BaCO_3$; соосаждение с другими кар- бонатами, $CaCO_3$ и др.
Сульфатный (Ba)	Ba^{2+} , $BaSO_4^0$	$BaSO_4$
Сульфидный (Fe, Cd, Cu, Pb, Zn, Mo, As, Sb)	Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} а также $Me(OH)_n^{2-n}$, $MeSO_4^0$, $MeHS^+$ (для всех элементов, кроме Cu^+); $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-} ; $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$; AsO_3^{3-} ; SbO_3^- , $HSbO_2^-$, $Sb(OH)_3^0$.	FeS_2 , FeS , $FeS \cdot nH_2O$; CdS , Cu_2S , Cu PbS , ZnS , MoS_2 , As_2O_3 , Sb_2S_3 ;

<p>Сорбционный гидроксидный: а) с максимумом осаждения в кислой среде (В, V, W, Mo, As, Se, Sb, Cr, Nb, P, F);</p>	$H_2BO_3^-$, HBO_3^- , VO_3^{3-} , $H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} , HWO_4^- , WO_4^{2-} , $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-} ; $H_2AsO_4^-$, $HA_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-} ; $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} ; SbO_3^- ; $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ; NbO_3^- ; $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ; F	<p>Соосаждение с $Fe(OH)_3$(ТВ); $Mn(OH)_4$(ТВ)</p>
<p>б) с максимумом осаждения в щелочной среде (Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Be)</p>	<p>Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Be^{2+}, BeF^+, а также $MnOH^+$ для всех элементов</p>	<p>Соосаждение с $Fe(OH)_3$ТВ и $Mn(OH)_4$ТВ</p>
<p>Сорбционный глинистый (Li, Be, Zn, Cu, Cd, Pb, Hg, Fe, Co, Ni, Tl, Ba, Sr, Nb)</p>	<p>Li^+, Be^{2+}, $BeOH^+$, BeF^+; Zn^{2+}, $ZnOH^+$; Cu^{2+}, $CuOH^+$; Cd^{2+}, $CdOH^+$; Pb^{2+}, $PbOH^+$; Hg_2^{2+}, Hg_2^{2+}, $HgOH^+$; Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_n^{(3,2-n)+}$ Co^{2+}, $CoOH^+$; Ni^{2+}, $NiOH^+$; Pt^+; Ba^{2+}; Sr^{2+}, $Nb(OH)_n^{(5-n)+}$; $NbO(OH)_n^{3-n}$.</p>	<p>Соосаждение с различными фракциями глилн, особенно с монтмориллонитовыми</p>
<p>Сорбционный карбонатный (Zn, Cu, Pb, Ba, Sr)</p>	<p>Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}</p>	<p>Соосаждение с $CaCO_3$</p>

подвижна и внутренняя поверхность доступна для ионов разного заряда и воды. Поэтому удельная поверхность монтмориллонита велика, при этом 80 % обменных позиций приходится на межпакетную внутреннюю поверхность и только 20 % — на внешнюю. Глины монтмориллонитовой группы способны к гетеровалентным изоморфным замещениям, когда ионы с меньшим зарядом замещают в кристаллической решетке ионы с большим зарядом ($Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$; Mg^{2+} , $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, $Li^+ \rightarrow Mg^{2+}$ и т. д.). Такой обмен определяет появление в кристаллической решетке нескомпенсированных отрицательных зарядов, которые компенсируются другими катионами. Минералы каолинитовой группы (каолинит, галлуазит, диксит, накрит) имеют прочно связанную двухпакетную решетку (1:1). Поэтому у этих минералов наблюдается только внешняя поверхность сорбции, вследствие чего их обменная емкость относительно невелика.

В модельных условиях полнота соосаждения элементов с катионными формами миграции глин (особенно монтмориллонитовой группы) достигает 95 %. Это означает, что взаимодействие подземных вод с глинистой фракцией коры выветривания может привести к очищению этих вод от многих нормируемых элементов.

Сорбционный карбонатный барьер. При образовании карбонаты (особенно кальция) способны соосаждать многие элементы, мигрирующие в подземных водах в катионной и анионной формах. Это комплексный барьер, избирательность действия которого определяется правилом Панета—Фаянса. В связи с малой величиной ПР многих карбонатов двухвалентных элементов (Zn, Cu, Pb, Ba, Sr) эти элементы еще до образования своих карбонатов соосаждаются с карбонатами кальция. В этом основная причина их удаления из подземных вод при возрастании концентраций карбонатов в системе. В то же время, вследствие малой растворимости соединений многих аниогенных элементов с кальцием (вольфрамов, молибдатов, арсенатов, фторидов и др.), на карбонатном барьере соосаждаются вольфрам, молибден, мышьяк, фтор и многие другие аниогенные элементы. Полнота сорбции перечисленных катионо- и аниогенных элементов на карбонатном барьере достигает 100 %.

Сорбционные барьеры являются наиболее эффективными из числа рассмотренных геохимических барьеров. В чистом модельном виде при простых формах миграции элементов такие сорбционные барьеры способны снижать концентрации нормируемых элементов до гаммовых содержаний, т. е. приблизить воду к ее кондиционному качеству или сделать ее кондиционной. Но реальные гидрогеохимические системы не всегда адекватны модельным условиям. Сорбционные процессы в этих системах осложняются процессами комплексообразования. В соответствии с изложенным выше комплексообразование может усиливать, замедлять и даже предохранять элементы от сорбционных соосаждений, возможности которых применительно к конкретным элементам в каждом отдельном случае должны решаться на основе знания реальных форм их нахождения в подземных водах.

Таким образом, в природных условиях всегда имеем дело не с одним каким-либо барьером, а с совокупностью барьеров, избирательно дейст-

вующих на соосаждение разных групп нормируемых элементов. Среди них выделяются более и менее эффективные барьеры. С позиций самоочищения подземных вод к наиболее эффективным относятся окислительные гидролитические барьеры для элементов с переменной валентностью (Fe, Mn и др.) и сорбционные (гидроксидные, глинистые, карбонатные) для большинства нормируемых элементов, находящихся в подземных водах в микроконцентрациях. Вследствие малых концентраций этих элементов кондиционная полнота их осаждения при образовании собственных соединений (гидроксидных, карбонатных и др.) не может быть достигнута. Необходимые кондиционные концентрации этих элементов могут быть достигнуты только при их соосаждениях на рассмотренных сорбционных барьерах.

Изложенный материал об осаждениях нормируемых элементов на различных геохимических барьерах иллюстрирует табл. 10.

ГЛАВА 4.

РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В начале 40-х годов Н.К. Игнатович сформулировал понятие гидрогеологической зональности как основного закона, увязывающего в единое целое гидродинамические и гидрогеохимические особенности гидрогеологических структур. Подземные воды хозяйственно-питьевого назначения пресные, с минерализацией, как правило, не превышающей 1,5 г/л, но не постоянные и не однообразные по химическому составу. Такие маломинерализованные подземные воды могут принадлежать к самым различным геохимическим типам, пространственное расположение которых в гидрогеологических структурах является закономерным и зональным. Соответственно изменяются в них и концентрации нормируемых элементов. С точки зрения геохимии подземных вод хозяйственно-питьевого назначения целесообразно выделять горизонтальную и вертикальную гидрогеохимические зональности.

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД

Наиболее полное генетическое обоснование зональности химического состава грунтовых вод дано Г.Н. Каменским, выделившим две зоны грунтовых вод по условиям их формирования – выщелачивания и континентального засоления. Первый тип формируется в областях избыточного увлажнения или в недостаточно увлажненных районах, но с хорошо проницаемыми породами или с хорошим естественным дренажем. Второй тип формируется на равнинах сухих степей, полупустынь и пустынь. В первой

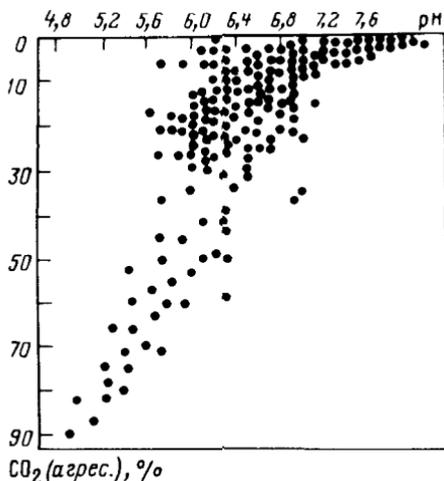
зоне с севера на юг минерализация вод увеличивается от < 10 до 1 г/л и более. Во второй зоне могут быть встречены воды пестрой минерализации и различного химического состава — от пресных до соленых в зависимости от геохимического облика пород и геоморфологических факторов.

Зона грунтовых вод выщелачивания. Формирование химического состава подземных вод этой зоны происходит в результате взаимодействия в системе "вода — порода — органические вещества почвенного и растительного происхождения". При минимальных концентрациях органических веществ результаты взаимодействий в системе "вода — порода" зависят от геохимических особенностей пород. Так, в районах, лишенных геохимически значимого почвенного покрова (Заполярье, высокогорье), в пределах массивов гранитоидных, щелочных и ультраосновных пород формируются щелочные $\text{HCO}_3\text{-Na}(\text{HCO}_3\text{-Na-Ca})$ и $\text{HCO}_3\text{-Mg}(\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca})$ воды. Это происходит в результате реакции простого гидролитического разложения алюмосиликатов, итогом которых является увеличение концентраций OH^- , Na^+ , Mg^{2+} , H_3SiO_4^- в водной фазе (см. гл. 3). Так, при растворении нефелина pH увеличивается до 10 и более. Но в большинстве регионов зоны грунтовых вод выщелачивания формирование их химического состава происходит при непосредственном участии органических веществ почвенного и растительного происхождения. Эти вещества являются решающими в формировании химического состава грунтовых вод гумидной зоны. Именно органические вещества, являющиеся мощным источником CO_2 , определяют карбонатные равновесия подземных вод зоны выщелачивания, ибо в основе этих равновесий лежит реакция взаимодействия CO_2 с продуктами разложения первичных пород ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$). Так обеспечивается непрерывное "уничтожение" одного из важнейших продуктов гидролиза и формирование вод гидрокарбонатного типа. Увеличение концентраций CO_2 в подземных водах ведет также к соответственному снижению их pH ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$).

Окислительные и микробиологические преобразования органических веществ в подземных водах ведут к возникновению в них дефицита кислорода, появлению различных восстановителей и к соответственному снижению их Eh до 200 мВ и менее. Окислительно-восстановительные состояния грунтовых вод, обогащенных органическими веществами крайне неустойчивы. Причины этого заключаются в том, что такие воды в термодинамическом отношении являются неравновесными системами, находящимися на различных стадиях окисления и микробиологических преобразований органических веществ. В соответствии с этим системы органических веществ этих вод находятся на различных стадиях релаксации к равновесным состояниям, что согласуется с чрезвычайно значительным диапазоном концентраций кислорода в подземных водах — от "не обнаружено" до ~ 10 мг/л.

Геохимический облик грунтовых вод районов наиболее интенсивных преобразований органических веществ (северные районы гумидной зоны, а также полесские ландшафты) весьма необычен. Это маломинерализованные (< 200 мг/л) воды с концентрацией фульво- и гуминовых кислот

Рис. 13. График зависимости содержания агрессивной CO_2 от pH подземных вод (использованы расчетные данные для подземных вод Приморского края, Кавказа и Средней Азии)



до 100 мг/л. При этом в сумме органических веществ преобладают (85–95 %) фульвокислоты (обычно ФК:ГК составляет 10:1). Важно отметить, что среди анионов этих вод могут преобладать анионы ФК. Их бихроматная окисляемость может достигать сотен миллиграмм кислорода.

Подземные воды гумидной зоны с высокими концентрациями органических веществ имеют

соответственно высокие концентрации растворенной CO_2 . Эти концентрации достигают $n \cdot 10$ мг/л (максимум 200–300 мг/л). При этом изучение изотопного состава углерода CO_2 и HCO_3^- этих вод показало, что по значениям $\delta^{13}\text{C}$ углерод подземных вод в значительной массе – продукт деструкции органических веществ ($\delta^{13}\text{C}$ изменяется от -11 до -30 ‰).

На основании изложенного можно отметить следующие важные геохимические особенности грунтовых вод зоны выщелачивания.

1. Высокие абсолютные и относительные концентрации CO_2 (агрес.). В грунтовых водах гумидной зоны чаще CO_2 (агрес.) > CO_2 (равновес.). В общей сумме растворенной в грунтовых водах гумидной зоны CO_2 ($n \cdot 10$ – $n \cdot 100$ мг/л) агрессивная углекислота при $\text{pH} < 6,5$ составляет 50–100 %. При этом ее доля растет с уменьшением pH грунтовых вод (рис. 13). Это доказывает высокую реакционную способность этих грунтовых вод по отношению к карбонатным силикатным и прочим породам.

2. Высокий дефицит насыщения карбонатом и сульфатом кальция. Приближение $a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}} \rightarrow \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ в подземных водах осуществляется только при концентрациях $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ более 300 мг/л и $\text{pH} > 7,5$. Грунтовые воды гумидной зоны, как правило, характеризуются меньшими значениями концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ и $\text{pH} (< 7)$ и поэтому они обычно находятся в поле $a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}} < \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ (см. рис. 10). Дефицит насыщения грунтовых вод карбонатом кальция означает их высокую растворяющую способность по отношению к карбонатным минералам. Что же касается степени насыщения грунтовых вод зоны выщелачивания по отношению к гипсу, то она снижается до значений $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-6}$.

3. Интенсивное комплексообразование элементов с органическими веществами гумусового ряда, особенно с фульвокислотами. Такое комплексообразование особенно эффективно влияет на водную миграцию железа и его накопление в подземных водах. Этот вопрос подробно рассмотрен в гл. 5.

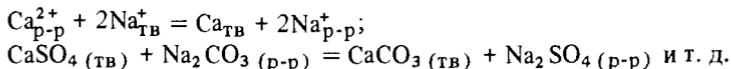
Южная граница зоны грунтовых вод выщелачивания соответствует приближению величины испарения к количеству выпадающих осадков. Вблизи этой границы формируются $\text{HCO}_3\text{-Ca(Na)}$ грунтовые воды относительно повышенной минерализации с концентрациями $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ более 300 мг/л. Эти воды имеют околонейтральную и слабощелочную реакции среды и повышенные значения Eh (обычно +400 мВ). В этих геохимических ситуациях концентрации CO_2 (агрес) резко снижаются и подземные воды приближаются к своему насыщению по CaCO_3 . Вследствие высоких концентраций кальция органические вещества химически связываются в труднорастворимые фульваты и гуматы кальция и их водная миграция прекращается, в воде остаются только органические вещества незначительной концентрации, имеющие минимальную геохимическую значимость. Связывание органических веществ в труднорастворимые соединения приводит к разрушению комплексных соединений железа и других элементов-комплексообразователей и к невозможности накопления этих элементов в подземных водах. Поэтому их содержания в водах южных районов зоны грунтовых вод выщелачивания с высоким значением Eh минимальны и обычно не превышают ПДК.

Зона континентального засоления. Важнейшей особенностью этой зоны является превышение величины испарения над количеством осадков. Это определяет возможность испарительного концентрирования грунтовых вод, которое происходит при малой глубине залегания подземных вод и слабом дренаже. Механизм испарительного концентрирования грунтовых вод определяется их капиллярным подъемом и транспирацией растительным покровом. Капиллярный подъем обеспечивает геохимически значимое испарительное концентрирование грунтовых вод только при глубине их залегания до 1 м. Транспирация растений обеспечивает возможность подъема грунтовых вод с последующим их испарительным концентрированием с больших глубин (2–3 м и более). Важнейшее влияние на возможность испарительного концентрирования грунтовых вод оказывает гидродинамическая ситуация среды. Установлено, что интенсивность испарительного концентрирования, степень минерализации подземных вод и соответственно степень засоления почв зависят от структуры расходной части баланса, а именно от соотношений между подземным оттоком вод и их расходом на испарение. В случае резкого преобладания оттока подземных вод над испарением при значительных уклонах зеркала подземных вод и высоких (> 100 мм/сут) скоростях их движения формируются маломинерализованные воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава. В случае преобладания испарения над оттоком при минимальных уклонах зеркала грунтовых вод и минимальных (< 5 мм/сут) скоростях их движения происходят последовательное увеличение их минерализации и засоление почв.

Увеличение минерализации грунтовых вод при испарительном концентрировании связано с осаждением из них менее растворимых соединений и накоплением – более растворимых. При таком концентрировании из грунтовых вод последовательно осаждаются CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl и происходит смена геохимических типов этих вод в соответствии с обобщающим рядом: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{Cl-Na}$. В результате минерализация

грунтовых вод может увеличиться до 150 г/л и более. Различные геохимические типы грунтовых вод характеризуются следующей минерализацией: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ до 2 г/л; $\text{SO}_4\text{-Ca}$ до 5 г/л; $\text{SO}_4\text{-Na}$ до 70 г/л; Cl-Na до 150 г/л и более. Формирование подобных геохимических типов подземных вод при их дальнейшем испарительном концентрировании в итоге ведет к образованию сульфатных и сульфатно-хлоридных засоленных почв (солончаков). Такому засолению подвергаются также верхние горизонты кор выветривания. В общей совокупности соединений, осаждающихся в зоне грунтовых вод засоления, преобладают карбонат кальция, так как дефицит насыщения грунтовых вод аридной зоны различными соединениями уменьшается в ряду: $\text{CaCO}_3 > \text{CaSO}_4 > \text{NaCl}$.

Испарительное концентрирование грунтовых вод сопровождается ионообменными процессами между компонентами раствора и обменным комплексом пород, а также обменными реакциями между формирующимися в подземных водах новыми соединениями и новообразованиями твердой фазы. Это ведет к метаморфизации химического состава подземных вод и к расширению комплекса осаждающихся соединений. Типичными обменными реакциями являются:



Поэтому зона континентального засоления представляет собой зону пестрой минерализации подземных вод, среди которых широко распространены не только воды с повышенной минерализацией, но и относительно маломинерализованные ($< 1,5$ г/л) воды.

Важным результатом "обменных" взаимодействий является формирование так называемых *содовых вод* и *солонцов* – особого азонального типа гидрогеохимических ситуаций в аридной зоне, характеризующегося усилением миграции в водной фазе многих анионогенных элементов. Содовые воды зоны континентального засоления имеют HCO_3 (CO_3)-Na состав при минерализации до 5 г/л и более и pH до 8,5 и более. Величина $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})/(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)$ в таких содовых водах увеличивается до 10. Соответственно в районах распространения этих вод почвы и верхние горизонты кор выветривания в качестве новообразований содержат Na_2CO_3 , CaCO_3 , CaSO_4 . Классические представления о формировании содовых вод связаны с процессами рассоления засоленных почв (особенно содержащих карбонаты), происходящих при снижении уровня грунтовых вод и увеличении их динамичности. Геохимическая сущность этого явления в обменных взаимодействиях засоленных почв, содержащих в обменном комплексе натрия, с HCO_3 -Ca водами: в результате происходит ионообменная десорбция натрия из почв и кор выветривания и соответствующее смещение карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} . Такая ситуация возникает, например, при орошениях солончаковых почв, а также при естественном их рассолении. Имеются и другие процессы, приводящие к формированию содовых вод и солонцов.

Следует отметить следующие геохимические особенности грунтовых вод зоны континентального засоления.

1. Минимальные концентрации растворенной и агрессивной CO_2 . Концентрации $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в грунтовых водах этой зоны значительны ($> 300\text{--}500$ мг/л). Это требует больших концентраций равновесной CO_2 . Между тем, концентрации растворенной CO_2 в грунтовых водах зоны континентального засоления невелики (< 30 мг/л). Такие соотношения между HCO_3^- и CO_2 определяют дефицит равновесной CO_2 . Все это определяет насыщение и перенасыщение подземных вод карбонатом кальция, степень которых увеличивается с ростом pH (см. рис 10). В итоге происходит массовое образование карбоната кальция в корках выветривания и почвах. Осаждение карбонатов кальция, происходящее в аридной зоне СССР с неогена, привело к формированию в этой зоне мощной карбонатной коры выветривания. Это определяет обычную околонейтральную или слабощелочную реакцию грунтовых вод зоны континентального засоления. Карбонатные коры выветривания сделали невозможным формирование в этой зоне значительных масс кислых грунтовых вод. Даже в пределах сульфидных месторождений такие кислые воды (с pH менее 3–4) являются узколокальными, не выходящими за пределы собственно сульфидных рудных зон.

Таким образом, угле-, сернокислотное и биохимическое разложение пород в зоне континентального засоления имеют подчиненное значение по сравнению с процессами обычного растворения, окисления и гидролиза.

2. Малые концентрации органических веществ в подземных водах. Почвы зоны континентального засоления являются весьма слабым источником органических веществ гумусового ряда для подземных вод, поскольку в этих почвах эти вещества связаны в малорастворимые фульваты и гуматы кальция. Концентрации органических веществ гумусового ряда в грунтовых водах зоны континентального засоления обычно не превышают нескольких единиц миллиграммов на литр (в то время как концентрация гумуса в засоленных черноземных почвах может достигать нескольких процентов). Содержащееся в грунтовых водах органическое вещество находится в высокоокисленном состоянии. Бихроматная окисляемость этих вод составляет несколько единиц миллиграммов на метр. Все это означает, что реакционная способность органических веществ в грунтовых водах зоны континентального засоления минимальна. Исключением являются участки и районы солонцов и содовых вод, в которых миграционная способность органических веществ и их реакционная способность увеличиваются.

3. Смещение равновесий в системе "органические кислоты – OH^- " в сторону OH^- . Органические кислоты не могут нейтрализовать той щелочности, которая образуется при взаимодействии подземных вод с карбонатами и силикатами. В итоге результирующий pH подземных вод аридной зоны чаще сдвинут в щелочную сторону. Максимальные значения pH подземных вод, наблюдаемые в районах распространения солонцов, достигают 10.

Все эти процессы в зоне грунтовых вод континентального засоления приводят к сильнейшим геохимическим преломлениям на границе раздела фаз "порода–вода". В связи с этим наличие высоких концентраций эле-

ментов в водовмещающих породах (например, таких элементов-комплексобразователей, как Fe, Be и др.), не означает вероятности их высоких концентраций в подземных водах и, наоборот, в грунтовых водах зоны континентального засоления могут быть обнаружены высокие концентрации многих элементов (например, анионогенных) при минимальных их концентрациях в породах.

Многие 18-электронные элементы-комплексобразователи, образующие труднорастворимые соединения с карбонатами (Zn, Cu, Pb и др.) не способны к заметной водной миграции в грунтовых водах с высокими концентрациями CO_3^{2-} . В соответствии с правилом Панета–Фаянса они соосаждаются при осаждении карбонатов кальция.

Такие 8-электронные элементы-комплексобразователи, как бериллий и др., могут мигрировать в околонейтральных и щелочных водах только при наличии в них высоких концентраций фтора, являющегося основным аддендом для этих элементов-комплексобразователей. Поэтому осаждение фтора из подземных вод, происходящее при возрастании в них концентраций кальция, приводит к неперенному осаждению из них и таких элементов-комплексобразователей.

Анионогенные элементы, анионы которых образуют хорошо растворимые соединения с натрием (фтор, мышьяк, молибден, селен и др.), имеют тенденцию накапливаться в грунтовых водах при их испарительном концентрировании. Особенно благоприятные условия для такого накопления создаются при увеличении щелочности грунтовых вод, поскольку в этом случае увеличивается степень диссоциации кислот этих анионогенных элементов.

Такие переходные элементы-комплексобразователи, как железо и др., не способны к геохимически значимой миграции в грунтовых водах зоны континентального засоления. Эти воды содержат минимальные (как правило, менее ПДК) концентрации восстановленных и окисленных форм железа. Минимум Fe^{2+} обусловлен невозможностью его существования в грунтовых водах при высоких концентрациях в них кислого рода, а минимум Fe^{3+} связан с тем, что подземные воды зоны континентального засоления не имеют достаточных для комплексобразования с ним органических веществ.

ВЕРТИКАЛЬНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

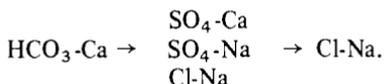
Вертикальная гидрогеохимическая зональность заключается в закономерных изменениях геохимических свойств подземных вод в вертикальном разрезе гидрогеологических структур. Такая зональность состоит из совокупности частных зональностей – окислительно-восстановительной, микробиологической и т. д. В реальных гидрогеологических условиях эти виды зональностей причинно и генетически связаны и находятся в тесных геохимических взаимодействиях.

Артезианские бассейны платформ, краевых прогибов и межгорных впадин. Прежде всего отметим некоторые установленные в пос-

ледние годы положения, влияющие на химический состав этих структур в естественных условиях их формирования.

1. Формирование ресурсов подземных вод верхних водоносных горизонтов артезианских бассейнов происходит не только в областях их питания (в местах их выхода на поверхность), но и вследствие инфильтрации через перекрывающие толщи. Особое значение при этом часто имеют долины рек, являющиеся важными местными областями пополнения ресурсов подземных вод. Интенсивность питания по площади водоносного горизонта является неравномерной, она определяется фильтрационной проводимостью перекрывающих "водоупорных образований". Таким образом, формирование подземных вод в верхних горизонтах артезианских бассейнов есть следствие достаточно сложных взаимодействий между движениями подземных вод по пласту и их вертикальной инфильтрационной составляющей. При этом в балансе ресурсов подземных вод такая инфильтрационная составляющая может иметь преобладающее значение.

Все это влияет на формирование химического состава подземных вод в верхних водоносных горизонтах. Существует количественная связь между уровнем вертикального инфильтрационного питания подземных вод и их химическим составом. В частности, увеличение мощности глинистых водоупоров, перекрывающих с поверхности продуктивные водоносные горизонты, часто приводит к смене геохимических типов подземных вод, при этом наиболее часто выдерживается схема $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$, а при наличии в водоупоре засоленных глин



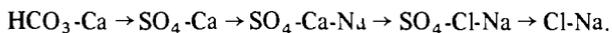
Одновременно происходит уменьшение Eh подземных вод, особенно характерное для верхних горизонтов напорных вод заболоченных территорий. В таких ситуациях концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ в напорных подземных водах достигает 20 мг/л, а их Eh уменьшается до < 250 мВ. В связи с этим такие воды всегда характеризуются высокими концентрациями железа и марганца. Типичным примером являются подземные воды палеоген-неогеновых горизонтов белорусского Полесья.

2. При взаимодействиях в системе "вода – порода" химический состав подземных вод при прочих равных условиях определяется изменениями объемных соотношений между твердой и жидкой фазами (Т:Ж) – они определяются пористостью пород, а также скоростью отвода продуктов взаимодействий в результате движения этих вод в пласте. Чем больше величина Т:Ж и чем меньше скорость фильтрации подземных вод, тем больше градиент увеличения минерализации подземных вод при их движении в гидрогеологической структуре и тем быстрее происходит смена геохимических типов подземных вод. Эти положения находят отражение в связях между химическим составом подземных вод и фильтрационной проницаемостью пород. Визуально градиент возрастания минерализации и быстрота смены геохимических типов подземных вод оказываются прямо пропорциональными уменьшению фильтрационной проницаемости

водовмещающих пород. Так уменьшение проницаемости мелкодисперсных и гипсоносных пород незамедлительно приводят к формированию $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (в мелкодисперсных породах) и $\text{SO}_4\text{-Ca}$, а также $\text{SO}_4\text{-Na}$ (в гипсоносных породах) геохимических типов подземных вод. Именно распространение таких пород часто лимитирует нижнюю границу зоны пресных вод в артезианских бассейнах.

Эти особенности формирования подземных вод в артезианских бассейнах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, определяют закономерную и неизбежную пестроту (мозаичность) химического состава подземных вод верхних горизонтов этих артезианских бассейнов. В связи с этим в таких горизонтах всегда существует вероятность формирования на фоне пресных вполне кондиционных вод некондиционных вод с повышенными концентрациями нормируемых элементов.

Разные артезианские структуры характеризуются различными проявлениями гидрогеохимической зональности. Так, в пределах платформ обычно формируется прямая гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в закономерной смене следующих геохимических типов подземных вод:



Формированию такой зональности способствуют относительно малые массы сланцевых, глинистых (терригенных) пород в структурах, широкое и монотонное распространение карбонатных и гипсоносных пород, малый градиент уменьшения концентраций кислорода в подземных водах при их движении по пласту, малые градиенты уменьшения скоростей фильтрации и, как следствие этого, относительно редкое проявление процессов сульфатредукции. Даже в случае протекания таких процессов сульфидные воды наиболее часто имеют $\text{SO}_4\text{-Ca}$ состав.

В маломинерализованных водах платформенных структур часто наблюдаются условия $a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}} < \text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ и $a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{SO}_4^{2-}} \ll \text{PP}_{\text{CaSO}_4}$. Это означает способность этих вод к растворению сульфатов и карбонатов кальция.

В гидрогеологических структурах краевых прогибов и межгорных впадин чаще формируется иная вертикальная последовательность изменения химического состава подземных вод: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Ca-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Cl-Na} \rightarrow \text{Cl-HCO}_3\text{Na}$. Это связано с большими массами песчано-сланцевых, глинистых пород, обогащенных органическим веществом, значительным количеством водоупоров и большим градиентом уменьшения концентраций кислорода в подземных водах, быстрым уменьшением скорости фильтрации подземных вод при погружении водоносных горизонтов, широким распространением процессов сульфатредукции. При этом наиболее часто сульфидные воды имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состав.

Важной особенностью краевых прогибов и межгорных впадин является широкое распространение в их водоносных горизонтах подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава. Эти воды всегда несут опасность для питьевого водоснабжения, поскольку помимо своего общего отрицательного влия-

ния на организм человека (при их постоянном использовании) они содержат высокие концентрации многих анионогенных элементов, особенно фтора. Имеется несколько причин формирования таких вод: прежде всего это взаимодействие подземных вод с алюмосиликатными полевошпатовыми породами вне источников CO_2 , катионный обмен $2\text{Na}^+(\text{порода}) + \text{Ca}^{2+}(\text{вода}) = 2\text{Na}^+(\text{вода}) + \text{Ca}^{2+}(\text{порода})$. Оба эти процесса ведут к увеличению pH подземных вод, смещению карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} и к осаждению из них CaCO_3 . Вероятно, важное значение в формировании подземных вод HCO_3^- -Na состава имеют также процессы гетеротрофной сульфатредукции, ведущие при наличии дополнительного источника OH^- к увеличению в подземных водах концентраций HCO_3^- , увеличению pH и осаждению CaCO_3 .

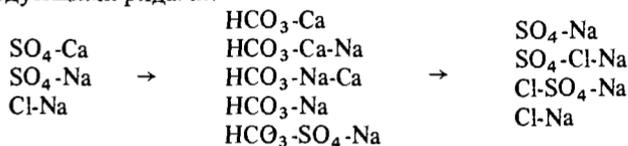
Подземные воды краевых прогибов и межгорных впадин закономерно эволюционируют от недосыщения по CaCO_3 в сторону пересыщения этим соединением. На стадии трансформации HCO_3^- -Ca-Na \rightarrow HCO_3^- -Na в этих подземных водах $a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}}$ становится больше $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$. Это означает неспособность подземных вод к растворению карбонатов кальция и высокую вероятность образования ими этого соединения. Что же касается соотношений с гипсом, то подземные воды краевых прогибов и межгорных впадин имеют постоянный дефицит насыщения по отношению к этому соединению, который увеличивается в ходе указанного пути метаморфизации подземных вод и достигает максимальных значений ($n \cdot 10^{-6}$) в щелочных водах HCO_3^- -Na и HCO_3^- -Cl-Na состава. Это означает способность подземных вод к растворению значительных масс сульфатных соединений, а также обеспечивает и поддерживает протекание в них процессов сульфатредукции.

Нами рассмотрена прямая вертикальная гидрогеохимическая зональность верхних горизонтов артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин. Но в таких структурах могут быть распространены также обратная и переменная вертикальные зональности. Обратная гидрогеохимическая зональность заключается в уменьшении минерализации подземных вод по разрезу. При переменной зональности нет строго определенного изменения минерализации и геохимических типов подземных вод с глубиной.

Обратная и переменная гидрогеохимические зональности более распространены в гидрогеологических структурах аридной зоны.

Во многих структурах этой зоны в верхних водоносных горизонтах вследствие перетеканий более минерализованных грунтовых вод распространены солоноватые и даже соленые воды, которые в более глубоких горизонтах сменяются пресными.

Типичная схема обратной вертикальной гидрогеохимической зональности, характерная для многих структур аридной зоны СССР, выражается следующими рядами:



Классические примеры такой зональности имеются в Кызылкумском, Ферганском, Амударьинском, Устьуртском и других бассейнах Средней Азии.

Для гидрогеологических структур горно-складчатых областей, сложенных разнородными литолого-геохимическими комплексами пород, характерны значительная пестрота химического состава подземных вод и значительные вариации вертикальной гидрогеохимической зональности.

Проявления вертикальной геохимической зональности подземных вод в горно-складчатых областях изменяются в зависимости от времени заложения гидрогеологических структур, геохимических свойств водовмещающих пород и степени их тектонической раздробленности. Так, в пределах молодых (Q-Tr) зон тектонического дробления маломинерализованные $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с высокими концентрациями кислорода и высокими значениями Eh могут распространяться до глубин в несколько сотен метров. Такая ситуация характерна для молодых структур Большого Кавказа, Тянь-Шаня, Памира. В этих структурах граница смены геохимических типов $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$ определяется преимущественно литолого-геохимическими свойствами пород. В кристаллических породах эта граница может опускаться до глубин порядка 1 км, в песчано-сланцевых породах ее глубина не превышает первых сотен метров. Кроме того, в этих условиях происходят быстрое нарастание степени хлоридности подземных вод, уменьшение значения Eh и формирование трехчленной зональности ($\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$).

Несколько иная ситуация характерна для гидрогеологических структур горно-складчатых областей древнего заложения. В таких структурах даже в зонах дробления уже на глубинах несколько десятков метров формируются воды повышенной минерализации $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ состава с минимальными значениями Eh и высокими концентрациями железа и марганца. Такая типичная ситуация наблюдается в пределах структур Донецкой складчатой области. Положение еще более ухудшается в случае перекрытия древней горно-складчатой области осадочными породами платформенного залегания (типичная ситуация — Донецкая складчатая область в пределах ДДВ). В этом случае в породах горно-складчатого основания уже на небольшой глубине происходит чрезвычайно быстрая смена $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, уменьшение Eh и нарастание концентраций железа и марганца. Этот процесс интенсифицируется частым присутствием в породах горно-складчатых областей рассеянной сульфидной минерализации.

Достаточно простая вертикальная гидрогеохимическая зональность свойственна массивам кристаллических пород. В зонах дробления таких массивов и в древних корах выветривания формируется зональность, выражающаяся в последовательной смене следующих геохимических типов маломинерализованных подземных вод: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na}$ (преобладают первые члены этого ряда). При этом важнейшее значение для нас имеет скорее не зональность химического состава — подземные воды на всем вертикальном протяжении в этом отношении обычно остаются кондиционными — а окислительно-восста-

Таблица 11

Компоненты химического состава подземных вод,
осложняющие их использование в различных регионах СССР

Артезианский бассейн (регион)	Водоносные горизонты и комплексы	Компоненты
Балтийско-Польский (ЭССР, ЛатвССР, ЛитССР, БССР, Запад УССР)	Четвертичный	Органические вещества, Fe, Mn, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2S , F (жесткость)
	Палеогеновый	Органические вещества, Fe, Mn
	Верхнемеловой	Cl^- , SO_4^{2-} , I (минерализация)
	Юрский	Cl^- , F (минерализация)
	Пермский	SO_4^{2-} , H_2S , Sr, Fe, I (жесткость)
	Каменноугольно-фаменский	Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S , Sr, минерализация и жесткость
	Бурегско-саргаевский	SO_4^{2-} , H_2S , Sr, Fe (минерализация и жесткость)
	Швентойско-тартуский	SO_4^{2-} , Cl^- , Sr, Fe
	Пярнуский	Cl^- , Fe (минерализация и жесткость)
	Силурийский	Cl^- , SO_4^{2-} , Sr, F, Fe, Zn, NO_3^- , NO_2^- (минерализация и жесткость)
	Ордовикский	Cl^- , SO_4^{2-} , Sr, F, Fe, Zn (минерализация)
Кембро-ордовикский	Cl^- , SO_4^{2-} , Fe, F (минерализация)	
Средне-Русский (Московская, Калининская, Ярославская, Владимирская, Рязанская, Тульская, Калужская, Смоленская области)	Четвертичный	Органические вещества, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Fe, Mn (минерализация и жесткость)
	Верхнемеловой	Органические вещества
	Нижнемеловой	Органические вещества, Cl^- , SO_4^{2-} (жесткость)
	Юрский	SO_4^{2-} , H_2S , Fe, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ (жесткость)

Артезианский бассейн (регион)	Водоносные горизонты и комплексы	Компоненты
	Нижне триасовый	SO_4^{2-} , Cl^- , Sr, I (минерализация и жесткость)
	Верхне пермский	То же
	Нижне пермский	" "
	Верхнекаменноугольный Верхнегжельский	SO_4^{2-} , Cl^- , Fe, I (минерализация и жесткость)
	Нижнегжельский	То же
	Среднекаменноугольный Мячково-подольский	" "
	Каширский	" "
	Нижнекаменноугольный Протвинский	SO_4^{2-} , Cl^- , Fe, Sr, F (минерализация и жесткость)
	Серпуховско-окский	То же и H_2S
	Яснополянский	То же
	Упинский	" "
	Девонский	SO_4^{2-} , Cl^- (минерализация и жесткость)
Днепровско-Донецкий (Киевская, Харьковская, Ворошиловградская, Полтавская, Черниговская, Сумская области)	Четвертичный	SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- (минерализация и жесткость)
	Полтавский	SO_4^{2-} (минерализация)
	Харьковский	Минерализация и жесткость
	Бучакско-каневский	Cl^- , SO_4^{2-} , F, H_2S (минерализация)

Артезианский бассейн (регион)	Водоносные горизонты и комплексы	Компоненты
	Верхнемеловой	Cl^- , SO_4^{2-} (минерализация и жесткость)
	Нижнемеловой	Cl^- , SO_4^{2-} , Fe (минерализация)
	Юрский	SO_4^{2-} , Cl^- (минерализация)
Молдавский (МССР)	Четвертичный	SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- (минерализация и жесткость)
	Среднесарматский	Г (минерализация)
	Нижнесарматский	H_2S , F, St (минерализация)
	Верхнемеловой	F, H_2S (минерализация)
	Силурийский	Г (минерализация)
	Досилурийский	Cl^- , Г (минерализация)

новительная зональность, часто ведущая к проявлению нежелательных качеств подземных вод в отношении концентраций и распределений микрокомпонентов. Проявление такой зональности зависит от принадлежности массива к гумидной или аридной зонам. Для гумидной зоны характерен значительный градиент уменьшения концентраций кислорода в подземных водах, который расходуется на окисление органических веществ этих вод, что вызывает быстрое уменьшение Eh до низких (100–200 мВ) положительных значений и соответствующее нарастание концентраций железа и марганца. Такая ситуация, например, особенно характерна для полесской части Украинского кристаллического массива. В пределах аридной зоны, вследствие связывания органических веществ в корках выветривания в труднорастворимые фульваты и гуматы кальция, подземные воды на всем протяжении гидрогеологического разреза сохраняют высокие значения Eh и не допускают увеличения концентраций железа и марганца. Подобная картина характерна для приазовской части Украинского кристаллического массива, а также для многих массивов кристаллических пород аридной низменной части Средней Азии.

Важно подчеркнуть, что все трансформации химического состава подземных вод при формировании их геохимической зональности непосредственно влияют на концентрацию в них нормируемых химических элементов. Формирование определенных геохимических свойств

подземных вод (общий химический состав, Eh–pH-условия, концентрации отдельных неорганических и органических компонентов) заранее определяет формирование в них определенных концентраций нормируемых элементов, так как каждый из них имеет свои особые условия концентрирования в подземных водах и осаднения в них (см. гл. 5). В связи с этим каждая гидрогеологическая структура в зависимости от особенностей гидрогеохимической зональности может иметь свой комплекс нормируемых компонентов, осложняющих решение вопросов водоснабжения (табл. 11).

ПОЛОЖЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВЫХ ВОД В ОБЩЕЙ СХЕМЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ, ПРИЧИНЫ УХУДШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

При характеристике подземных вод как полезного ископаемого сейчас широко используют термин *месторождение*, предложенный А.М. Овчинниковым и в дальнейшем использованный Г.Н. Каменским, Н.И. Плотниковым, Л.С. Язвиным, Б.В. Боровским и др. На современном этапе поисков и разведки подземных вод хозяйственно-питьевого назначения Л.С. Язвин и Б.В. Боровский [40] дают следующее определение этого термина. Месторождением подземных вод они называют участки водоносных горизонтов или комплексов, в пределах которых под влиянием естественных или искусственных факторов создаются благоприятные условия для отбора подземных вод определенного состава, отвечающего установленным кондициям, в количестве, достаточном для экономического целесообразного их использования.

По геолого-гидрогеологическим условиям, определяющим масштабы месторождений подземных вод, методику проведения поисково-разведочных работ и оценки эксплуатационных запасов, месторождения пресных и солоноватых подземных вод, используемых для водоснабжения, Л.С. Язвин и Б.В. Боровский [40] делят на следующие основные типы:

- месторождения речных долин;
- месторождения артезианских бассейнов платформенного типа;
- месторождения конусов выноса предгорных шлейфов и межгорных впадин;
- месторождения ограниченных по площади структур или массивов трещиноватых и трещинно-карстовых пород и зон тектонических нарушений;
- месторождения артезианских бассейнов складчатых областей;
- месторождения песчаных массивов;
- месторождения межморенных флювиогляциальных отложений;
- месторождения в области развития многолетнемерзлых пород.

подавляющее большинство находящихся в эксплуатации и разведанных к настоящему времени месторождений подземных вод хозяйственно-питьевого назначения относятся к первым четырем из названных типов. Из них наиболее широким развитием как по количеству, так и по

промышленному значению пользуются месторождения в речных долинах и артезианских бассейнах. Они составляют более 60 % от общего числа разведанных месторождений.

Перечисленные типы месторождений достаточно сильно отличаются по химическому составу подземных вод и по условиям его формирования – они принадлежат к различным гидрогеологическим структурам и разным гидрогеохимическим зонам этих структур.

Месторождения речных долин. Эти месторождения делятся на следующие подтипы [40].

А. Месторождения, приуроченные к водоносным горизонтам в аллювиальных, иногда в коренных отложениях, если последние непосредственно прорезаются руслом реки.

Б. Месторождения, приуроченные к водоносным горизонтам, заключенным, как правило, в коренных трещиноватых породах и отделенных от реки слабопроницаемым слоем или другими водоносными горизонтами.

В. Месторождения, приуроченные к древней погребенной долине.

В формировании эксплуатационных ресурсов подземных вод перечисленных месторождений важное значение имеют привлекаемые поверхностные воды и это означает, что геохимический облик подземных вод месторождений формируется под сильным влиянием химического состава поверхностных вод. В соответствии с этим химический состав подземных вод месторождений речных долин отражает во времени все изменения условий формирования привлекаемых поверхностных вод. В естественных условиях формирования эти поверхностные воды обычно характеризуются $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ составом, характеризуются высокими значениями концентрации кислорода и E_h (исключение составляют поверхностные речные воды северных районов гумидной зоны с высокими концентрациями фульво- и гуминовых кислот и относительно низкими значениями E_h). Эти свойства поверхностных вод приводят к освобождению результирующих вод месторождений от элементов с переменной валентностью (Fe, Mn), а также к уменьшению концентраций многих нормируемых элементов, вследствие простых процессов смешения. Иная картина наблюдается в случае загрязнений поверхностных вод промышленными, содержащими органические вещества. В этом случае происходит не только привнос в подземные воды нежелательных нормируемых веществ, но и снижение величины E_h результирующих вод вследствие расхода кислорода на окисление органических веществ. Следствием этого является быстрый переход из пород в воду многих элементов с переменной валентностью, особенно железа и марганца.

Другие причины снижения качества подземных вод месторождений речных долин могут быть обусловлены: а) бытовыми и прочими загрязнениями из-за нарушения норм санитарной охраны; б) фильтрацией при эксплуатационном водоотборе поверхностных и аллювиальных вод через старичные отложения с высокой восстановительной емкостью; в) влиянием нижележащих коренных отложений, формировавшихся в восстановительных (для железа и органических веществ) условиях. Во всех этих случаях происходит снижение E_h подземных вод и соответственное увеличение в них концентраций железа, марганца.

Месторождения подземных вод артезианских бассейнов платформенного типа. Месторождения этого типа в зависимости от их положения по отношению к границам бассейна подразделяются на следующие подтипы.

А. Месторождения, расположенные в центральных частях бассейна. В процессе эксплуатации этих месторождений воронка депрессии не распространяется до границ водоносного горизонта в области его выхода на поверхность.

Б. Месторождения, расположенные в краевой части артезианского бассейна, их эксплуатация приводит к распространению воронки депрессии до границ водоносного горизонта в области его выхода на поверхность.

В общей схеме гидрогеохимической зональности платформенных структур месторождения первого типа могут располагаться в различных геохимических зонах, но преимущественно в зонах маломинерализованных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Ca-Na}$ состава. Это наиболее устойчивый в отношении качества подземных вод тип месторождений. Причины плохого качества подземных вод этих месторождений могут заключаться или в принадлежности гидрогеологической структуры к гидрогеохимической провинции, типоморфной по какому-либо элементу, или в перетеканиях некондиционных подземных вод из смежных водоносных горизонтов.

В пределах платформенных структур широко распространены гидрогеохимические провинции, типоморфные по Sr, F, Fe, Mn, Se (эти провинции подробно рассмотрены в гл. 5). В таких провинциях всегда существует вероятность обнаружения высоких концентраций перечисленных элементов как в естественных, так и в нарушенных деятельностью человека условиях. Эта вероятность особенно увеличивается при интенсивном водоотборе.

Другие причины изменения качества связаны с перетеканиями подземных вод из смежных водоносных горизонтов. Очень часто такие перетекания происходят из вышележащих водоносных горизонтов, что чаще всего ведет к улучшению качества подземных вод. Наиболее опасны перетекания из нижележащих водоносных горизонтов, особенно если эти горизонты сложены гипсоносными породами или породами, сформировавшимися в бескислородных ситуациях.

Все перетекания подземных вод из таких горизонтов, помимо увеличения хлоридности, сульфатности, минерализации, приводят к увеличению концентраций стронция и фтора (в первом случае) и железа, марганца (во втором).

Месторождения второго подтипа в общей схеме гидрогеохимической зональности находятся в лучших условиях, поскольку в краевых областях чаще распространены маломинерализованные подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава с высокими значениями Eh. Даже в гидрогеохимических провинциях, типоморфных по каким-либо элементам, эти воды часто содержат минимальные их концентрации. В этом заключается важное преимущество данного подтипа месторождений платформенных артезианских бассейнов. Их геохимическим недостатком является многообразие

составляющих формирования их эксплуатационных запасов. Это важное с гидродинамических позиций преимущество месторождений второго подтипа в геохимическом отношении несет элементы опасности, поскольку каждая составляющая может отрицательно влиять на качество. Среди этих составляющих наиболее опасными являются перетекания загрязненных вод, а также осушение вышележащих водоносных горизонтов, если они содержат загрязненные подземные воды.

Месторождения артезианских бассейнов краевых прогибов и горно-складчатых областей. Условно мы расширили тип месторождений артезианских бассейнов горно-складчатых областей за счет привлечения к ним месторождений бассейнов краевых прогибов, поскольку такие месторождения достаточно сильно отличаются по своим гидрохимическим ситуациям от месторождений платформенных бассейнов.

Для месторождений артезианских бассейнов краевых прогибов характерны: а) быстрая смена по простиранию пласта геохимических типов подземных вод в ряду их геохимической зональности от $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ к $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и широкое распространение в связи с этим подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава (типичны в этом отношении подземные воды палеогеновых водоносных горизонтов Предкарпатского и Предкавказского прогибов); б) высокие концентрации органических веществ в породах и подземных водах; в) благоприятные в связи с этим геохимические условия для процессов сульфатредукции и частое проявление этих процессов, ведущее к распространению в гидрогеологических структурах сульфидных (сероводородных) подземных вод; г) сильные колебания значений Eh; д) значительный геохимический эффект перетеканий из смежных водоносных горизонтов, в том числе и из нижележащих, поскольку в основе геологического строения многих краевых прогибов лежит блоковая структура.

Перечисленные качества определяют высокую вероятность формирования в пределах месторождений подземных вод разнообразного химического состава и существование на них при эксплуатации значительных временных вариаций химического состава. Эти вариации особенно увеличиваются в связи со снижением уровней подземных вод при эксплуатационном водоотборе. В общем гидрогеологическом отношении такие снижения уровней ведут к увеличению величины Т:Ж в водоносном горизонте и к активизации перетеканий из смежных водоносных горизонтов. Геохимические последствия этого наиболее часто выражаются в увеличении минерализации подземных вод и в смене их геохимических типов по обычной схеме $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$, а также в уменьшении значений Eh до 300 мВ без наличия сульфатредукции и гораздо ниже при ее осуществлении. Такие изменения химического состава ведут к увеличению концентраций ряда нормируемых элементов, и прежде всего к увеличению концентраций фтора, реже железа, марганца, селена, являющихся типоморфными элементами, осложняющими решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения в краевых прогибах. Для месторождений артезианских бассейнов краевых прогибов может быть характерным также появление сероводорода при погружении водоносного горизонта. Гидрокарбо-

натно-натриевый тип вод, высокие концентрации фтора и появление сероводорода являются самыми неблагоприятными сочетаниями при эксплуатации таких месторождений. В общей схеме геохимической зональности этих месторождений обычно существует несколько геохимических зон, различных по степени своей неблагоприятности для эксплуатации: 1) верхняя зона благоприятных в геохимическом отношении подземных вод HCO_3 -Ca состава с высокими значениями Eh; 2) средняя зона подземных вод HCO_3 -Ca, HCO_3 -Ca-Na состава с низкими положительными значениями Eh и высокими концентрациями железа; 3) нижняя зона вод HCO_3 -Na состава с низкими значениями Eh, высокими концентрациями H_2S и F. Нами перечислен максимальный комплекс геохимических ситуаций, осложняющих использование месторождений подземных вод в краевых прогибах. Разумеется, что такие неблагоприятные геохимические ситуации проявляются на этих месторождениях далеко не везде и не всегда, но в целом месторождения в краевых прогибах обычно являются сложными в отношении их геохимических особенностей.

Более простыми являются месторождения артезианских бассейнов горно-складчатых областей. Эти месторождения обычно имеют достаточно мощное питание маломинерализованными водами HCO_3 -Ca состава, поэтому общие геохимические ситуации их эксплуатации обычно более просты. Ухудшение качества подземных вод месторождений бассейнов горно-складчатых областей может быть связано с загрязнениями, влиянием особенностей металлогенических провинций и снижением их Eh.

В горно-складчатых областях, входящих в зоны металлогенических провинций с определенным набором типоморфных элементов, всегда существует вероятность увеличения концентраций этих элементов. Среди них определенную опасность могут представлять Fe, Mn, As, Mo, Pb, Se. В случае наличия в районе горнообогатительных предприятий к ним добавляются Hg, Cr, Be, Cd, Nb и др. Частым явлением, ухудшающим химический состав подземных вод, является уменьшение их Eh. Это общая черта многих малых артезианских бассейнов гумидной зоны. В связи с этими типоморфными элементами подземных вод таких артезианских бассейнов являются железо и марганец. Типичны в этом отношении малые артезианские бассейны Приморского и Хабаровского краев, Северного Забайкалья.

Месторождения конусов выноса предгорных шлейфов. Это важнейшие месторождения аридной зоны. Эксплуатационные запасы этих месторождений формируются главным образом за счет естественных ресурсов подземных вод, разгрузка которых до эксплуатации происходила путем родникового стока или испарения. Определенную часть в формировании приходной части баланса этих месторождений составляет фильтрация из оросительной сети, а также перетекание из вышележащих неэксплуатируемых горизонтов [40].

Водоносные комплексы месторождений характеризуются обычно высокими фильтрационными свойствами, большой мощностью и слоистым строением. В общей схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод месторождения конусов выноса находятся на стыке

зон менее минерализованных вод горного стока с более минерализованными водами низменных территорий, формирующимися при участии испарительного концентрирования.

При движении подземных вод в сторону предгорной зоны уменьшаются градиент напора и скорость фильтрации, а их уровень приближается к поверхности. Это вызывает увеличение минерализации подземных вод и метаморфизацию их геохимических типов в соответствии с обычным рядом: $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Ca-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Ca-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl-Na} \rightarrow \text{Cl-SO}_4\text{-Na} \rightarrow \text{Cl-Na}$. При этом происходит последовательное увеличение минерализации от первых сотен миллиграммов на литр до десятков граммов на литр. Но это свойство характерно только для верхних горизонтов месторождений, между тем как месторождения конусов выноса имеют сложную гидрогеохимическую структуру, определяемую значительной мощностью водоносных комплексов и их слоистым строением. Для районов этих месторождений часто характерна так называемая *обратная вертикальная зональность*, выражающаяся в закономерном уменьшении минерализации подземных вод с глубиной. Вне верхних зон испарительного концентрирования подземные воды месторождений конусов выноса имеют высокое качество. Вследствие большой динамичности структур и малых концентраций органических веществ подземные воды таких месторождений характеризуются высокими (до 12 мг/л) концентрациями кислорода и соответственно высокими значениями Eh. Концентрации нормируемых элементов в них, как правило, минимальны. Исключение составляют повышенные концентрации селена в пределах особых селеновых провинций (Средняя Азия), а также стронция при сульфатно-кальциевом составе подземных вод. Ухудшение качества подземных вод конусов выноса может происходить также вследствие перетеканий более минерализованных и загрязненных вод из вышележащих водоносных горизонтов и оросительных систем. В последние годы обнаружена тенденция увеличения в подземных водах конусов выноса концентраций нитратов, нитритов, аммония, а также некоторых пестицидов.

Месторождения ограниченных по площади структур или массивов трещиноватых, трещинно-карстовых пород и зон тектонических нарушений. Месторождения этого типа характеризуются большим разнообразием и значительной сложностью гидрогеологических ситуаций. Эксплуатационные запасы их могут формироваться за счет естественных ресурсов данной структуры, а также вследствие привлечения ресурсов поверхностных вод [40]. К этому типу принадлежит большая группа месторождений, связанных с корами выветривания (древними и современными) массивов интрузивных, эффузивных, метаморфических, карбонатных и прочих пород и зон тектонических нарушений этих массивов.

Массивы кристаллических пород гумидной зоны содержат в своих корах выветривания маломинерализованные подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ состава значительной мощности. Воды иного химического состава ($\text{SO}_4\text{-Ca}$ $\text{SO}_4\text{-Na}$) в них редки — они преимущественно связаны с процессами окисления сульфидов. Редкими являются также подземные воды

$\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ состава – их формирование происходит преимущественно в пределах массивов щелочных и ультраосновных пород (типа Хибинского, Ловозерского, Вишневогорского и др.).

Ухудшение качества подземных вод кор выветривания массивов кристаллических пород гумидной зоны связано преимущественно со снижением их Eh с глубиной. Так, в корях выветривания полесской части Украинского кристаллического массива уже на глубине нескольких десятков метров подземные воды характеризуются значениями $\text{Eh} < < 300$ мВ и соответственно высокими концентрациями железа и марганца. В корях выветривания массивов щелочных и ультраосновных пород ухудшение качества подземных вод может происходить вследствие увеличения концентраций фтора, ниобия, титана.

Совершенно иная ситуация характерна для подземных вод кор выветривания массивов аридной зоны. В них формируются более минерализованные воды с повышенными концентрациями SO_4^{2-} , Cl , Sr . При этом частой является вертикальная трансформация геохимических типов по общей схеме $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$, что вызывает соответствующее увеличение концентраций фтора. Типичны в этом отношении приазовская часть Украинского кристаллического массива, многие массивы южной части Забайкалья.

В случае наличия в районе месторождения питьевых вод сульфидной минерализации подземные воды обогащаются сульфатами и многими компонентами этой минерализации (Fe, Zn, Cu, Pb, As, Hg, Mo, W, Cd, Ni, Co, Se). Среди них особо опасными являются As, Hg, Cd, Se. Вследствие высокой токсичности эти элементы имеют минимальные значения ПДК. Известны случаи отравления населения мышьяком при расположении водозаборов вблизи горнорудных предприятий. Часто в подземных водах наблюдается увеличение концентраций бериллия в районах массивов гранитоидных пород, особенно гидротермальноизмененных и пегматоидных. Содержание бериллия в таких водах увеличивается и может достигать $n \cdot 10$ мкг/л.

Особыми геохимическими свойствами обладают напорные трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений массивов кристаллических пород. Во-первых, в зонах таких нарушений относительно быстро (уже на первых десятках метров) может происходить смена геохимических типов подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$, сопровождающаяся увеличением концентраций в них фтора (типичные ситуации наблюдаются в Забайкалье, Приморском и Хабаровском краях, Средней Азии). Во-вторых, в зонах тектонических нарушений может происходить быстрое снижение Eh подземных вод. Это явление особенно характерно для древних структур, сложенных песчано-сланцевыми породами (типичные ситуации наблюдаются в Донецкой складчатой области, Казахстане, ряде районов Средней Азии, где воды зон тектонических нарушений характеризуются постоянно высокими концентрациями железа и марганца). Весьма опасными для употребления являются напорные трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений массивов щелочных пород (особенно агпаитового типа). Эти воды чаще имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состав при

высоких (до 10 и более) значениях pH и высокие концентрации многих токсичных элементов (F, Nb, Ti, Sr и др.). В альпийских структурах подземные воды зон тектонических нарушений, как правило, имеют высокое качество при больших концентрациях кислорода до глубины нескольких сотен метров. Что же касается карбонатных массивов трещинно-карстовых пород, то высокое качество их вод обусловлено значительными концентрациями кислорода и кальция, препятствующих миграции многих нормируемых элементов.

Месторождения в области развития многолетнемерзлых пород. Несмотря на расположение в гумидной зоне, подземные воды этих месторождений могут иметь пеструю минерализацию, варьирующую от первых десятков миллиграммов на литр до 1,5 г/л и более. Эта пестрота связана с процессами вымораживания, которое может привести не только к увеличению минерализации подземных, особенно межмерзлотных вод, но и к формированию разнообразных геохимических типов подземных вод. Начальные стадии вымораживания характеризуются увеличением жесткости подземных вод, затем вследствие осаждения CaCO_3 происходит уменьшение жесткости и формируются $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с pH до 9. Минерализация таких щелочных содовых вод может достигать 10 г/л [1]. Наиболее часто эти воды формируются в тех случаях, когда в их образовании принимают участие песчано-сланцевых породы, в ионообменном комплексе которых преобладает натрий. Формирование вод подобного химического состава автоматически ведет к увеличению в них концентраций фтора до 10 мг/л. В тех случаях, когда в вымораживании участвуют поровые воды засоленных пород, минерализация увеличивается еще в большей степени и составляет несколько десятков граммов на литр, при этом формируются воды $\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ и Cl-Na состава. Важно подчеркнуть, что процессы промерзания и таяния в геохимическом отношении не являются обратимыми, они не ведут к тождественности химического состава первичных замерзающих вод и вод, формирующихся в результате оттаивания. При таянии в раствор более активно переходят наиболее растворимые соединения и поэтому при ежегодно повторяющихся промерзаниях и оттаиваниях в надмерзлотных водах происходит накопление Na^+ и HCO_3^- . Н.П. Анисимова [1] показала, что при засоленности пород повторяющиеся циклические криогенные процессы могут привести к увеличению минерализации до десятков граммов на литр. Такие минерализованные воды образуют линзы криопэггов с отрицательными температурами воды. Эти линзы чаще формируются на глубине наиболее значительных годовых колебаний температуры (для Центральной Якутии это 4–6 м).

Для месторождений подземных вод в многолетнемерзлых породах характерна отчетливо выраженная окислительно-восстановительная зональность. Причина заключается в том, что вымораживание подземных вод, происходящее в условиях изоляции от атмосферы, ведет к снижению (до < 300 мВ) их Eh. В результате в подземных водах увеличивается концентрация железа и марганца. В дальнейшем вследствие процессов сульфатредукции значения Eh могут быть снижены до отрицательных.

Таким образом, формирование химического состава подземных вод районов развития многолетнемерзлых пород вследствие процессов вымораживания ведет не только к увеличению их минерализации и концентраций в них SO_4^{2-} , Cl , HCO_3^- , CO_3^{2-} но и к накоплению определенного комплекса нормируемых компонентов. Наиболее частыми среди них являются F, Fe, Mn. Фтор- и железосодержащие подземные воды относительно широко распространены в северных районах зоны многолетнемерзлых пород, осложняя решение проблемы водоснабжения целого ряда поселков и городов.

Месторождения подземных вод песчаных массивов пустынь и полупустынь. Эти месторождения обычно приурочены к линзам или зонам развития пресных вод среди солоноватых и соленых. Несмотря на нахождение в аридной зоне грунтовых вод континентального засоления, подземные воды этих линз характеризуются относительно небольшой минерализацией и хорошим качеством. В линзах пресных вод могут быть заключены значительные запасы пресных и солоноватых подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава. Воды с таким химическим составом представляют собой локальные скопления, залегающие часто без водоупоров на поверхности соленых вод. Между соленой и пресной водой имеется отчетливо выраженная переходная зона, в пределах которой общая минерализация воды закономерно уменьшается от более 10 до 0,5 г/л, а состав ее меняется от хлоридно-натриевого до гидрокарбонатно-натриевого. Пресные воды линз, как правило, имеют высокое качество, содержат минимальные концентрации нормируемых элементов. Ухудшение качества этих вод происходит преимущественно вследствие подтягивания при эксплуатации месторождений более минерализованных вод с повышенными концентрациями SO_4^{2-} и Cl . В связи с этим контуры линз пресных вод изменяются во времени и пространстве. Эти перемещения границ линз зависят от методов и режима их эксплуатации. В работе Н.Г. Шевченко, Н.А. Абрамовой и И.Н. Савенкова охарактеризованы математические модели, используемые при прогнозе изменения качества вод пресных линз при различных методах их эксплуатации.

Месторождения в межморенных отложениях. В неблагоприятных случаях подземные воды таких месторождений могут объединять как последствия антропогенных загрязнений, так и отрицательные качества напорных вод с низкими положительными значениями Eh. Часто это обстоятельство вызывает сопряженное увеличение концентраций нитратов (100 мг/л и более), железа и марганца. Так, на территории белорусского Полесья 45 % скважин, эксплуатирующих водоносные горизонты в межморенных отложениях, дают воду с содержанием железа > 1 г/л. Наиболее высокие концентрации железа и марганца характерны для подземных вод заболоченных территорий, в пределах которых имеются мощные источники органических веществ. В то же время в районах использования сельскохозяйственных удобрений эти воды содержат и повышенные концентрации нитратов.

Среди нормируемых элементов (ГОСТ 2874–82) имеются две группы разных по своей значимости при оценке качества подземных вод. Первую группу образуют элементы, ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных подземных водах и являюся соизмеримыми с ними. Это фтор (0,7–1,5 мг/л), железо (0,3 мг/л), бериллий (0,0002 мг/л), селен (0,001 мг/л), стронций (7,0 мг/л), марганец (0,1 мг/л). Такие концентрации перечисленных элементов в подземных водах образуются вследствие естественных процессов формирования их химического состава и поэтому элементы этой группы вносят наибольшие трудности в решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения. Вторая группа включает элементы, ПДК которых намного больше их фоновых естественных концентраций в маломинерализованных подземных водах. Такими элементами являются медь (1,0 мг/л), молибден (0,25 мг/л), свинец (0,03 мг/л), цинк (5,0 мг/л). Эти элементы не вносят трудности в решение проблемы водоснабжения, так как их концентрации, соизмеримые с гостимируемыми, обнаруживаются только в кислых и высокоминерализованных водах, а в пресных незагрязненных водах они геохимически нереальны. Здесь ограничимся кратким изложением геохимии элементов преимущественно первой группы, поскольку при решении вопросов водоснабжения во многих регионах они являются наиболее важными.

СТРОНЦИЙ

В образовании земной коры стронций является геохимическим аналогом кальция и это во многом определяет геохимию стронция в подземных водах. Стронций и кальций имеют близкие значения: 1) радиусов ионов (по Г.Б. Бокию и Н.В. Белову $Ri_{Ca^{2+}} = 1,04 \cdot 10^{-8}$ см, $Ri_{Sr^{2+}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$ см); 2) растворимости соединений с анионами подземных вод ($PP_{CaCO_3} = n \cdot 10^{-9}$, $PP_{SrCO_3} = n \cdot 10^{-9}$, $PP_{CaSO_4} = n \cdot 10^{-5}$, $PP_{SrSO_4} = n \cdot 10^{-7}$, $PP_{CaF_2} = n \cdot 10^{-11}$, $PP_{SrF_2} = n \cdot 10^{-9}$, растворимость $CaCl_2 \cdot 6H_2O = 745$ г/кг, $SrCl_2 \cdot 6H_2O = 529$ г/кг.); 3) констант устойчивости комплексов соединений (табл. 12).

Кальций и стронций характеризуются также близкими значениями следующих параметров:

Элемент	Ca	Sr
Ионный потенциал	1,92	1,67
Электроотрицательность, кДж/моль	574	523
Теплота гидратации, МДж	1,58	1,32

Сравнительная оценка физико-химических свойств кальция и стронция показывает, что стронций, обладая меньшими значениями ионного потенциала, электроотрицательности, должен быть еще более слабым

Таблица 12

Константы устойчивости комплексных соединений кальция и стронция различного состава (по Г.А. Волкову и Г.А. Соломнну)

Анионы	Кальций		Стронций	
	MeL ₁	MeL ₂	MeL ₁	MeL ₂
ОН ⁻	1,23	0,009	0,96	0,009
Г ⁻	0,73	-0,88	0,25	-0,88
СГ ⁻	-0,1	0,001	0,03	0,001
SO ₄ ²⁻	2,31	4,0 (?)	2,55	4,4 (?)
HCO ₃ ⁻	1,24	2,1	1,24	2,1
CO ₃ ²⁻	3,15	5,5	2,9	5,0
NO ₃ ⁻	0,7	1,1	0,58	0,90
H ₂ PO ₄ ⁻	0,7	1,1	0,72	1,2
HPO ₄ ²⁻	2,74	4,7	2,13	3,7
PO ₄ ³⁻	6,46	11,13	6,7	11,8
CH ₃ COO ⁻	1,09	-	1,05	
ФК ²⁻	3,64	6,4	3,6	6,3

комплексообразователем, чем кальций, а по способности к ионообменной сорбции должен превосходить кальций (исходя из значений теплоты гидратации, двухвалентные катионы располагаются в следующий ряд: Ba > Sr > Ca > Mg).

Переход стронция из пород в воду. Стронций (кларк 0,034 %), занимающий изоморфные позиции в кристаллических решетках минералов, при взаимодействиях "вода-порода" переходит в водную фазу в результате селективного выщелачивания. Если стронций присутствует в породах в виде собственных минералов, то происходит растворение этих минералов. SrCO₃ является труднорастворимым соединением (ПР 1,6·10⁻⁹), но его растворимость, как и растворимость CaCO₃, увеличивается в кислой среде при понижении рН и увеличении концентраций CO₂ в системе, так как SrCO₃ + H⁺ = Sr²⁺ + HCO₃⁻ и SrCO₃ + H₂O + CO₂ = Sr²⁺ + 2HCO₃⁻.

Гораздо более растворимым соединением является SrSO₄ (ПР 2,14·10⁻⁷). Несложный расчет для равновесных условий показывает:

а) в воде с минерализацией ≈ 1 г/л при насыщении ее SrSO_4 должно содержаться $\text{Sr} \sim 81$ мг/л и $\text{SO}_4^{2-} \sim 89$ мг/л (принятые коэффициенты активности 0,5); б) при изменении концентрации SO_4^{2-} от 10 до 1000 мг/л концентрация Sr соответственно изменяется от 720 до 7 мг/л. В связи с этим в сульфатных водах может присутствовать Sr в высоких (выше ПДК) концентрациях. Уменьшение концентрации стронция в связи с нарастанием концентрации сульфатов может происходить только при их значениях более 1000 мг/л, что значительно выше ПДК сульфатов в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения.

В данном случае была рассмотрена растворимость SrSO_4 преимущественно в чистой воде, но природные подземные воды содержат другие анионы и катионы, которые могут влиять на растворимость SrSO_4 . В общем случае растворимость SrSO_4 увеличивается при наличии в подземной воде катионов и анионов, образующих с Sr^{2+} и SO_4^{2-} устойчивые комплексные соединения. Это прежде всего катионы поливалентных элементов Fe^{3+} , Al^{3+} и др., а также анионы ФК^{2-} , PO_4^{3-} и др.

Распространение стронция в маломинерализованных подземных водах. Содержания стронция в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения изменяются от < 1 мг/л в грунтовых водах наиболее увлажненных районов гумидной зоны до 30 мг/л в грунтовых и напорных пластовых и трещинно-жильных водах повышенной минерализации. При этом следует подчеркнуть, что концентрации стронция выше ПДК — достаточно распространенное для подземных вод явление. Сульфаты и хлориды стронция являются хорошо растворимыми соединениями, поэтому в общей схеме геохимической зональности подземных вод содержания Sr в грунтовых, а также в напорных пластовых и трещинно-жильных водах различных гидрогеологических структур увеличиваются с ростом их минерализации. Это особенно характерно для подземных вод, увеличение минерализации которых происходит за счет нарастания концентраций Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl . Поэтому в общем случае существует геохимическая зональность распространения Sr в подземных водах, принципиально соответствующая распространению в них кальция. В связи с этим же грунтовые воды аридной зоны обычно обогащены стронцием, а в схеме вертикальной зональности напорных подземных вод происходит увеличение концентраций Sr совместно с нарастанием в них концентраций Ca .

Имеются две основные генетические причины накопления Sr в подземных водах — испарительное концентрирование грунтовых вод в аридной зоне и увеличение минерализации напорных вод при взаимодействии с породами, содержащими сульфаты Ca и Sr . Это достаточно распространенные явления и поэтому имеется достаточно много гидрогеохимических провинций, подземные воды которых (грунтовые и напорные) содержат такие концентрации, превышающие ПДК (см. гл. 5).

На фоне таких региональных зональных распространений стронция в подземных водах существуют локальные возрастания его концентраций, особенно характерные для участков распространения в породах целестина и других стронцийсодержащих минералов, а также для районов распространения карбонатных рифовых массивов, породы которых часто обога-

щены стронцием. Характерной особенностью подземных вод на таких участках является снижение значений Ca/Sr до 5–15.

Расчеты, основанные на методах физико-химической термодинамики, показали, что основные состояния Sr в маломинерализованных подземных водах представлены Sr^{2+} , $SrSO_4^0$, $SrCO_3^0$. Последние две формы в маломинерализованных водах могут иметь значение только соответственно в сульфатных и карбонатных (при $pH > 8,5$) водах. Но даже в таких водах значимость этих форм не превышает 20 %. Поэтому следует считать, что основным состоянием стронция в маломинерализованных водах хозяйственно-питьевого назначения является Sr^{2+} . Следовательно, распределения Sr в маломинерализованных водах должны ограничиваться значением ПР наименее растворимого соединения ($SrCO_3$). Поэтому содержания стронция в таких подземных водах уменьшаются с ростом концентраций $\Sigma HCO_3^- + CO_3^{2-}$ и в связи с этим щелочные $HCO_3^- (CO_3)^-Na$ воды содержат минимальные его концентрации.

Что же касается влияния растворимости сульфата стронция на его распределение в подземных водах, то оно имеет место только при использовании подземных вод с очень высокими (> 1000 мг/л) концентрациями SO_4^{2-} . В таких водах $a_{Sr^{2+}} + a_{SO_4^{2-}}$ может достичь ПР $SrSO_4$. Эмпирические данные показывают, что предел содержания Sr в таких водах достигает 30 мг/л. При дальнейшем увеличении концентраций SO_4^{2-} содержание стронция уменьшается в соответствии с ПР $SrSO_4$.

Важное биогеохимическое значение имеет величина Ca/Sr подземных вод. Использование подземных вод с малым (< 100) значением этого показателя может привести к возникновению среди населения урвской эндемии. При одновременном в кинетическом отношении переходе Sr и Ca из средних магматических и осадочных пород должны формироваться подземные воды с величиной Ca/Sr порядка $n \cdot 100$. В реальных подземных водах изменчивость этих соотношений гораздо большая. В грунтовых водах оно изменяется от 5 в подземных водах зон целестиновой минерализации до $n \cdot 100$ в более минерализованных водах аридной зоны. Причина увеличения значения Ca/Sr в грунтовых водах аридной зоны заключается в том, что в соответствии с энергетическим рядом сорбции двухвалентных элементов Sr лучше Ca сорбируется глинистыми образованиями, и при увеличении минерализации подземных вод в мелкодисперсных породах концентрации Ca повышается быстрее, чем концентрация Sr.

В пластовых и трещинно-жильных маломинерализованных напорных водах величина Ca/Sr изменяется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 100$. Причины таких изменений заключаются преимущественно в вариациях геохимических особенностей водовмещающих пород (наличие в них гипса, целестина и т. д.).

БЕРИЛЛИЙ

Бериллий является типичным 8-электронным элементом-комплексобразователем, образующим устойчивые комплексные соединения с F^- , OH^- , FK^{2-} . Его основными формами миграции в околонефтральных под-

земных водах являются Be^{2+} , $\text{Be}(\text{OH})_n^{2-n}$, BeF_n^{2-n} , $\text{Be}(\text{F}, \text{OH})_n^{2-n}$. Ниже приведены константы нестойкости комплексных соединений бериллия (по литературным данным).

Анионы	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
OH^-	7,5	10	—	—
F^-	4,29	3,78	2,97	2,0
COO_2^-	4,0	2,52	—	—
ФК^-	>10	—	—	—

При минимальных концентрациях F^- и органических веществ значительная часть активности Be в околонеutralных водах представлена гидроксидсоединениями $\text{Be}(\text{OH})_n^{2-n}$. При увеличении концентраций F^- в подземных водах образуется целая гамма фторкомплексных и смешанных фтороксокомплексных соединений бериллия BeF_n^{2-n} , $\text{Be}(\text{F}, \text{OH})_n^{2-n}$, при этом с ростом концентраций F^- образуются все более координационно насыщенные фторкомплексы, а равновесие в их ряду $\text{BeF}^+ \rightleftharpoons \text{BeF}_2^0 \rightleftharpoons \text{BeF}_3^- \rightleftharpoons \text{BeF}_4^{2-}$ сдвигается к конечным членам ряда. Сейчас также известно, что в подземных водах с высокими содержаниями органических веществ (особенно фульвокислот) среди состояний Be преобладают его комплексные соединения с органическими веществами, поскольку устойчивость таких соединений значительна (pK более 10).

Комплексообразование Be приводит к увеличению его геохимических диапазонов водной миграции. Это связано с хорошей растворимостью комплексных солей Be (например, растворимость Na_2BeF_4 при 20°C равна 1,45 %) и с отрицательным влиянием комплексообразования на процессы гидролиза и соосаждения Be гипергенными образованиями.

Бериллий не только элемент-комплексообразователь, но и элемент-гидролизат. PR гидроксида Be по данным разных авторов составляет $2 \cdot 10^{-18}$ – $2 \cdot 10^{-26}$. Это означает, что при отсутствии комплексообразования кислотно-щелочной диапазон водной миграции Be должен быть ограниченными кислыми средами, а осаждение природных его концентраций должно начинаться с pH 5–6 и заканчиваться в диапазоне pH 7–8 (до концентраций 0,1 мкг/л). Комплексообразование Be , препятствуя гидролизу, сдвигает диапазон его проявления в щелочную сторону. Этот диапазон зависит от устойчивости комплексных соединений. Например, расчет состояний Be в водной системе Be^{2+} – F^- – OH^- показал, что при содержаниях F^- 5–10 мг/л, заметное разрушение фторкомплексов и осаждение Be начинается с pH 6,5–7. Для концентраций Be , превышающих ПДК (при pH 8–8,5), необходимо содержание $\text{F}^- > 20$ мг/л. Таким образом, основой увеличения концентраций Be в околонеutralных водах является его комплексообразование, особенно с F^- и, вероятно, с органическими веществами гумусового ряда. Поэтому все процессы разрушения комплексных соединений Be обычно способствуют его осаждению и соосаждению из подземных вод. Помимо гидролиза важнейшим из таких процессов является процесс связывания кальцием аддендов (F^- и органических веществ), с которыми комплексируется бериллий, в плохорастворимые

соединения (типичная реакция $\text{BeF}_2^0 + \text{Ca}^{2+} = \text{CaF}_2 + \text{Be}^{2+}$). В результате таких реакций Ве остается незащищенным от процессов гидролиза и соосаждений и выводится в твердую фазу. Поэтому в подземных водах обычно наблюдается обратная зависимость Ве и F^- , с одной стороны, и Ca^{2+} — с другой.

Зона интенсивной водной миграции Ве ограничена преимущественно грунтовыми водами. В них наблюдается максимальная амплитуда изменения его концентраций. Существуют региональные и локальные факторы, определяющие распространение Ве в грунтовых водах.

Региональные факторы тесно связаны с горизонтальной геохимической зональностью грунтовых вод. В связи с тем что высокие концентрации Ca^{2+} оказывают разрушающее действие на комплексные соединения Ве, в общей схеме геохимической зональности грунтовых вод благоприятность для водной миграции Ве уменьшается по мере перехода от маломинерализованных обогащенных органическим веществом грунтовых вод гумидной зоны к более минерализованным водам аридной зоны континентального засоления. Особенно неблагоприятные условия для водной миграции Ве характерны для кальциевых ландшафтов аридной зоны, в водах которых содержания Ве минимальны и даже в пределах бериллийсодержащих месторождений не превышают $0,1$ мг/л.

Локальные факторы действуют в каждой региональной гидрогеохимической зоне и связаны с влиянием распределений Ве в породах. средние концентрации которого составляют $3,8 \cdot 10^{-4}$ (3,8 мг/кг). Но существуют бериллиевые металлогенические провинции, породы которых имеют региональные концентрации Ве, значительно превышающие его кларковые концентрации и достигающие $n \cdot 10$ мг/кг. Еще большие ($0, n\%$) концентрации Ве характерны для зон бериллиевой минерализации, в которых распространены собственные минералы бериллия — силикаты, оксиды и сульфиды. В любой гидрогеохимической зоне подземные воды, формирующиеся в породах с его повышенными концентрациями, могут иметь большие концентрации Ве. Но эта вероятность реализуется только при условии взаимодействия таких бериллиеносных пород со строго определенными геохимическими типами подземных вод. В соответствии с теорией координационных (комплексных) соединений максимальной способностью извлекать Ве из пород и накапливать его обладают кислые и околонейтральные воды с высокими концентрациями F^- и органических веществ гумусового ряда. В связи с этим с точки зрения решения проблем хозяйственно-питьевого водоснабжения наиболее опасными по отношению к Ве являются:

1. Подземные воды районов бериллиевых месторождений в гумидной зоне. В целом вся гумидная зона опасна по бериллию в подземных (особенно грунтовых) водах. Эта опасность особенно возрастает при увеличении концентраций фтора в подземных водах и их формировании в пределах массивов интрузивных и эффузивных пород бериллиевых провинций. Концентрации Ве достигают n мг/л.

2. Фтороносные подземные воды районов и зон пневматолито-гидротермальных бериллийсодержащих месторождений. В пределах всех гидро-

геохимических зон такие подземные воды всегда содержат высокие (гораздо более ПДК) концентрации Be, достигающие в экстремальных случаях $n \cdot 100$ мкг/л. Опасность таких вод увеличивается с ростом в них концентраций F^- .

3. Подземные воды зон гидротермальной метаморфизации районов сульфидных месторождений. Увеличение концентраций Be в подземных водах в данном случае связано с ростом кислотной агрессивности (возрастание концентраций H^+), происходящей вследствие окисления дисульфидов (особенно пирига), сопровождающих гидротермальную метаморфизацию пород. Концентрации Be в таких водах достигают $n \cdot n \cdot 10$ мкг/л.

Среди напорных вод максимальные концентрации бериллия, превышающие ПДК ($0, n \cdot n$ мкг/л), известны преимущественно в трещинно-жилльных водах массивов магматических (особенно интрузивных) пород. Концентрации Be в таких напорных водах еще более увеличиваются в случае гидротермальной метаморфизации этих пород, сопровождающейся наличием сульфидов и фторидов. Формирующиеся в этих породах SO_4 -Na напорные трещинно-жилльные воды с повышенными концентрациями F^- могут иметь очень высокие концентрации Be ($n \cdot n \cdot 10$ мкг/л). Важно отметить, что разгрузка подобных бериллийсодержащих подземных вод в верхние водоносные горизонты приводит к локальному увеличению концентрации в них Be. При этом концентрации Be в таких водах обычно увеличиваются при интенсивной эксплуатации их месторождений. Это особенно характерно для тех случаев, когда при эксплуатации месторождений естественные соотношения между напорами сдвигаются в пользу нижних водоносных горизонтов.

ЖЕЛЕЗО*

Железо является элементом, присутствие которого чрезвычайно осложняет решение проблемы водоснабжения во многих регионах. В пределах гумидной зоны, а также во многих регионах центра и юга СССР (Донбасс, Украинский кристаллический массив, Полесье и многие другие) значительная часть ресурсов подземных вод представлена железосодержащими водами. Некондиционные железосодержащие подземные воды вообще широко используются в хозяйственно-питьевом водоснабжении, но далеко не везде подвергаются технологическому очищению от железа. Следует отметить, что геохимия железа в подземных водах оказалась довольно сложной. Ранее считалось, что высокие концентрации Fe возможны только в бескислородных и бессильфидных околонейтральных водах. Такие суждения были основаны на вероятности протекания в кислородсодержащих околонейтральных водах последовательных процессов окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ и гидролиза $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3^0$ с после-

* В изучении геохимии железа в подземных водах принимали участие Г.А. Соломин, В.П. Закутин, Т.П. Шпак, Л.П. Крайнова.

дующим $\text{Fe}(\text{OH})_3^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{тв})$, а в сульфидсодержащих водах — процесс образования сульфидов железа. Между тем в последнее время в результате специальных гидрогеохимических исследований и в кислородсодержащих и в сульфидных водах обнаружены относительно высокие (по отношению к ПДК) концентрации железа. Это привело к пересмотру геохимии железа в подземных водах с позиций его форм миграции в них.

Железо — переходный элемент-комплексообразователь с переменной валентностью. Это определяет значительные сложности его геохимии в подземных водах. Следующие качества железа как химического элемента определяют эти особенности: а) малая растворимость гидроксида железа ($\text{IP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$) и высокая его окислительная способность ($\text{IP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-15}$); б) окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ с последующим гидролизом $\text{Fe}^{3+} + n\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и образованием малорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{тв})$; в) образование малорастворимых соединений с сульфидным ионом $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{FeS}$; $\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^{2-} = \text{FeS}_2$ ($\text{IP}_{\text{FeS}} = n \cdot 10^{-20}$, $\text{IP}_{\text{FeS}_2} = n \cdot 10^{-30}$); г) образование малорастворимых соединений со многими анионами подземных вод ($\text{IP}_{\text{FeCO}_3} = n \cdot 10^{-11}$, $\text{IP}_{\text{FePO}_4} = n \cdot 10^{-27}$); д) способность к образованию комплексных соединений с OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , F^- и органическими веществами, особенно с веществами гумусового ряда — с фульво- и гуминовыми кислотами. Ниже приведены суммарные константы устойчивости этих соединений (по литературным данным):

$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^+$	4,5	$\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- = \text{FeF}^{2+}$	6,0
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$	7,4	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{F}^- = \text{FeF}_2^+$	10,8
$\text{Fe}^{2+} + \text{F}^- = \text{FeF}^+$	1,4	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{FeF}_3^0$	13,8
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^+$	0,3	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	1,5
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^0$	2,2	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$	2,4
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3^0$	4,7	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_3^0$	1,0
$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeHS}^+$	5,8	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^+$	4,0
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_2^0$	9,0	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5,4
$\text{Fe}^{2+} + \text{ФК}^{2-} = \text{FeФК}^0$	4,7	$\text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3^+$	9,7
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{ФК}^{2-} = \text{Fe}(\text{ФК})_2^{2-}$	8,0	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} = \text{FeФК}^+$	7,1
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^{2+}$	11,8	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{ФК}^{2-} = \text{Fe}(\text{ФК})_2^-$	12,5
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	22,3	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + \text{OH}^- = \text{FeФКОН}^0$	20,1
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	30,0	$\text{Fe}^{3+} + \text{ФК}^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{FeФК}(\text{OH})_2^-$	30,5

Содержания Fe в породах земной коры значительны (> 4%), но прямой зависимости между содержаниями его в породах и в подземных водах нет. Так, кислородсодержащие подземные воды с высоким Eh, формирующиеся в породах с повышенными концентрациями Fe, чаще содержат минимальные его концентрации. В то же время бескислородные подземные воды с низкими положительными значениями Eh, формирующиеся в породах с кларковыми концентрациями Fe, всегда содержат высокие его концентрации. Причина в том, что растворимость большинства соединений двухвалентного железа значительно больше растворимости трехвалентного.

Таким образом, на границе "порода — подземная вода" всегда существует основательное преломление концентраций Fe, зависящее от геохими-

ческих (особенно Eh) свойств подземных вод и вероятных форм железа в этих водах.

Формы железа в подземных водах. В подземных водах железо находится в растворенных (неорганических и органических) и коллоидных (неорганических и органических) формах. Между растворенными и коллоидными формами существует непрерывный переход, точную границу которого провести невозможно. Действительно, величина первичных зерен гидроксидов и сульфидов железа (например, гидротроилита) может быть менее 0,2 мкм и в то же время размер растворенных соединений Fe с высокомолекулярными органическими веществами (фульвокислоты и др.) может составлять более 1 мкм. На основании результатов расчетных и экспериментальных исследований [5] выработаны следующие принципиальные положения, определяющие трансформации химических состояний Fe в околонейтральных подземных водах.

1. При отсутствии органических веществ в кислородсодержащих водах при $\text{pH} > 5$ резко (на 99,0–99,9 %) преобладает соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. По Г.А. Соломину, константа реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ равна $2,9 \cdot 10^{-7}$. На основании этой константы, а также сведений о константах нестойкости вероятных комплексных соединений железа (гидроксидных, сульфатных, карбонатных и др.) вычислена возможная суммарная концентрация неорганических форм Fe(III) в кислородсодержащих водах для случая их равновесия с осадком $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$. При $\text{pH} > 5$ она оказалась равной 17 мкг/л. Это означает, что в системе неорганических комплексных соединений железа процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ и гидролиз Fe^{3+} при $\text{pH} > 5$ должны приводить к практически полному удалению Fe из кислородсодержащих подземных вод. При достижении $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ в результате полимеризации формируются коллоиды этого соединения, являющиеся важной формой нахождения Fe в кислородсодержащих водах. Полимеризация и коллоидообразование становятся особенно заметными при $\text{pH} > 4$ и возрастают с ростом концентраций OH^- в растворе.

2. В бескислородных и бессульфидных водах среди состояний железа преобладает Fe^{2+} . Меньшее значение имеют комплексные соединения FeHCO_3^+ , FeSO_4^0 , FeCO_3^0 .

3. В присутствии H_2S и HS^- растворенные состояния железа по своей значимости располагаются в следующий ряд: $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n} > \text{Fe}(\text{OH})^+ > \text{Fe}^{2+}$. Этот вывод сделан на основе специальных расчетов равновесий в сульфидных водах [5]. При этом установлено, что суммарное содержание гидросульфидных комплексов на несколько порядков может превышать концентрацию Fe^{2+} . Чем больше концентрации гидросульфидной серы и меньше значение Eh, тем большее значение имеют гидросульфидные соединения Fe(II) в общей совокупности его состояний в подземных водах. Значимость гидросульфидных комплексов в сульфидных водах зависит от величины $a_{\text{HS}^-}/a_{\text{OH}^-}$. При минимальных значениях этого отношения преобладают FeOH^+ и Fe^{2+} , с ростом величины этого отношения возрастает значимость гидросульфидных комплексов.

4. Среди органических веществ подземных вод важнейшее влияние на физико-химические состояния Fe в подземных водах хозяйствен-

Таблица 13

Концентрации Fe(III) в системе $Fe^{3+} - ФК - OH^-$ в равновесии с $Fe(OH)_3^*$ (тв)

Концентрация ФК, мг/л	рН							
	4,7	4,9	5,7	5,9	6,7	6,9	7,7	7,9
0	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1	0,66	0,25	0,09	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01
5	3,2	1,2	0,4	0,1	0,04	0,02	0,01	0,01
10	6,5	2,4	0,8	0,2	0,08	0,03	0,02	0,01
20	13,1	4,7	1,7	0,4	0,14	0,04	0,02	0,01
50	32,9	11,8	4,2	0,9	0,34	0,08	0,04	0,02

* Расчеты выполнены Г.А. Соломиным по программе MIF-1 (25 °С, М < 1 г/л).

но-питьевого назначения оказывают фульвокислоты (ФК) и низкомолекулярные карбоновые кислоты. Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений железа типа $Fe:ФК$ при рН 3–7 для Fe^{2+} составляют 4–5, а для Fe^{3+} 7–9. Относительно высокая устойчивость соединений Fe с ФК определяет высокую вероятность образования в подземных водах комплексных соединений Fe с этими веществами. Выполненный в работе [12] расчет (с помощью ЭВМ) состояний железа с учетом комплексообразования с ФК показал, что в высокоцветных водах до 100 % Fe(III) или до 90 % Fe(II) связано в фульватные и гидроксидофульватные соединения. Поскольку соединения железа с ФК образуют крупные (> 1 мкм) формы, то такие соединения часто относят к коллоидной фракции. Расчеты, выполненные Г.А. Соломиным, показали, что фульвокислоты могут удерживать в подземных водах высокие концентрации Fe^{3+} , при этом его концентрации увеличиваются с ростом содержания ФК и уменьшением рН среды (табл. 13).

Менее изучены соединения Fe с оксикарбоновыми кислотами. Наиболее важными среди них в подземных водах являются уксусная, щавелевая, лимонная, винная. Устойчивость комплексных соединений Fe с анионами низкомолекулярных кислот значительна. Так, pK первых ступеней комплексообразования изменяются у Fe^{2+} от 5 у оксалатных (щавелевых) комплексов до 30 у тартратных (винных). Устойчивость аналогичных комплексных соединений Fe^{3+} еще более высокая. Поэтому в подземных водах, содержащих эти кислоты, комплексные соединения Fe с их анионами могут быть решающими.

Геохимические свойства железосодержащих подземных вод, используемых при хозяйственно-питьевом водоснабжении. Общая характеристика этих типов вод приведена в табл. 14, а их положение на Eh–рН-диаграмме соединений Fe показано на рис. 14.

Грунтовые воды с высокими концентрациями органических веществ. Геохимический облик этих вод определяется высокими концентрациями ФК и ГК, с которыми Fe^{2+} и особенно Fe^{3+} образуют устойчивые комплексные соединения. Концентрации Fe в таких водах

Таблица 14

Геохимическая характеристика железосодержащих подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении ($M < 1,5$ г/л)

Геохимические типы	Общая гидрогеологическая характеристика	Порядок максимальных содержания Fe	Химический состав	pH	Eh, мВ	Преобладающие формы железа	Типичные представители
Грунтовые воды с высокими содержаниями органических веществ	Грунтовые, грунтово-трещинные воды гумидной зоны	n-n-10	$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$	$< 5-6$	+300 (-200)	Соединения с ФК	Грунтовые воды заболоченных площадей белорусского Полесья, Карелии
Бескислородные и бессульфидные воды с малым содержанием органических веществ	Напорные пластовые воды артезианских бассейнов и трещинно-жильных систем	n-n-10	$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$	6-7,5	+100- (+250)	Fe^{2+} FeSO_4^0 $\text{Fe}(\text{OH})_n^{2-n}$	Напорные пластовые воды малых артезианских бассейнов Дальнего Востока
Сульфидные воды	Напорные пластовые воды артезианских бассейнов	n	$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$	6-8	До -200	$\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$, FeOH^+ , соединения с органическими веществами	Сульфидные пластовые воды Предкарпатского, Ферганского, Западно-Туркменского бассейнов

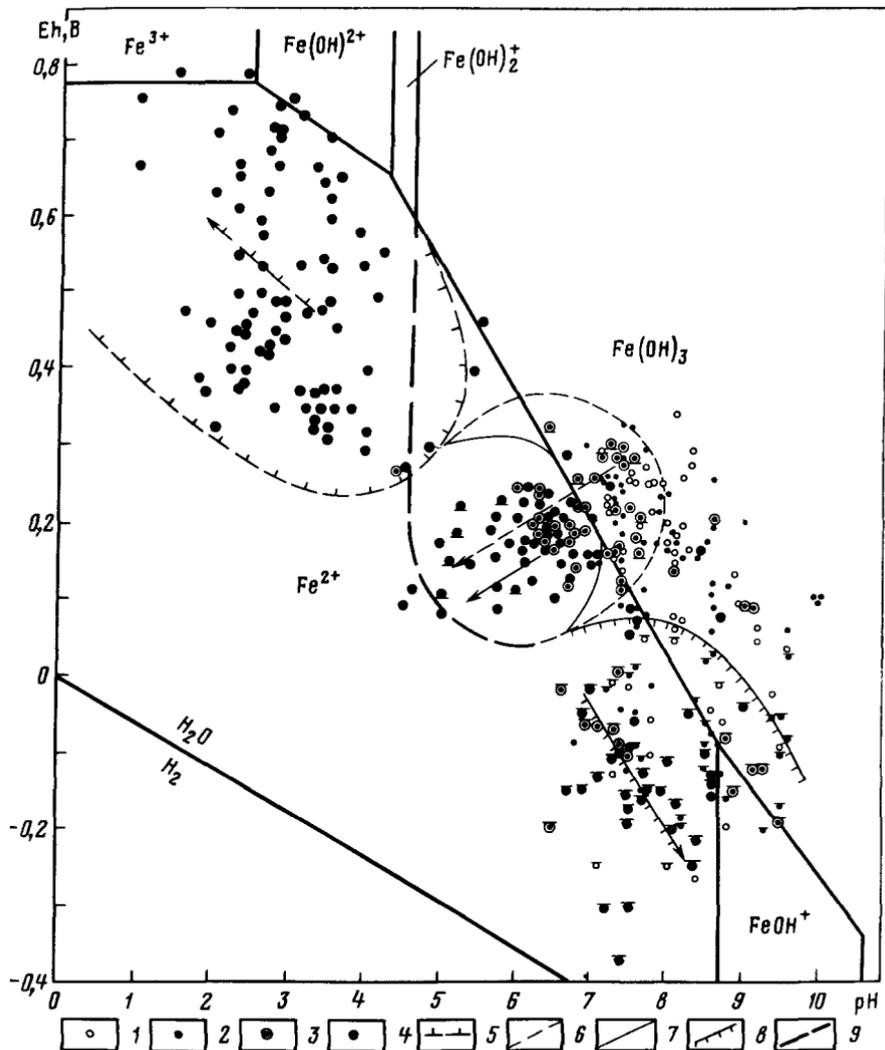


Рис. 14. Расположение различных типов железосодержащих подземных вод на Eh-pH-диаграмме Fe(II)/Fe(III).

Содержание железа в подземных водах, мг/л: 1 - $< 0,3$; 2 - $0,3-1,0$; 3 - $1-5$; 4 - > 5 (черта под знаком относится к водам с высокими концентрациями органических веществ, над знаком - к сульфидным подземным водам). Границы: 5 - кислых кислородсодержащих вод районов сульфидных месторождений; 6 - грунтовых вод с высокими концентрациями органических веществ; 7 - бескислородных и бессульфидных вод с малым содержанием органических веществ; 8 - сульфидных вод; 9 - Eh-pH-граница Fe(II)/Fe(III) в растворе уксусной кислоты. Стрелками показаны направления возрастания концентраций железа в каждом геохимическом типе железосодержащих подземных вод

могут достигать нескольких десятков миллиграммов на литр. При минерализации $\sim 100\text{--}200$ мг/л эти воды содержат значительное количество органических веществ ($\Sigma C_{\text{орг}}$ до 100 мг/л). В составе органических веществ этих вод преобладают (до 90 %) ФК. Их содержания достигают 90 мг/л при обычных содержаниях ГК < 10 мг/л. Подобные железосодержащие подземные воды обычно принадлежат к $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ типу, но в зависимости от свойств пород могут меняться на $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и даже на $\text{SO}_4\text{-Ca}$; рН этих вод с высокими концентрациями ФК и ГК опускается до 4 и ниже. Системой, определяющей рН этих вод, являются фульвокислоты; Eh обычно составляет 100–350 мВ, иногда имеют место отрицательные значения.

Экспериментальные исследования [5] показали, что комплексные соединения Fe с ФК в этих водах в совокупности состояний железа составляют в среднем около 50 %, при этом около половины реальных состояний железа в подземных водах имеют отрицательный знак заряда. Размеры частиц анионных соединений значительны ($> 0,5$ мкм). Этот вывод сделан исходя из данных фильтрации подземных вод через мембранные фильтры с размером пор 0,5 и 0,2 мкм. Такая фильтрация приводит к удалению этих частиц. Таким образом, в подземных водах доля железа, связанного в устойчивые соединения с органическими веществами, во многих случаях оказывается уже меньшей по сравнению с высокоцветными поверхностными водами, описанными в работах Г.М. Варшал. Это, в частности, объясняет тот факт, что в подземных водах, содержащих повышенные концентрации ФК, всегда можно обнаружить значительные концентрации Fe роданидным методом. Специальные исследования степени окисления и структурного положения Fe, связанного в комплексные соединения с ФК и ГК, выполненные с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и электронно-спинового резонанса, показали, что большая часть железа в них находится в виде Fe(III). Основная причина этого заключается в способности комплексных соединений Fe^{3+} с органическими веществами противостоять гидролизу.

Эта способность обусловлена тем, что скрытый в устойчивом комплексном соединении ион Fe^{3+} защищен от процессов гидролиза и других химических взаимодействий. Наши экспериментальные исследования кинетики гидролиза Fe^{3+} в присутствии ФК показали, что интенсивность его гидролиза зависит от количественных соотношений $[\text{ФК}]/[\text{Fe}^{3+}]$ и рН среды. Чем больше величина $[\text{ФК}]/[\text{Fe}^{3+}]$ в растворе, тем медленнее протекает процесс гидролиза и тем больше Fe^{3+} остается в растворе. Максимальные концентрации Fe^{3+} в растворах, содержащих ФК, сохраняются при низких значениях рН среды. Чем больше рН, тем меньшие концентрации Fe^{3+} способны удерживать фульвокислоты, вследствие усиления конкуренции со стороны OH^- .

В этом отношении существует соответствие между результатами экспериментальных и расчетных исследований. Но экспериментальные исследования показали, что даже при рН ~ 7 в условиях высоких (порядка 10) значений $[\text{ФК}]/[\text{Fe}^{3+}]$ в воде могут удерживаться повышенные (до 10 мг/л) концентрации Fe.

В итоге комплексообразования концентрации Fe в околонефтральных кислородсодержащих подземных водах, содержащих органические вещества, могут значительно (на несколько порядков) превышать те его расчетные концентрации (17 мкг/л), которые получены для кислородсодержащих вод с учетом комплексообразования только с неорганическими анионами. В связи с этим в присутствии органических веществ реальный диапазон pH существования соединений Fe в подземных водах повышается до 7, а электродный потенциал системы Fe(III)/Fe(II) понижается в околонефтральных средах до нуля.

Высокая степень устойчивого комплексообразования Fe с органическими веществами в рассматриваемом типе подземных вод определяет трудность его удаления из них. Аэрирование подземных вод с высокими концентрациями ФК обычно не приводит к полному удалению из них железа в течение многих дней и даже недель. Для обезжелезивания этих вод необходимы более сильные окислители, а также реагенты, разрушающие комплексные соединения.

Напорные бескислородные и бессульфидные воды. Эти воды характеризуются относительно высокими концентрациями Fe ($n=10$ мг/л при максимальных ~ 100 мг/л). Причина существования высоких концентраций Fe в этих водах заключается в формировании такого химического состава этих вод, который благоприятен для миграции в них Fe в виде соединений Fe(II).

Гидрогеологические условия формирования этих вод определяют их близкие общие геохимические свойства: гидрокарбонатный и сульфатный состав, аналитическое отсутствие кислорода, пониженные (50–200 мВ) значения Eh, минимальные концентрации ФК и ГК, не превышающие концентраций Fe (первые единицы миллиграммов на литр). На Eh–pH-диаграмме Fe–H₂O железосодержащие подземные воды рассматриваемого типа находятся преимущественно в поле Fe²⁺ (см. рис. 14).

Расчетные и экспериментальные исследования форм миграции железа в бескислородных и бессульфидных водах (при содержаниях CO₂ < 50 мг/л и HCO₃⁻ < 500 мг/л) показали, что в этих водах неорганические состояния железа образуют по своей значимости следующий ряд: Fe²⁺ >>> Fe(OH)⁺ > FeHCO₃⁺, FeCO₃⁰ > FeSO₄⁰.

Доля соединений Fe с органическими веществами в этих водах обычно составляет порядка 10–15 % от общей суммы железа. В связи с этим распределение Fe в рассматриваемых водах контролируется растворимостью его карбонатов. Для конкретных гидрогеохимических условий это наименее растворимое соединение является очень важным для контроля концентраций Fe в бескислородных и бессульфидных водах. Расчеты установили, что приближение $a_{Fe^{2+}} + a_{CO_3^{2-}} \rightarrow PP_{FeCO_3}$ осуществляется при концентрациях HCO₃⁻ + CO₃²⁻ > 200 мг/л и pH > 7,0 (рис. 15). Это означает, что увеличение концентраций Fe происходит при сопряженном уменьшении pH и трансформации FeCO₃ + H₂O + CO₂ = Fe²⁺ + 2HCO₃⁻ (в упрощенном виде FeCO₃ + H⁺ = Fe²⁺ + HCO₃⁻). В этом случае контроль распределения Fe осуществляется уже не плохо растворимым соединением FeCO₃, а относительно хорошо растворимым соединением Fe(HCO₃)₂.

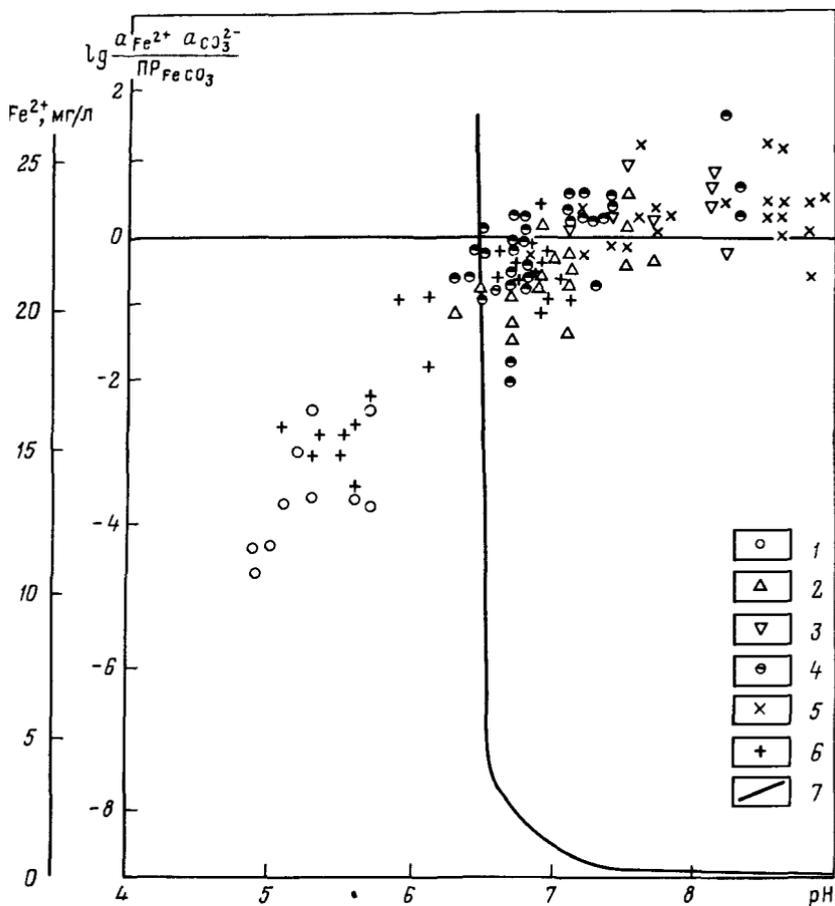


Рис. 15. График зависимости степени насыщения подземных вод (по FeCO_3) от pH (по расчету Г.А. Соломина, выполненному с учетом комплексобразования, для 25°C , программа MIF-I):

1 – болотные воды Белорусского Полесья с высокими содержаниями органических веществ; 2 – бескислородные и бессульфидные напорные воды палеоген-неогеновых горизонтов Припятского бассейна; 3 – бескислородные и бессульфидные напорные воды бучакского горизонта (P_2) Днепровско-Донецкого бассейна; 4 – бескислородные и бессульфидные напорные воды верхнемелового горизонта того же бассейна; 5 – бескислородные и бессульфидные напорные воды нижнесарматского и верхнемелового горизонтов Молдавского бассейна; 6 – грунтовые воды кор выветривания и трещинно-жильные напорные воды Украинского кристаллического массива; 7 – усредненная линия изменения максимально возможных концентраций железа в тех же подземных водах в зависимости от pH (расчетные данные для условий контроля максимальных концентраций железа соединением FeCO_3)

Из ранее приведенных уравнений следует

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2}{p\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad [\text{Fe}^{2+}] = K_1 \frac{p\text{CO}_2}{[\text{HCO}_3^-]^2},$$

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad \text{или} \quad [\text{Fe}^{2+}] = K_2 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

В связи с этим в условиях равновесия концентрация Fe^{2+} в подземных водах должна быть пропорциональна концентрации H^+ , CO_2 и обратно пропорциональна HCO_3^- .

Существование в бескислородных и бессульфидных водах Fe в виде простейших форм определяет быстрое его осаждение из этих подземных вод при их аэрировании. Это осаждение происходит подобно осаждению в модельных растворах, содержащих Fe^{2+} , и осуществляется в течение 2–3 сут.

Сульфидные (сероводородные) воды. Эти воды вынужденно используют при централизованном водоснабжении в ряде регионов СССР (Молдавия, Предкавказье и др.). Несмотря на присутствие в этих водах сульфидной серы, они могут содержать железо в концентрациях до 5 мг/л. Основная причина этого заключается в комплексобразовании железа с гидросульфидным ионом (см. выше).

Устойчивость комплексных соединений железа $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$ значительна, поэтому существование в сульфидных водах иона HS^- всегда предполагает "противоборство" реакций $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS}$; $\text{Fe}^{2+} + n\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$, положение равновесия в котором определяется соотношением между концентрациями H_2S , HS^- и S^{2-} , т. е. величиной pH.

Для определения максимально возможных содержаний Fe в маломинерализованных сульфидных водах был выполнен расчет с использованием ЭВМ. Принципы и методика расчета приведены в работе [5]. На основании этого расчета установлено, что максимально возможные равновесные концентрации Fe в маломинерализованных сульфидных водах составляют около 8 мг/л.

Кроме комплексобразования в системе $\text{Fe}^{2+}-\text{HS}^-$ причиной существования Fe в сульфидных водах является также комплексобразование Fe^{2+} с органическими веществами этих вод. Сумма органических веществ в сульфидных водах достигает 20 мг/л. В связи с этим совокупность физико-химических форм Fe(II) в сульфидных водах должна представлять собой сложную взаимодействующую систему гидросульфидных комплексов и соединений с органическим веществом. Соотношения между этими формами определяются количественными соотношениями "HS⁻/органические вещества".

Сложные физико-химические формы Fe(II) в сульфидных водах определяют сложность технологического обезжелезивания этих вод. При аэрировании этих вод сначала происходит достаточно быстрое уменьшение концентраций Fe, связанное с окислением сульфидных форм серы и с разрушением гидросульфидных комплексов. Но полного удаления Fe из сульфидных вод при этом часто не происходит – в них остаются остаточные концентрации Fe (порядка 1 мг/л), обусловленные его связями с органическими веществами, удаление которых требует применения более сильных окислителей.

Зональность железосодержащих подземных вод. Существуют горизонтальная и вертикальная зональности распределений железа в подземных водах. *Горизонтальная зональность* проявляется в водах первых от поверхности водоносных горизонтах (особенно грунтовых). Эта зональность тесно связана с климатической и почвенной зональностями и определяется изменениями в подземных водах концентраций органических веществ гумусового ряда. В предыдущих разделах было показано, что основная причина миграции железа в кислородсодержащих подземных водах верхних водоносных горизонтов – его комплексообразование с органическими веществами гумусового ряда. Все изменения концентраций этих органических веществ в подземных водах в итоге отражаются в изменениях в них концентраций железа.

Зональное распределение органических веществ в грунтовых водах [16] проявляется в уменьшении концентраций ФК и ГК при переходе от северных влажных ландшафтов гумидной зоны к засушливым ландшафтам аридной зоны. Так, концентрации ФК при таком переходе изменяются от ~ 100 мг/л до первых единиц миллиграммов на литр. В полном соответствии с изменением концентраций ФК происходит и изменение концентраций Fe. Формирование такой зональности связано с последовательной серией процессов, включающих последовательно: 1) возрастание концентраций кальция; 2) образование малорастворимых фульватов и гуматов кальция; 3) разрушение комплексных соединений Fe с ФК; 4) высвобождение Fe из связанного в комплексные соединения состояния; 5) гидролиз железа; 6) осаждение гидроксидов. Совокупность этих процессов находит отражение в параллельном уменьшении концентраций Fe и органических веществ в кислородсодержащих водах с ростом концентраций в них Ca.

При увеличении минерализации подземных вод к аридной зоне последовательные процессы образования фульватов Ca, с одной стороны, и гидролиза Fe и его осаждения, – с другой, происходят достаточно полно и глубоко, поэтому в аридной зоне процессы комплексообразования угнетены; здесь происходит своеобразное самоочищение подземных вод от железа. Все эти процессы имеют региональный характер, поэтому фоновые региональные концентрации Fe в маломинерализованных подземных водах аридной зоны обычно ниже предельно допустимых ($< 0,3$ мг/л), а его повышенные концентрации являются локальными, будучи приуроченными к районам сульфидных месторождений, а также к зонам промышленных и прочих загрязнений.

Вертикальная зональность заключается в закономерных изменениях концентраций Fe в подземных водах с глубиной их формирования. Пространственно такая зональность сопряжена с окислительно-восстановительной зональностью подземных вод. В вертикальном разрезе любой гидрогеологической структуры обычно можно выделить несколько зон, характеризующихся различными значениями Eh и соответственно различными условиями для миграции элементов с переменной валентностью. Применительно к железу в земной коре можно выделить три вертикальные зоны подземных вод, различающихся по условиям миграции и концентрации Fe.

Первая зона имеет относительно высокие (> 300 мВ) значения Eh при обычном наличии в них кислорода. Для геохимии железа в этих водах решающее значение имеют процессы окисления ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) гидролиза ($\text{Fe}^{3+} + n\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$) и осаждения ($\text{Fe}(\text{OH})_3^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв})$). В связи с этим в водах этой зоны наиболее вероятны относительно невысокие (< 1 мг/л) концентрации Fe. Бóльшее увеличение его концентраций в естественных условиях происходит только при возрастании содержаний органических веществ гумусового ряда.

Вторая зона объединяет подземные воды с низкими (100–200 мВ) положительными значениями Eh, благоприятными для существования в них железа в виде Fe^{2+} . В соответствии с этим вторая зона является зоной интенсивного накопления Fe в подземных водах, с концентрацией до 100 мг/л.

Третья зона соответствует распространению сульфидных вод с $\text{Eh} < 0$. В этой зоне (по сравнению со второй) содержания железа уменьшаются, но могут достигать 5 мг/л.

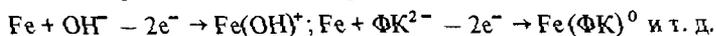
Вероятные изменения концентраций железа в подземных водах. Такие изменения могут возникнуть вследствие: а) изменений Eh подземных вод, обусловленных как естественными причинами, так и загрязненными; б) электрохимических взаимодействий подземных вод с материалом обсадных труб и прочих коммунальных механизмов.

Отметим общие принципы временных изменений концентраций железа. Если при изменениях химического состава подземных вод их фигуративные точки остаются в поле $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (см. рис. 14), то концентрации Fe остаются минимальными, обычно не превышающими ПДК (хотя небольшие превышения над ПДК все же возможны). Переход фигуративных точек в поле Fe^{2+} (например, вследствие притока вод из смежных горизонтов, загрязнений, окисляющихся сульфидов и т. д.) всегда означает увеличение концентраций Fe. В общем случае чем ниже значение Eh бессульфидных подземных вод, тем более высокие содержания Fe приобретают эти воды. Такие снижения значений Eh могут быть обусловлены: а) перетеканиями подземных вод из смежных водоносных горизонтов; б) загрязнением подземных вод стоками, содержащими неокисленные органические вещества. Последнее явление в настоящее время вызывает прогрессирующее увеличение концентраций Fe в подземных водах верхних горизонтов, причиной которого является окисление органических веществ, приводящее к уменьшению концентраций кислорода в подземных водах и к соответственному снижению их Eh. Это, в свою очередь, вызывает переход из пород в подземные воды значительных масс $\text{Fe}(\text{II})$.

В связи с этим загрязнения подземных вод даже безжелезистыми органическими веществами способствуют направленному формированию техногенных ореолов с пониженными значениями Eh и возрастающими во времени концентрациями Fe.

Техногенные причины, связанные с электрохимическими взаимодействиями подземных вод с материалом обсадных труб и коммунальных механизмов, накладываются на реальные временные изменения концентраций Fe и по существу являются мнимыми, поскольку не связаны с ре-

альными процессами формирования химического состава подземных вод. Эти взаимодействия интенсифицируются при перерывах в водоотборе или при его замедлении, когда нарушается баланс "приток – отбор". В таких случаях происходит электрохимическая коррозия труб, сопровождаемая снижением E_h подземных вод и увеличением в них концентрации Fe. Переход железа в подземные воды при их взаимодействии с материалом труб усиливается процессами комплексообразования. Присутствующие в подземных водах анионы активно участвуют во взаимодействиях с железом труб, усиливая экстракцию железа из твердой фазы путем комплексообразования, например



В результате всех этих реакций в подземных водах накапливается Fe^{2+} и затем (в результате процессов окисления) появляется бурая ржавчина, покрывающая внутреннюю поверхность обсадных труб и образующая взвесь в подземных водах. Такая взвесь служит причиной аналитических погрешностей при определении железа в подземных водах. В нефильтрованных пробах подземных вод процент погрешности может составлять $n100-n1000$ %. Известны случаи, когда при режимных отборах проб после включения насоса концентрации Fe в нефильтрованных пробах были завышены до $n100$ мг/л при его реальных достоверных растворенных концентрациях всего $0, n-n$ мг/л. В этом отношении совершенно недостоверными являются результаты определения железа в водах протаивающих наблюдательных скважин, как правило, содержащих взвесь соединений Fe(III). Еще более важными являются также результаты взаимодействия с материалом обсадных труб сульфидных (сероводородсодержащих) подземных вод. Эти воды уже имеют пониженное значение E_h , так как минимальные (n мг/л) концентрации $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ обеспечивают отрицательные значения E_h воды.

Помимо электрохимического растворения переход железа из труб в сульфидные воды происходит в результате взаимодействий в системах $\text{Fe}-\text{H}_2\text{S}$ и $\text{Fe}-\text{HS}^-$. Эти взаимодействия, происходящие по схемам $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2 + 2e^-$ и $\text{Fe} + \text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})^+ + 2e^-$, приводят к образованию гидротроилита $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и растворенных гидросульфидных комплексов. Совокупность этих форм чрезвычайно осложняет точное аналитическое определение концентраций Fe в сульфидных сероводородных водах. Взвесь гидротроилита постоянно присутствует в сероводородных водах скважин с обсадными трубами, а ее частицы имеют минимальный ($0,2-0,3$ мкм) размер. В связи с этим она часто является причиной завышения (иногда до сотен процентов) аналитических концентраций Fe в сульфидных водах. Причина заключается еще и в том, что подкисление воды, сопровождающее консервацию проб или определение Fe на месте отбора, вызывает окисление гидротроилита и переход железа в растворенное состояние. В результате приведенной выше реакции поверхность взаимодействия труб с сероводородными водами покрывается рыхлой коркой гидротроилита, являющейся источником черной взвеси для этих вод.

В Eh-pH-диапазоне подземных вод марганец может проявлять валентности 2, 3, 4. Но наиболее распространенными в них являются соединения Mn(II). Геохимию марганца в подземных водах определяют следующие процессы.

1. Образование труднорастворимых гидроксидных и оксидных соединений вследствие окислительных преобразований $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ и далее до соединения Mn^{4+} . Это окисление облегчается резким уменьшением электродного потенциала $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ при увеличении pH среды (рис. 16). Марганец, так же как и железо, принадлежит к числу элементов, окисленные формы которого являются менее растворимыми по сравнению с восстановленными формами. Действительно, $Mn(OH)_3$ труднорастворимое соединение, его ПР, равное $n \cdot 10^{-36}$, резко снижено по сравнению с $PR_{Mn(OH)_2}$, составляющим $n \cdot 10^{-14}$. Это означает, что окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ должно приводить к осаждению гидроксидных и оксидных соединений марганца. Вероятность осаждения таких соединений растет при увеличении концентраций марганца в подземных водах, вследствие того что при больших концентрациях марганца конечное преобразование $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ происходит при меньших значениях Eh.

2. Образование карбонатов ($PR_{MnCO_3} = n \cdot 10^{-11}$). Это наименее растворимое соединение марганца с главными анионами подземных вод. В то же время это означает, что распределение марганца в гидрокарбонатных водах должно контролироваться растворимостью его карбонатов. Несложный расчет показывает, что при концентрациях CO_3^{2-} более 10 мг/л концентрации марганца, превышающие 1 мг/л, в подземных водах уже термодинамически запрещены (см. табл. 9). Осаждающее действие карбонатов в реальных условиях уменьшается в результате смещения карбонатных равновесий в сторону $HCO_3^- (MnCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2HCO_3^-; MnCO_3 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + HCO_3^-)$. Эти реакции приводят к тому, что контроль распределения марганца в реальных условиях уже осуществляется не плохо растворимым соединением $MnCO_3$, а хорошо растворимым соединением $Mn(HCO_3)_2$.

3. Образование сульфидов ($PR_{MnS} = 1,1 \cdot 10^{-13}$). Нетрудно рассчитать, что даже без учета комплексобразования такое произведение растворимости допускает термодинамическую возможность при концентрации ΣH_2S 10 мг/л существования в сульфидных водах ~ 100 мг/л марганца (при ΣH_2S 1000 мг/л эти концентрации уменьшаются только до ~ 1 мг/л). Эти величины могут возрасти вследствие образования комплексных соединений марганца с HS^- . Такие комплексы достаточно устойчивы. Поэтому образование сульфидов марганца вероятнее из кислых вод при высоких концентрациях H_2S , нереальных для подземных вод хозяйственно-питьевого назначения.

* В изучении геохимии марганца в подземных водах принимали участие Г.А. Солонин, В.П. Закутин, Т.П. Шпак.

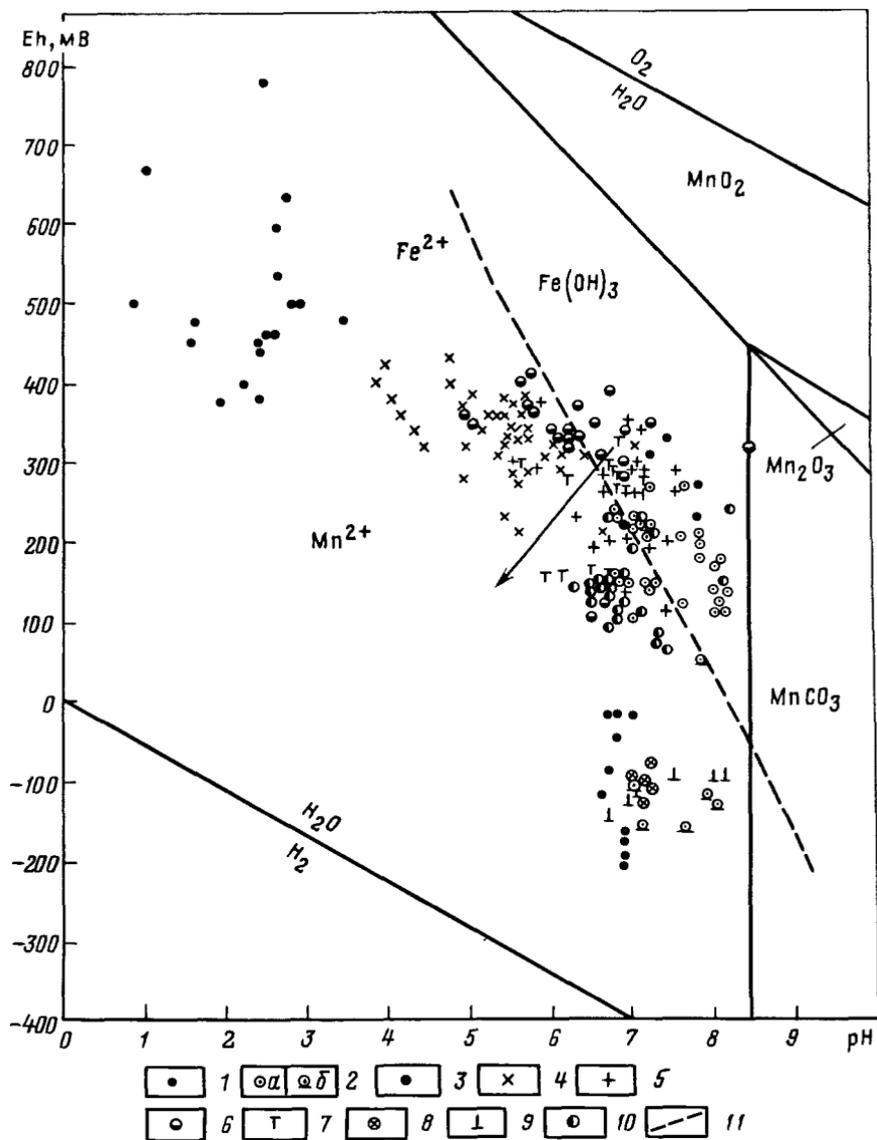


Рис. 16. Расположение марганецсодержащих подземных вод (содержащих $Mn > 0,1$ мг/л) на Eh-pH-диаграмме $Mn^{2+}-H_2O-CO_3^{2-}$ (Eh-pH-границы соединений марганца приведены по Дж. Хему для $\Sigma Mn 10^{-6}$ моль/л при суммарной концентрации карбонатов 100 мг/кг).

Геохимические типы марганецсодержащих вод: 1 – кислые воды сульфидных месторождений; 2 – бескислородные, бессульфидные (а) и сульфидные (б) воды нижне-сарматского и верхнемелового горизонтов Молдавского бассейна; 3 – сульфидные воды предкарпатских месторождений серы; 4 – болотные и грунтовые воды белорусской части Полесья с высокими содержаниями органических веществ; 5 – бескислородные и бессульфидные напорные воды палеоген-неогеновых горизонтов Припятского бассейна; 6 – кислородсодержащие грунтовые воды четвертичных

Анионы	MnL ₁	MnL ₂
OH ⁻	2,5·10 ³	4·10 ⁵
HSO ₄ ⁻	8	6
SO ₄ ²⁻	180	2,7·10 ³
HCO ₃ ⁻	60	400
CO ₃ ²⁻	1,2·10 ⁴	1·10 ⁷
H ₂ PO ₄ ⁻	20	40
HPO ₄ ²⁻	1·10 ³	7·10 ⁴
PO ₄ ³⁻	3·10 ⁵	5·10 ⁹
H ₂ AsO ₄ ⁻	20	40
HAsO ₄ ²⁻	1·10 ³	7·10 ⁴
ASO ₄ ³⁻	3·10 ⁵	5·10 ⁹
F ⁻	20	40
Cl ⁻	4	1,6
NO ₃ ⁻	2,5	0,6
CH ₃ COO ⁻	25	60
ФК ²⁻	2·10 ⁴	2,5·10 ⁷
HS ⁻	4·10 ⁵	8·10 ⁹

Указанным процессам осаждения марганца из подземных вод должно противостоять комплексобразование марганца с теми же анионами-осадителями. По своему положению в периодической системе марганец так же, как и железо, принадлежит к числу переходных элементов-комплексобразователей. Ниже приведены константы устойчивости его комплексных соединений с анионами подземных вод (по литературным данным).

Анализ значений приведенных констант показывает, что это весьма слабый комплексобразователь, близкий по своей силе к кальцию. Авторами выполнен комплекс расчетов (на основе методов химической термодинамики) и экспериментальных исследований (ионообменными и гельфильтрационными методами) форм марганца в различных геохимических типах маломинерализованных подземных вод и модельных растворах, в результате которых было установлено следующее.

1. В маломинерализованных кислородсодержащих подземных водах с различными концентрациями органических веществ среди состояний марганца резко (> 90 %) преобладают простые катионные формы марганца Mn²⁺. Геохимически значимые комплексные соединения марганца с органическими веществами гумусового типа были установлены в модельных растворах только при очень высоких (нереальных для подземных вод) концентрациях ФК, достигающих 150 мг/л. Но и в этом случае доля марганец-органических соединений не превышает 25 % среди всей совокупности его состояний.

2. В околонейтральных и слабощелочных водах, имеющих высокие концентрации $\Sigma\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, часть массы марганца, связана в комплек-

отложений Донецкой складчатой области; 7 – бескислородные и бессульфидные воды коры выветривания и трещинно-жильные воды Украинского кристаллического массива; 8 – сульфидные воды района г. Кемери (ЛатвССР); 9 – сульфидные воды палеоген-неогеновых горизонтов Ферганского бассейна; 10 – бескислородные и бессульфидные трещинно-жильные воды водоносных горизонтов юры, триаса, перми и карбона Донецкой складчатой области; 11 – Eh-pH-граница равновесий в системе Fe²⁺/Fe(OH)₃. Стрелкой показано направление увеличения концентраций марганца в подземных водах

ные соединения $MnHCO_3^+$ и $MnCO_3^0$, но доля таких комплексов в общей совокупности состояний марганца не превышает 10 %. Такие карбонатные комплексы марганца приобретают геохимическое значение только при pH подземных вод $> 8,4$, когда в этих водах значительно возрастают концентрации CO_3^{2-} . Расчетом установлено, что в подземных водах с pH более 9 марганец присутствует преимущественно ($> 50\%$) в виде карбонатных комплексов $MnHCO_3^+$, $MnCO_3^0$ и $Mn(CO_3)_2^{2-}$. Но такие ситуации возникают уже за пределами норм на хозяйственно-питьевые воды.

3. В сульфидных водах (околонейтральных и слабощелочных) преобладающая часть массы марганца находится в виде $Mn(HS)_n^{2-n}$, вследствие высокой устойчивости гидросульфидных его комплексов (см. выше). Расчетом установлено, что геохимическое значение может иметь не только первый гидросульфидный комплекс $Mn(HS)^+$, но и второй $Mn(HS)_2^0$, преобладающий при концентрации HS^- более 75 мг/л. Это довольно редкая ситуация для подземных вод хозяйственно-питьевого водоснабжения, но достаточно реальная.

4. Что же касается комплексных соединений марганца с остальными анионами подземных вод (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), то такие соединения в малоинерализованных водах хозяйственно-питьевого назначения не имеют геохимического значения — их доля обычно не превышает 5 %.

Преобладающая миграция марганца в маломинерализованных подземных водах в виде простого катиона Mn^{2+} имеет два важных гидрогеохимических последствия.

1. Сильное влияние литолого-геохимических особенностей вмещающих пород на распределения марганца в подземных водах. В Eh—pH-диапазоне Mn^{2+} при околонейтральной реакции среды вмещающие породы по средним концентрациям марганца в их подземных водах образуют следующий ряд: интрузивные и вулканические породы $>$ песчано-сланцевые породы $>$ карбонатные породы. Причину влияния литолого-геохимических особенностей пород на распределения марганца в подземных водах следует искать скорее не в его концентрациях в породах, а в геохимических состояниях Mn в них. Дело в том что средние концентрации марганца в названных типах пород значительны и более или менее однообразны (это $n \cdot 10^{-1}\%$ или $n \cdot 1000$ мг/кг), но эти концентрации в разных типах пород находятся в различных состояниях, различающихся по своей доступности для подземных вод. В интрузивных и вулканогенных породах марганец находится в виде изоморфных состояний в первичных алюмосиликатных и железо-магнезиальных минералах. Эти первичные минералы в зоне гипергенеза являются неравновесными и в связи с этим они быстро разлагаются — растворяются (алюмосиликаты) и окисляются (железо-магнезиальные минералы). В карбонатных породах марганец находится в виде более устойчивых карбонатных форм и сорбционных состояний. Эти формы и состояния являются более термодинамически равновесными к гипергенным условиям и поэтому извлечь из них марганец гораздо труднее. Для извлечения марганца из таких состояний необходимо уменьшение pH среды взаимодействия "вода—порода" ($MnCO_3 + H^+ = Mn^{2+} + HCO_3^-$). Для карбонатных пород это маловероятно и характерно только для районов сульфидной минерализации в таких породах.

2. Контроль распределения марганца в подземных водах производствами растворимости $MnCO_3$ ($PP_{MnCO_3} n \cdot 10^{-11}$) и MnS ($PP_{MnS} n \cdot 10^{-13}$). В зоне деятельности кислородсодержащих, бескислородных и бессульфидных вод $MnCO_3$ — наименее растворимое соединение. Это приводит к уменьшению концентраций марганца в подземных водах при увеличении в них pH и содержания $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ (рис. 17). Комплексообразование в системе $Mn^{2+} - CO_3^{2-}$ не устраняет этот процесс уменьшения концентраций марганца, а только задерживает его. Влияние концентраций карбонатных и сульфидных анионов совместно с рассмотренным ранее влиянием OH^- и снижением электродного потенциала окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ при увеличении $[H^+]$ приводит к уменьшению концентраций марганца в подземных водах с ростом их pH.

Геохимические типы марганецсодержащих подземных вод. В настоящее время при хозяйственно-питьевом водоснабжении используют следующие типы марганецсодержащих подземных вод: грунтовые воды с высокими концентрациями органических веществ; бескислородные и бессульфидные воды, сульфидные воды. Все эти типы подземных вод одновременно являются и железосодержащими. С общегеохимических позиций эти воды рассмотрены в разделе, посвященном геохимии железа, поэтому здесь приводятся только частные особенности геохимии марганца в этих водах.

1. Грунтовые воды с высокими концентрациями органических веществ. Такие воды широко распространены на большей части гумидной зоны. Расчетами и экспериментально (ионообменными и гельфильтрационными методами) установлено, что несмотря на высокие концентрации органических веществ, среди состояний марганца в этих водах резко (более 80 %) преобладают простые катионные формы марганца (Mn^{2+}). Поэтому распределения в них концентраций марганца должны лимитироваться анионами CO_3^{2-} . Но подземные воды с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда имеют низкие значения pH и соответственно низкие концентрации карбонатов, и это определяет высокий дефицит насыщения их марганцем. Поэтому подземные воды с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда характеризуются высокими потенциальными возможностями накопления марганца, которые отчасти реализуются вследствие высокой агрессивности этих вод по отношению к вмещающим породам. Такая агрессивность обусловлена: а) значительными концентрациями H^+ , вследствие диссоциации двухосновных фульво- и гуминовых кислот; б) высокими ($n \cdot 10$ мг/л) содержаниями в них CO_2 — продукта их окислительных и микробиологических трансформаций. Содержания марганца в грунтовых водах с высокими концентрациями органических веществ достигают $n \cdot 10$ мг/л, но максимально возможные концентрации в них марганца гораздо более высокие (в равновесии с $MnCO_3$ эти воды могут содержать $n \cdot 100 - n \cdot 1000$ мг/л Mn). Подобные концентрации не достигаются из-за: а) трудной извлекаемости Mn из тех соединений, в которых он находится в породах; б) высокой динамичности подземных вод, не допускающей выравнивания химических потенциалов в реальных системах "вода—порода" и поддерживающей в этих системах малые значения Т:Ж.

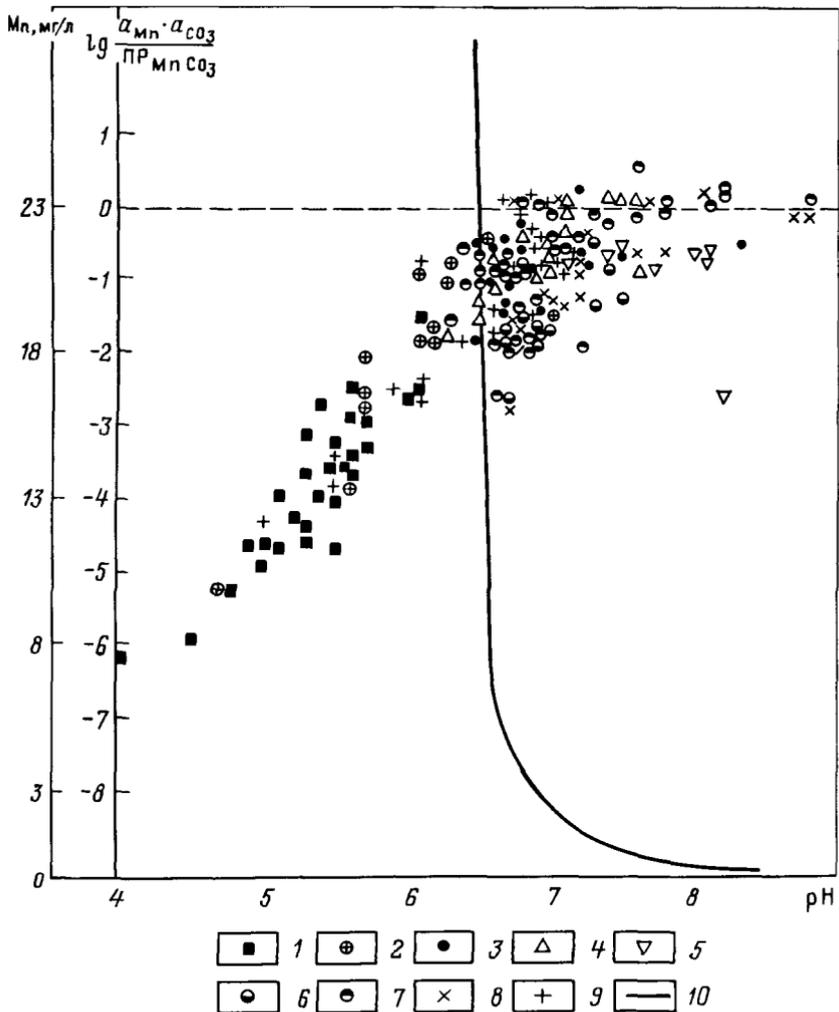


Рис. 17. График зависимости степени насыщения подземных вод (по MnCO_3) от рН (по расчету Г.А. Соломива, выполненному для 25°C ; программа MIF-1):

1 – болотные воды белорусской части Полесья с высокими содержаниями органических веществ; 2 – кислородсодержащие воды четвертичных отложений Украинского кристаллического массива; 3 – кислородсодержащие воды четвертичных отложений Донецкой складчатой области; 4 – бескислородные и бессульфидные напорные воды палеоген-неогеновых горизонтов Припятского бассейна; 5 – бескислородные и бессульфидные воды бучакского горизонта Днепровско-Донецкого бассейна; 6 – бескислородные и бессульфидные напорные воды верхнемелового горизонта того же бассейна; 7 – бескислородные и бессульфидные трещинно-жильные воды юрских, триасовых, пермских и карбоновых горизонтов Донецкой складчатой области; 8 – сульфидные воды сарматского горизонта Молдавского бассейна; 9 – грунтовые воды кор выветривания и напорные трещинно-жильные бескислородные и бессульфидные воды зон тектонических нарушений Украинского кристаллического массива; 10 – усредненная линия изменения максимально возможных концентраций марганца в тех же подземных водах в зависимости от рН (расчетные данные для условий контроля максимальных концентраций марганца соединением MnCO_3)

2. Бескислородные и бессульфидные воды. Эти воды широко распространены в гидрогеологических структурах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Эти подземные воды имеют относительно высокие ($0, n-n$ мг/л) содержания марганца (при максимальных порядка 10 мг/л) и резкое преобладание ($> 95\%$) среди его миграционных форм простого катиона Mn^{2+} . Причины относительно высоких концентраций марганца в рассматриваемом типе подземных вод заключается в том, что все разнообразные условия их формирования в конечном итоге приводят к приобретению ими геохимических свойств, благоприятных для накопления в них марганца: а) низкие положительные значения Eh ($50-250$ мВ), предохраняющие марганец от окислительных преобразований (на Eh—pH-диаграмме $Mn^{2+} - H_2O$ фигуративные точки бескислородных и бессульфидных вод лежат глубоко в поле Mn^{2+}); б) величины pH ($6,5-7,5$), при которых $a_{Mn^{2+}} a_{CO_3^{2-}}$ в реальных подземных водах обычно $< PPMnCO_3$. Степень насыщения бескислородных и бессульфидных вод по отношению к этому соединению увеличивается с ростом pH, при $pH > 7,5$ величина $a_{Mn^{2+}} a_{CO_3^{2-}} / PPMnCO_3$ в них приближается к единице. При уменьшении pH возникает и растет дефицит насыщения подземных вод марганцем. В этом же направлении увеличиваются и его максимально возможные (равновесные с $MnCO_3$) концентрации. В водах с $pH < 6,5$ эти концентрации быстро увеличиваются, достигая десятков миллиграммов на литр (см. рис. 17).

3. Сульфидные воды. Такие воды (особенно щелочные с $pH > 7,5$) обычно имеют минимальные концентрации Mn, не превышающие ПДК. В последние годы были обнаружены маломинерализованные кальциевые сульфидные воды с концентрацией марганца, превышающей 5 мг/л. Причины такого увеличения концентраций марганца в сульфидных водах заключаются в относительно хорошей растворимости MnS и в образовании гидросульфидных комплексов $Mn(HS)_n^{2-n}$. Расчетом установлено, что в сульфидных водах преобладающая часть (95 %) массы марганца представлена такими гидросульфидными комплексами. Высокие концентрации марганца особенно характерны для сульфидных вод районов его месторождений. В фоновых ситуациях превышение концентраций марганца над ПДК в сульфидных водах встречается редко.

Разделение марганца и железа в подземных водах. Существует давно известное, но до настоящего времени не совсем объясненное явление — в зоне гипергенеза геохимические пути марганца и железа, являющихся эндогенными парагенными ассоциатами, во многих гидрогеохимических ситуациях расходятся. В подземных водах такое разделение проявляется в резком изменении величины Mn/Fe по сравнению с аналогичным отношением в породах. Действительно, значение Mn/Fe в подземных водах изменяется от < 1 до $n \cdot 100$ (при обычном в породах $0,0n-0, n$). На основании этого можно судить о лучшей по сравнению с железом миграционной способности марганца в подземных водах. В настоящее время установлено, что основная причина разделения марганца и железа в подземных водах связана с их различным геохимическим поведением в Eh—pH-поле (см. рис. 16). Существо вопроса здесь заключается в различии потенциа-

лов окислительных преобразований $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ и $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$. На рис. 16 показано, насколько потенциал окисления и образования $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$ выше потенциала окисления и образования $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ (тв). При $\text{pH} \sim 6$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется уже при $\text{Eh} 0,2\text{В}$, в то время как для начала осаждения оксидных соединений марганца необходим $\text{Eh} 0,6\text{В}$. Это в свою очередь означает: а) окислительное осаждение железа из подземных вод при увеличении их Eh должно происходить значительно раньше окислительного осаждения марганца; б) марганец имеет гораздо больший окислительно-восстановительный диапазон существования в подземных водах.

Эти принципиальные теоретические положения относятся к наиболее простому случаю, когда в подземных водах железо и марганец содержатся в виде простейших форм Fe^{2+} и Mn^{2+} . На самом деле формы железа (и отчасти марганца) в подземных водах более разнообразны. Отсюда следуют различные варианты степени окислительного разделения марганца и железа в реальных подземных водах.

1. Бескислородные и бессульфидные воды. Это наиболее простой случай с минимальным эффектом разделения элементов. В этих водах среди форм железа и марганца преобладают их простые катионные формы Fe^{2+} и Mn^{2+} . Низкие положительные значения ($50\text{--}200$ мВ) Eh , характерные для этих вод, благоприятны для существования и накопления в них и железа и марганца. Поэтому в таких подземных водах разделение этих элементов минимальное. Бескислородные и бессульфидные подземные воды содержат высокие концентрации железа и марганца (соответственно $n\text{--}n \cdot 10$ мг/л и $n \cdot 10\text{--}n \cdot 100$ мкг/л) и соотношения между ними (Mn/Fe) остаются близкими к средним их значениям во вмещающих породах, обычно составляющим менее единицы. С точки зрения хозяйственно-питьевого водоснабжения бескислородные и бессульфидные воды являются комплексными железо-марганцевыми подземными водами, требующими специальных технологических приемов очистки их от железа и марганца.

2. Кислородсодержащие подземные воды с минимальными концентрациями органических веществ. Такие воды характеризуются значительным обогащением марганцем по отношению к железу. Увеличение Eh при формировании таких вод ведет к быстрому окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ и к осаждению гидроксидов железа. В этом случае формируются марганецсодержащие ($\text{Mn} n \cdot 100\text{--}n \cdot 1000$ мкг/л) воды с относительно малыми (< 1 мг/л) концентрациями железа; $\text{Mn}\text{-Fe}$ отношение в таких водах значительно увеличивается и достигает $n \cdot 100$. Значение этого отношения еще более увеличивается с ростом содержания $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ в воде.

3. Кислородсодержащие подземные воды с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда. Здесь наблюдается совершенно иная ситуация. В таких водах большая часть массы железа находится преимущественно в виде комплексных соединений с органическими веществами, особенно с ФК [5], а большая часть массы марганца – в виде Mn^{2+} . В этом случае может происходить совместное окислительное осаждение марганца и железа. Для того чтобы в околонейтральных средах разрушить комплексные соединения $\text{Fe}\text{--}\text{ФК}$ и освободить железо для химических

взаимодействий, необходимо повысить концентрацию кислорода (для окисления и разложения ФК) и соответственно увеличить Eh подземных вод с 200–300 мВ, характерных для этого типа вод, до ~500 мВ, а также их рН. Последнее для естественных геохимических условий формирования этих вод маловероятно, поэтому речь может идти только об окислительном разрушении комплексных соединений.

В геохимических условиях формирования подземных вод с высокими концентрациями органических веществ окислительное осаждение железа может происходить только при значениях Eh, достигающих ~500 мВ. Но при таких его значениях в околонейтральных средах начинается также окисление $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$. При этом чем больше марганца содержат воды, тем при меньших Eh начинается окислительное осаждение марганца. Таким образом, в рассматриваемых условиях может происходить и происходит совместное осаждение оксидных и гидроксидных соединений железа и марганца, в результате которого из вод с высокими концентрациями органических веществ образуются, в частности, болотные железо-марганцевые руды.

Кислородсодержащие подземные воды с высокими концентрациями органических веществ имеют минимальные значения (0,1–0,01) Mn/Fe и по своему геохимическому облику являются комплексными железо-марганцевыми. Для хозяйственно-питьевого водоснабжения такие воды являются тяжелыми не только из-за высоких концентраций железа и марганца, но и вследствие значительных трудностей, возникающих при их технологическом обезжелезивании. Комплексные соединения железа с ФК окисляются очень медленно и для осаждения из них железа необходимы длительный период времени или сильные окислители и высокие значения рН.

Разделение марганца и железа происходит не только при их окислительных преобразованиях в кислородсодержащих водах, но и в сульфидных. PP_{FeS} , PP_{FeS_2} , равные соответственно $n \cdot 10^{-20}$ и $n \cdot 10^{-30}$, гораздо ниже PP_{MnS} ($n \cdot 10^{-13}$). Это означает, что при преобладающей миграции марганца и железа в виде гидросульфидных комплексов образование FeS и FeS₂ требует меньших концентраций сульфидной серы и соответственно больших значений Eh. В связи с этим при равных концентрациях сульфидной серы марганец может находиться в сульфидных водах в более высоких (сравнительно с железом) концентрациях. Поэтому в сульфидных водах величина Mn/Fe, как правило, более единицы, т. е. на один-два порядка превышает значение аналогичных отношений в водовмещающих породах.

Таким образом, эндогенная геохимическая аналогия марганца с железом в подземных водах основательно нарушается. В то же время марганец в них приобретает такие геохимические свойства, которые сближают его с кальцием. По геохимическим аналогиям марганца в подземных водах различают три случая (см. рис. 16):

1) марганец – аналог железа, но несходен с кальцием (поля устойчивости MnO_2 и Mn_2O_3); такая ситуация характерна для околонейтральных подземных вод с очень высокими значениями Eh;

2) марганец — аналог и железа и кальция (поля устойчивости Fe^{2+} и Mn^{2+} , а также карбонатов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} где их поведение контролируется анионом CO_3^{2-} ; такие ситуации характерны для бескислородных и бессульфидных вод, а также вод с высокими значениями рН;

3) марганец — аналог кальция, но несходен с железом (область перекрытия полей устойчивости Mn^{2+} и $Fe(OH)_3$, а также сульфидов Fe^{2+}); такие ситуации характерны для кислородсодержащих и сульфидсодержащих подземных вод.

Может существовать также псевдоаналогия марганца и железа. Она проявляется в грунтовых водах с высокими концентрациями органических веществ, в которых марганец присутствует преимущественно в виде свободных катионов Mn^{2+} , а Fe^{3+} в виде комплексных соединений с органическими веществами.

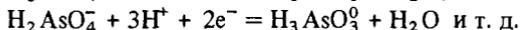
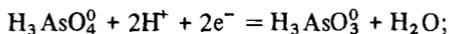
В заключение отметим, что наблюдается значительное увеличение концентраций марганца в подземных водах, подвергающихся промышленным и бытовым загрязнениям. Условия формирования загрязненных марганецсодержащих подземных вод аналогичны соответствующим условиям для железосодержащих вод, рассмотренных выше.

МЫШЬЯК*

Мышьяк — это 18-электронный анионогенный элемент с переменной валентностью, т. е. в гидрогеохимических Eh—рН-системах он может существовать в двух (III и V) валентных состояниях; кроме того, в этих системах возможны замещения кислородных форм мышьяка на сульфидные (рис. 18).

Базовой формой мышьяка в подземных водах является мышьяковая кислота $H_3AsO_4^0$. Это, по данным Э.И. Сергеевой и И.Л. Ходаковского, трехосновная, легко диссоциирующая кислота (pK_1 2,2; pK_2 6,97; pK_3 11,57). Исходя из этого границы преобладания анионов этой кислоты в подземных водах соответственно составляют $pH_{H_3AsO_4/H_2AsO_4^-}$ 2,2; $pH_{H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}}$ 6,97; $pH_{HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}}$ 11,57.

Отсюда следует, что наиболее распространенной формой мышьяка в кислородсодержащих околонейтральных подземных водах с высокими (> 300 мВ) значениями Eh является анион $H_2AsO_4^-$. При уменьшении Eh высшие кислородные формы мышьяка трансформируются (восстанавливаются) в низшие, при этом образуются мышьяковистая кислота и ее анионы.



* В изучении геохимии мышьяка в подземных водах принимали участие Г.А. Соломин, Э.Г. Гудзь.

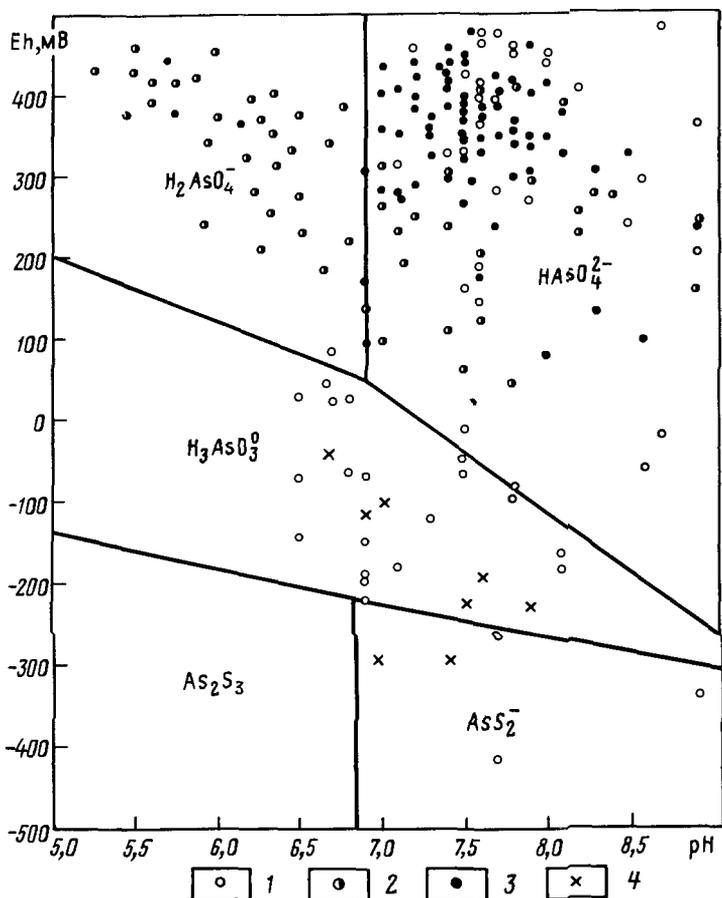


Рис. 18. Расположение мышьяксодежащих подземных вод на диаграмме As-H₂O-S²⁻.

Подземные воды: 1 - верхних четвертичных горизонтов Северного Казахстана; 2 - коры выветривания Южного Урала; 3 - коры выветривания Западного Предуралья; 4 - палеоген-неогеновых горизонтов Восточно-Предкавказского и Западно-Туркменского бассейнов

В околонейтральных подземных водах восстановление $H_2AsO_4^- \rightarrow H_3AsO_3$ происходит при Eh порядка 100–150 мВ. Первая константа диссоциации мышьяковистой кислоты равна 9,2. Это означает, что pH-граница $H_3AsO_3/H_2AsO_4^-$ равна 9,2, т. е. геохимическую значимость гидроарсенитные анионы могут иметь только в щелочных средах, а основной формой мышьяка в околонейтральных подземных водах с низкими положительными значениями Eh является H_3AsO_3 .

Очень важным для нас свойством мышьяка является его способность трансформировать свои кислородные формы в сульфидные при увеличении концентраций сульфидной серы в бескислородных подземных водах.

Существо вопроса заключается в том, что при увеличении концентраций сульфидной серы мышьяковистая кислота вследствие замены $O \rightarrow S$ преобразуется в тиомышьяковистую. В связи с этим мышьяк в подземных водах образует не только кислородные соединения (мышьяковую и мышьяковистую кислоты и их анионные производные), но и сульфидные соединения (тиомышьяковистую кислоту $H_2AsS_3^0$ и ее анионные производные).

Таким образом, в околонейтральных подземных водах мышьяк образует следующие неорганические формы:

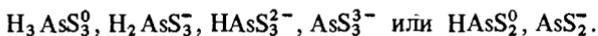
а) кислородсодержащие воды с $Eh > 300$ мВ



б) бескислородные и бессульфидные воды с $Eh < 150$ мВ

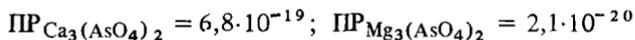


в) сульфидные воды



В последние годы при экспериментальных изучениях реальных форм мышьяка в подземных водах было установлено его важное геохимическое свойство образовывать устойчивые соединения с органическими веществами гумусового ряда, особенно с фульвокислотами и их анионными производными. Гельфильтрационными методами обнаружено, что степень закомплексованности разновалентных (III и V) форм мышьяка увеличивается с ростом pH среды и уменьшением величины $As/ФК$. В реальных подземных водах гумидной зоны степень закомплексованности мышьяка с фульвокислотами может достигать 80 %. При этом оказалось, что $As(V)$ проявляет большую склонность к комплексообразованию с фульвокислотами. Химическая природа таких соединений пока не ясна. Вероятно можно считать, что в данном случае мы имеем дело со сложными хелатными соединениями.

Многие природные соединения мышьяка хорошо растворимы; растворимость мышьяковой и мышьяковистой кислот в воде составляет $n \cdot 10$ г/л. Еще более высокую ($n \cdot 100$ г/л) растворимость имеют соединения анионов мышьяковой, мышьяковистой и тиомышьяковистой кислот с натрием. В то же время арсенаты и арсениты кальция и магния являются малорастворимыми:



В сущности, такой величины растворимости достаточно для существования в малокальциевых околонейтральных маломинерализованных водах содержаний мышьяка до $n \cdot 10$ мкг/л. Но тем не менее значительная разница в растворимости натриевых и кальциевых (магниевых) соединений мышьяка в воде определяет гораздо большую благоприятность натриевых вод для миграции и накопления в них мышьяка по сравнению с кальциевыми (магниевыми). Рассмотрим основные геохимические типы мышьяксодержащих подземных вод.

Мышьяксодержащие подземные воды районов сульфидных месторождений. Источником мышьяка для подземных вод в районах таких месторождений являются сульфиды железа, меди, а также собственные сульфиды мышьяка — арсенопирит FeAsS , реальгар AsS , аурипигмент As_2S_3 . Эти минералы в зоне гипергенеза являются неустойчивыми и разлагаются в результате различных процессов. При окислении арсенопирита в кислой и околонейтральной средах образуются H_2AsO_4^- и H_2SO_4 ($\text{FeAsS} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4$). Собственные сульфиды мышьяка — реальгар и аурипигмент также окисляются с образованием растворимых соединений: $12\text{AsS} + 3\text{O}_2 = 4\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{As}_2\text{O}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ (и далее $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4^{\ominus}$).

Так как мышьяк является аниогенным элементом, его переход из сульфидов в воду может осуществляться в результате действия на его сульфиды анионов щелочных подземных вод: $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{OH}^- = \text{AsO}_3^{3-} + \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{AsO}_3^{3-} + \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{CO}_2$; $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{HS}^- = 2\text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}^+$. Это определяет возможность разложения сульфидов мышьяка бескислородными карбонатными и сульфидными водами в самых различных по глубине водоносных горизонтах.

Все эти процессы определяют значительное увеличение концентраций мышьяка в подземных (особенно грунтовых) водах районов мышьяксодержащих сульфидных месторождений. При этом наиболее высокие концентрации мышьяка формируются в кислых водах таких месторождений. Типичные представители кислых мышьяксодержащих вод имеются в районах медноколчеданных месторождений Урала, а также в районах сульфидизированных и гидротермальноизмененных вулканогенных пород Кавказа. Содержания мышьяка в таких водах составляют 10–400 мг/л и более при химическом составе: $\text{SO}_4(\text{HCO}_4)\text{-Fe}$; $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-Al}$; $\text{SO}_4(\text{HSO}_4)\text{-H}$; $\text{SO}_4\text{-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Mg}$ и очень высоких (> 500 мВ) значениях Eh. В околонейтральных водах и слабощелочных подземных водах районов сульфидных месторождений содержания мышьяка уменьшаются, но с точки зрения ПДК они остаются весьма значительными, так как могут достигать нескольких миллиграммов на литр. Случаи увеличения содержания мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений достаточно часты и это осложняет решение проблемы водоснабжения. Дело осложняется тем, что высокие концентрации мышьяка в подземных водах районов сульфидных месторождений парагенетически ассоциируют с другими нормируемыми и токсичными элементами — селеном, молибденом, ртутью. Отличительными особенностями таких мышьяксодержащих околонейтральных подземных вод являются $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$ состав; высокие концентрации железа, марганца, молибдена, селена, меди; Eh обычно повышен (350–500 мВ), но известны также мышьяксодержащие бескислородные и бессульфидные воды с низкими (50–250 мВ) положительными его значениями. В этом случае мышьяксодержащие подземные воды чаще имеют $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состав. Ранее шла речь преимущественно

о грунтовых водах, но в районах сульфидных месторождений высокий уровень концентраций мышьяка ($n \cdot 10 - n \cdot 100$ мкг/л) могут иметь и напорные воды, особенно трещинно-жильные воды зон тектонических нарушений. Важная особенность мышьяксодержащих подземных вод районов сульфидных месторождений — их локальное ореольное распространение.

Мышьяксодержащие воды региональных гидрогеохимических провинций. В последние годы выявлены гидрогеохимические провинции, характеризующиеся высоким региональным уровнем концентраций мышьяка в подземных водах. В таких провинциях подземные воды имеют высокий уровень средних концентраций мышьяка и соответственно высокую вероятность обнаружения концентраций мышьяка, превышающих его ПДК. Такими типичными гидрогеохимическими провинциями являются Донецкая область, Малый Кавказ, Восточное Предкавказье, Средний и Южный Урал, Северный Казахстан. Для этих провинций характерны следующие особенности.

1. Существование дискретных распределений концентраций мышьяка в подземных водах. Для таких провинций характерны отдельные всплески его высоких концентраций над регионально-повышенными средними концентрациями. Вероятно, имеется две основные причины таких высоких концентраций. Первая из них заключается в поступлении подземных вод из нижележащих водоносных горизонтов. Такая ситуация особенно характерна для Донецкой складчатой области, Малого Кавказа, Восточного Предкавказья, где трещинно-жильные воды зон региональных тектонических нарушений содержат повышенные ($n \cdot 10$ мкг/л) концентрации мышьяка. В этом случае подземные воды с такими его содержаниями имеют увеличенную минерализацию при высоких концентрациях натрия и хлора, а их Eh всегда низкий. Последнее определяет существование в мышьяксодержащих водах повышенных концентраций железа и марганца. В рассматриваемом случае распределения мышьяка в подземных водах отражают блоковое строение гидрогеологических структур, так как высокие его концентрации в подземных водах наиболее часто совпадают с межблоковыми тектоническими зонами. Второй причиной можно считать влияние рудной и особенно сульфидной минерализации. В этом случае мышьяксодержащие подземные воды могут формироваться в любом водоносном горизонте, но наиболее часто это грунтовые воды коры выветривания пород, вмещающих сульфидную минерализацию. В этом случае мышьяксодержащие воды несут все признаки подземных вод, рассмотренных в предыдущем разделе.

2. В гидрогеологических структурах мышьяковых провинций существуют водоносные горизонты, в подземных водах которых наиболее часто встречаются повышенные концентрации мышьяка. Это проявляется, например, в пределах Донецкой складчатой области, где максимальные концентрации и встречаемость мышьяка характерны для подземных вод песчано-глинистых пород карбона, верхней перми и триаса, а также пород, сопровождающих галогенную формацию нижней перми. В большинстве регионов высокие концентрации мышьяка наиболее часты в подземных водах песчано-сланцевых пород. Подземные воды кристаллических и кар-

бонатных пород в статистическом выражении имеют минимальный процент встречаемости его высоких концентраций. Эти закономерности могут искажаться в металлогенических провинциях, в которых существует наложенная на первичные породы эпигенетическая рудная минерализация или существует региональное обогащение этих пород мышьяком вследствие седиментационных диа- и катагенетических процессов. Но даже в таких провинциях высокие концентрации мышьяка наиболее часты в подземных водах песчано-сланцевых пород и наиболее редки – в карбонатных. Основная причина минимальных концентраций мышьяка в подземных водах карбонатных пород заключается в высоких концентрациях кальция, препятствующих накоплению мышьяка и его соосаждению при выпадении карбонатов кальция.

3. Во всех гидрогеохимических провинциях наиболее высокую встречаемость повышенных концентраций мышьяка имеют подземные воды натриевого состава. Поэтому наблюдается увеличение процента встречаемости повышенных концентраций мышьяка в общей схеме их горизонтальной и вертикальной гидрогеохимических зональностей при переходе от маломинерализованных $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод к более минерализованным $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ водам. Так, в пределах Молдавского артезианского бассейна все пробы подземных вод, в которых обнаружен мышьяк, имеют именно такой химический состав. В связи с этим наблюдается увеличение встречаемости повышенных концентраций мышьяка в общей схеме гидрогеохимической зональности гидрогеологических структур в соответствии со следующим рядом: $\text{HCO}_3\text{-Ca} > \text{HCO}_3\text{-Na} > \text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$. Такое увеличение характерно как для артезианских бассейнов, так и для гидрогеологических массивов.

Увеличение концентраций сульфидов в подземных водах $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава и снижение Eh этих вод до отрицательных значений не является препятствием для накопления в них мышьяка. В сульфидных водах, особенно натриевых, могут быть обнаружены повышенные концентрации мышьяка, приближающиеся к ПДК. Причиной этого является наличие в сульфидных водах анионов тиомышьяковистой кислоты, образующих хорошо растворимые соединения с натрием.

4. В гидрогеохимических провинциях мышьяксодержащих вод не существует закономерных изменений его концентраций в системе Eh–pH-координат. Eh–pH-поле существования повышенных концентраций мышьяка в подземных водах обширно (см. рис. 18). Такие повышенные концентрации можно обнаружить в любых геохимических типах околонеутральных подземных вод – в кислородсодержащих, бескислородных и бессульфидных, а также сульфидных. Причина заключается в многообразии хорошо растворимых форм миграции, которые может образовывать мышьяк в Eh–pH-диапазоне околонеутральных подземных вод и в возможности трансформаций кислородных форм в сульфидные.

Подводя итоги изложенному об особенностях регионального распространения мышьяка в подземных водах мышьяковых гидрогеохимических провинций, подчеркнем, что такие провинции, как правило, представляют собой регионы, специализированные в металлогеническом отношении на

мышьяк. В результате такой специализации эти регионы имеют повышенные средние концентрации мышьяка в породах, особенно песчано-сланцевых. В гидрогеологическом отношении подобные провинции являются зонами с широким распространением напорных трещинно-жильных вод натриевого состава, формирующихся в блоковых структурах. Классической в этом отношении является гидрогеохимическая провинция мышьяк-содержащих вод Донецкой складчатой области. В отдельных районах этой провинции встречаемость мышьяка достигает 100 %, а его концентрации $n \cdot 10$ мкг/л при максимальных > 100 мкг/л. К опасным в отношении мышьяка гидрогеохимическим провинциям относятся также Малокавказская, Восточно-Предкавказская и особенно Уральская. В таких провинциях, определения мышьяка в подземных водах обязательны на всех стадиях гидрогеологических работ, проводимых с целью решения задач хозяйственно-питьевого водоснабжения.

В заключение отметим, что мышьяк является достаточно частым компонентом сточных вод различных промышленных, особенно химических рудообогатительных предприятий. Соответственно грунтовые воды в районах таких предприятий характеризуются повышенными его концентрациями.

СЕЛЕН*

Селен — 18-электронный анионогенный элемент с переменной валентностью. В подземных водах — это геохимический аналог серы. В окислительно-восстановительных условиях подземных вод он может находиться в валентностях +6, +4, -2. Основой миграционных форм селена в подземных водах являются соединения селеновой H_2SeO_4 , селенистой H_2SeO_3 и селенисто-водородной H_2Se кислот. Эти кислоты имеют относительно высокие значения констант диссоциации

$$K_1 H_2SeO_4 \cdot 10^{-3}; K_1 H_2SeO_3 \cdot 10^{-3}; K_1 H_2Se \cdot 10^{-4}),$$

поэтому в околонеитральных подземных водах эти кислоты диссоциируют с образованием анионов — селенатов, селенитов и селенидов (рис. 19). В наиболее распространенных окислительно-восстановительных состояниях околонеитральных подземных вод ($Eh > +200$ мВ) селен присутствует преимущественно в виде селенит- и гидроселенит-ионов (SeO_3^{2-} и $HSeO_3^-$). При низких положительных значениях Eh растворимые формы селена трансформируются в труднорастворимую самородную форму селена ($Se_{ТВ}$), а при дальнейшем снижении Eh до отрицательных значений селен образует гидроселенит-ион HSe^- . Известно также, что он способен образовывать соединения с органическими веществами.

* В изучении геохимии селена в подземных водах принимали участие З.Г. Гудзь, В.П. Закутин.

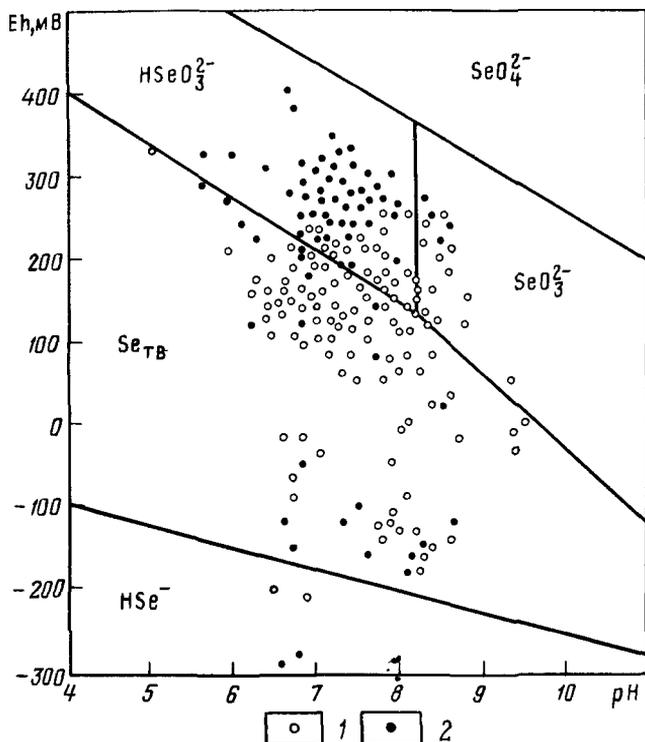


Рис. 19. Схема расположения селенсодержащих подземных вод Молдавского, Предкарпатского, Ферганского бассейнов и гидрогеологических массивов Карпат, Тянь-Шаня, Памира, Камчатка на Eh-pH-диаграмме Se-H₂O (Eh-pH-границы для температуры 25 °С при концентрации селена 10⁻⁶ моль/л).

Содержания селена, мкг/л: 1 - < 1; 2 - > 1

Изучение геохимии селена в подземных водах имеет достаточно сложную историю [6]. До недавнего времени данные о концентрациях селена в подземных водах часто были аналитически завышенными, что вызвано низкой достоверностью применявшегося ранее в гидрогеохимической практике колориметрического метода с 3,3-диаминбензидином. В настоящее время селен в подземных водах определяют более достоверным методом с 2,3-диаминонафталином (ГОСТ 19413-81). Массовое использование этого метода позволило сформулировать основные принципы современной гидрогеохимии селена. Установлено, что главным фактором, определяющим распределения селена в подземных водах, являются значения их Eh.

Селенсодержащие подземные воды делятся на два крайних геохимических типа соответственно с высокими (более +200 мВ) и низкими (менее -100 мВ) значениями этого показателя.

Селенсодержащие подземные воды с высокими значениями Eh. Эти подземные воды являются результатом первых стадий их формирования в зонах окисления, корках выветривания и областях питания водоносных горизонтов. Содержания селена в таких водах могут достигать десятков микрограммов на литр. На Eh–pH-диаграмме Se–H₂O фигуративные точки этих вод располагаются в поле HSeO₃⁻ и SeO₃²⁻. Максимальные содержания селена (десятки микрограмм на литр) среди околонейтральных подземных вод обнаружены в водах с высокими концентрациями сульфатов. Результаты изучения маломинерализованных околонейтральных селенсодержащих подземных вод Молдавского, Кызылкумского, Днепровско-Донецкого, Припятского артезианских бассейнов, а также складчатых структур Донецкого бассейна, Средней Азии, Камчатки показали, что высокие содержания селена чаще приурочены к сульфатным водам. При этом на примере Молдавского артезианского бассейна устанавливается положительная корреляция S–Se. Имеются две вероятные причины такой корреляции: окисление селенсодержащих сульфидов и параллельное увеличение концентраций сульфатной серы и селена при увеличении минерализации подземных вод в процессе их формирования в водоносном горизонте. Причины высоких концентраций селена в подземных водах первых стадий формирования их химического состава понятны из результатов предыдущих геохимических исследований. Было известно, что при первоначальном взаимодействии в системе "вода–порода" селен является весьма подвижным мигрантом. Так, по данным Т.Ф. Бойко и др., коэффициент устойчивости селена, например, в профилях выветривания изверженных пород составляет 0,4–0,7. Это означает, что 30–60 % массы селена выносятся из профилей выветривания. При этом катионный состав подземных вод не влияет на распределения в них селена. Это понятно, так как ПР CaSeO₃, MgSeO₃, SrSeO₃ равны $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$, а селенит натрия, а также селенаты основных катионов подземных вод являются хорошо растворимыми соединениями. По приведенным значениям ПР даже при максимальных содержаниях кальция и магния в маломинерализованных водах с высокими значениями Eh могут существовать миллиграммовые концентрации селена. Поэтому селенсодержащие воды с высокими значениями Eh обладают разнообразным химическим составом – могут преобладать все основные катионы (кальций, магний, натрий). Несколько сложнее обстоит дело в отношении сосуществования в подземных водах селена и железа. Минимальное значение $ПР_{Fe_2(SeO_4)_3} = 2 \cdot 10^{-31}$ означает, что любые, даже минимальные концентрации Fe³⁺ должны выводить практически весь селен из подземных вод. На самом деле этого не происходит – в подземных околонейтральных водах могут сосуществовать железо и селен в значительных концентрациях. Наиболее вероятная причина этого заключается в том, что в околонейтральных водах более 99 % массы концентраций Fe³⁺ связано в гидроксо-органические соединения [5]. Это означает, что маломинерализованные подземные воды всегда характеризуются высоким дефицитом насыщения селеном, а селеновые системы "вода–порода" далеки от химического равновесия. В связи с этим на распределения селена в маломинерализованных водах с высокими

значениями Eh большое влияние оказывают его распределения и формы в водовмещающих породах. Поэтому существуют гидрогеохимические провинции с высокими содержаниями селена в подземных водах (см. ниже).

В подземных водах с высокими значениями Eh селен присутствует в различных неорганических и органических формах. С помощью методов химической термодинамики (учитывая и задавая Eh–pH-параметры) были рассчитаны состояния селена в конкретных подземных водах. Результаты этих расчетов показывают, что в реальных для подземных вод окислительно-восстановительных состояниях и кислотно-щелочных условиях в них должны преобладать HSeO_3^- и SeO_3^{2-} . Это в сущности следует и из расположения фигуративных точек подземных вод на Eh–pH-диаграммах (см. рис. 19). Действительно, судя по Eh–pH-диаграммам, приведенным в работе И.Б. Дьячковой и И.Л. Ходаковского, Eh преобладания SeO_4^{2-} в кислых и околонефтральных растворах составляет более 500 мВ, такие значения редко наблюдаются в околонефтральных подземных водах. Таким образом, с точки зрения методов химической термодинамики вопрос о формах селена в подземных водах оказывается достаточно простым – в Eh–pH-условиях подземных вод должны преобладать соединения Se^{4+} , а величина $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ в этих водах должна превышать единицу. На самом деле вопрос о формах селена в подземных водах оказывается более сложным, ибо экспериментальные исследования показывают, что преобладание Se^{4+} в подземных водах не повсеместно.

С помощью метода раздельного определения различных форм селена, предложенного И.И. Назаренко, И.В. Кисловой, нами установлены реальные формы селена в подземных водах различных регионов. В результате таких экспериментальных исследований установлено, что в большинстве подземных вод величина $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ действительно составляет более единицы. Но существуют подземные воды и регионы, где значение $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ опускается до 0,2, т. е. в этих водах соединения Se^{6+} являются преобладающими. Такие подземные воды распространены в Кызылкумах и на Камчатке. Обычно это грунтовые воды кор выветривания.

Вопрос о формах селена в подземных водах осложняется еще и существованием его соединений с органическими веществами. Упомянутая выше методика раздельного определения форм селена в подземных водах позволила нам оценить значимость селен-органических соединений в реальных подземных водах различных регионов. Оказалось, что содержание селен-органических соединений в его совокупности различных форм может достигать 70 %. Такие селен-органические формы наиболее распространены в грунтовых водах гумидной зоны (Камчатка, белорусская часть Полесья и др.) и, наоборот, они отсутствуют в грунтовых водах Кызылкумов. Существование органических форм селена имеет важное геохимическое последствие: оказалось, что Eh–pH-границы систем HSeO_3^- , $\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}_{\text{ТВ}}$ не ограничивают распространение селеносодержащих подземных вод. Существование селен-органических форм в подземных водах сдвигает Eh–pH-поле существования растворимых форм селена далеко в поле термодинамического преобладания $\text{Se}_{\text{ТВ}}$.

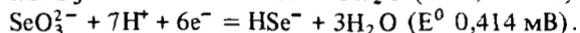
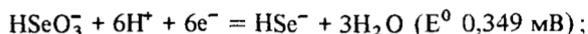
Селенсодержащие подземные воды с низкими значениями Eh. В таких водах наблюдается второе увеличение концентраций селена. Оно невелико (порядка нескольких микрограмм на литр), но оказывается вполне достаточным, чтобы превысить современные ПДК селена и вывести подземные воды из разряда кондиционных. Селенсодержащие подземные воды с низкими значениями Eh формируются в погруженных частях водоносных горизонтов. Они имеют повышенную минерализацию, приближающуюся к предельной для хозяйственно-питьевого водоснабжения, при $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Ca}$ составе. Часто такие воды являются сульфидными, т. е. содержат восстановленные формы серы в виде H_2S и HS^- . Система серы для таких вод является потенциалзадающей.

Известно, что при уменьшении значений Eh любых растворов происходит восстановление ионов селенита SeO_3^{2-} и гидроселенита HSeO_3^- до $\text{Se}_{\text{ТВ}}$. Это восстановление происходит вследствие не только неорганических преобразований $\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$, но и бактериальной селенитредукции, конечным продуктом которой являются $\text{S}_{\text{ТВ}}$ и, вероятно, селениды. Eh восстановления HSeO_3^- до $\text{Se}_{\text{ТВ}}$ в значительном диапазоне кислотно-щелочных условий достаточно высок. Например, при $\text{pH} \sim 7$ этот потенциал, по данным И.Б. Дьячковой и И.Л. Ходаковского, имеет значения порядка +200 мВ. Поэтому процесс восстановления $\text{HSeO}_3^- \rightarrow \text{Se}_{\text{ТВ}}$ в подземной гидросфере теоретически должен быть широко распространен. Процесс осаждения селена из растворов при уменьшении их Eh вследствие действия различных редуцирующих систем был экспериментально воспроизведен многими исследователями, в том числе и нами. Важно отметить, что даже резкое и значительное снижение Eh растворов, содержащих реальные природные концентрации селена ($n=10$ мкг/л), не приводит к полному аналитическому его удалению из таких природных растворов. Так, в наших экспериментах при снижении Eh до $-50 \div (-170)$ мВ сульфидами и гидросульфидами натрия из первоначальных 100 мкг/л в итоговом растворе осталось 20–40 мкг/л селена. В экспериментах Э.Г. Васильевой при снижении Eh до $-400 \div (-500)$ мВ атомарным водородом в результирующем растворе осталось приблизительно 20 мкг/л селена. Аналогичный порядок остаточного селена был получен ею при фильтрации селенсодержащих искусственных и природных растворов через сероцветные породы. Эти материалы не отвергают существования восстановительного геохимического барьера для селена — такой барьер действительно существует в гидрогеологических структурах (см. рис. 7), но они иллюстрируют важные для познания реальной геохимии селена в подземных водах положения:

— на восстановительном барьере осаждается далеко не весь селен подземных вод, некоторая часть его водной массы проходит такой барьер, продолжая мигрировать в подземных водах, и является вполне достаточной, чтобы сделать подземные воды некондиционными;

— в реальных подземных водах окисленные кислородные формы селена (HSeO_3^- , SeO_3^{2-}) и восстановленные (H_2Se^0 , HS^-), вероятно, могут быть связаны не только через твердую фазу самородного селена, но и

непосредственно через систему реакций:



Это позволяет рассчитывать формы селена в значительном окислительно-восстановительном диапазоне без учета $\text{Se}_{\text{ТВ}}$.

Рассмотренные геохимические типы селенсодержащих подземных вод, а соответственно и повышенные концентрации в них селена распространены в гидрогеологических структурах строго закономерно. В пределах артезианских бассейнов при погружении водоносных горизонтов формируются закономерно расположенные поля селенсодержащих подземных вод, охарактеризованные в работе [6].

Концентрации селена в подземных водах изменяются в зависимости от геохимических особенностей самих подземных вод. Но такие воды всегда формируются в тесном взаимодействии с водовмещающими породами, которые в зависимости от концентраций в них селена могут являться большим или меньшим его источником. В связи с этим распределения селена в подземных водах находятся в тесной зависимости от металлогенических особенностей регионов и, в частности, от особенностей распределения его концентраций в породах. Средние концентрации селена в породах составляют всего $n \cdot 10^{-6} \%$, поэтому в кларковых породах формируются подземные воды с минимальными его концентрациями, как правило, не превышающими 1 мкг/л. Подземные воды с большими концентрациями селена распространены в металлогенических специализированных на селен провинциях. Наиболее резкое влияние обогащенности пород селеном проявляется в геохимическом типе селенсодержащих подземных вод с высокими значениями Eh. Так, в грунтовых и напорных (палеоген-неогеновые горизонты) водах Кызылкумского и ряда других бассейнов Средней Азии фоновые содержания селена повышены до 5 мкг/л. В ряде регионов Средней Азии даже в водах четвертичных отложений (в том числе аллювиальных) содержания селена достигают 10 мкг/л. Аналогично в грунтовых водах палеоген-неогенового комплекса эффузивных пород Южной Камчатки фоновые содержания селена составляют 2–3 мкг/л. Влияние обогащенных селеном геологических формаций на его концентрации в подземных водах известно и из работ американских ученых (например, Ч. Крайста и др.).

Особенности распределений селена в породах в целом не изменяют общей картины его зональности в подземных водах в зависимости от Eh–pH-состояний, а только усиливают контрастность этих распределений.

Следует отметить, что селен относится к числу таких элементов, для которых характерны интенсивные сорбционные соосаждения, ведущие к самоочищению подземных вод. Селен аниогенный микроэлемент, в геохимии которого сорбционные процессы имеют важное значение. Сорбционное соосаждение селена гидроксидами железа, глинами, карбонатами и, вероятно, органическими веществами известны из многочисленной геохимической и химической литературы. Процесс сорбционных соосаждений селена является наиболее значимым геохимическим процес-

сом удаления его из подземных вод. Именно такие процессы, а не восстановление до Se_{TB} (как считалось ранее) выводят основную массу селена из содержащих его подземных вод. Отражением сорбционных процессов соосаждений селена является постоянное отставание роста его концентраций от роста минерализации подземных вод. Действительно, в маломинерализованных ($< 0,5$ г/л) подземных водах величина Se/M составляет $n \cdot 10^{-5}$, а в более минерализованных (> 5 г/л) быстро уменьшается до $n \cdot 10^{-8}$. Отсюда следует, что инженерно-технологические приемы очищения хозяйственно-питьевых подземных вод от селена должны основываться на сорбционных методах.

ФТОР

Фтор принадлежит к числу элементов, чрезвычайно осложняющих решение проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения во многих регионах СССР и других стран. Значение этого элемента особенно возросло после последовательного введения в практику новых гостов, в соответствии с которыми ПДК фтора по ряду климатических районов СССР были снижены до 1,2 и 0,7 мг/л. В связи с этим значительные массы маломинерализованных подземных вод должны были быть исключены из прямого питьевого водоснабжения.

Исследования последних лет показали, что маломинерализованные и солоноватые (до 5 г/л) воды с повышенными ($> 1,5$ мг/л) концентрациями фтора широко распространены в верхних водоносных горизонтах. Содержания фтора в них достигают 27 мг/л при величине F/Cl , приближающейся к единице и даже превышающей ее. В связи с обогащенностью фтором пресных маломинерализованных вод ряда районов возможность использования их для питьевого водоснабжения является одной из важнейших практических проблем, разрабатываемых сейчас в самых различных странах. Это находит отражение в издании многих специализированных журналов и периодических сборников, всесторонне освещающих различные вопросы геохимии фтора в подземных водах, его влияние на биогеохимические и биохимические процессы, и особенно специальные мероприятия, необходимые для получения вод с оптимальными концентрациями фтора. Но несмотря на усиленное внимание к фтороносным водам, эта проблема в большинстве стран пока не разрешена. Так, например, в США, где широко применяется централизованное и индивидуальное дефторирование, более 4 млн. человек пользуются водой с повышенными содержаниями фтора. Чрезвычайно тяжелые ситуации в отношении использования фтороносных вод наблюдаются в Индии и других странах.

Геохимические особенности фтора при взаимодействиях в системе "вода – порода". Фтор, имея минимальную электроотрицательность, является типичным носителем свойств анионогенных элементов. В то же время он является универсальным аддендом для 8-электронных элементов-комплексобразователей. Фторокомплексные соединения этих элементов имеют относительно высокую устойчивость (табл. 15).

Таблица 15

Логарифмы констант комплексных соединений элементов с фтором при 18–25 °С (по литературным данным)

Элемент	Степень комплексообразования					
	1	2	3	4	5	6
Ca ²⁺	1,1	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	1,80	—	—	—	—	—
Na ⁺	—	—	—	—	—	—
Al ³⁺	6,13	11,15	15,0	17,75	19,37	19,84
Fe ³⁺	5,28	9,30	12,06	14,06	14,42	—
B ³⁺	—	—	3,57	6,21	—	—
Be ²⁺	5,88	10,81	14,37	16,37	—	—

Разложение фторкомплексных соединений происходит только в щелочных средах ($\text{AlF}_n^{3-n} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{F}^-$), поэтому в кислых и околонеутральных водах широко распространены фторкомплексные соединения с основными катионами подземных вод. Значимость этих соединений увеличивается с ростом величины $a_{\text{Me}^{n+}}/a_{\text{F}^-}$ [30].

Свойство фтора быть универсальным аддендом определяет широкий спектр геохимических условий его перехода в воду при взаимодействиях "вода — порода". Интенсивность растворения соединений определяется не только правилом одноименных ионов или ионной силой раствора, но и функцией комплексообразования в растворах. В связи с этим в присутствии элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексные соединения, растворимость фторсодержащих соединений увеличивается. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем более интенсивно переходит фтор в водную фазу. Поэтому растворимость флюорита возрастает в присутствии не только водородного иона ($\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$), но и алюминия ($\text{CaF}_2 + \text{Al}^{3+} = \text{AlF}_2^+ + \text{Ca}^{2+}$). Эти положения могут быть отнесены не только к фтору, но и ко всем другим элементам, составляющим кристаллическую основу его соединений. Следовательно, увеличение в водах концентраций OH^- , CO_3^{2-} способствует извлечению фтора из пород, ибо $\text{CaF}_2 + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+ + 2\text{F}^-$, а $\text{CaF}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3^0 + 2\text{F}^-$. Отсюда следует, что по интенсивности перевода фтора из флюорита в раствор растворы натриевых соединений должны располагаться в следующий ряд: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$, так как $pK_{\text{CaCO}_3^0} > pK_{\text{CaSO}_4} > pK_{\text{CaCl}^+}$ (табл. 16).

Важным отличием фтора от прочих галогенов является малая растворимость кальциевых солей. Действительно, при высокой растворимости CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 растворимость CaF_2 минимальна ($n \cdot 10^{-11}$)*. Поэтому

* Растворимость флюорита в дистиллированной воде по данным разных авторов при 18–22 °С составляет 14,7–22 мг/л. В зависимости от концентраций солей она увеличивается в растворах MgSO_4 — до 41 мг/л; MgCl_2 — до 33,9 мг/л; NaCl — до 42 мг/л и уменьшается в растворах CaSO_4 — до 5,7 мг/л; CaCl_2 — до 9,4 мг/л.

Таблица 16

Равновесные концентрации фтора в растворах, взаимодействующих с CaF_2

Состав раствора и твердой фазы	Молярность раствора					
	0,001	0,01	0,03	0,07	0,1	0,2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$	14,82	61,2	108,11	183,2	195,7	271,7
	10,4	10,97	11,18	11,33	11,4	11,51
$\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3$	9,32	6,84	11,02	17,1	20,71	29,07
	8,24	8,14	8,07	8,05	8,04	8,02
Na_2SO_4	5,64	7,62	9,54	11,65	12,71	15,2
	6,82	6,97	6,79	7,56	7,72	7,53
NaCl	5,32	5,89	6,65	7,60	8,17	9,5
	7,68	7,66	7,64	7,61	7,6	7,57

Примечание. Модельный расчет для 25°C , метод минимизации, программа "Гиббс". В числителе приведены концентрации фтора, мг/л, в знаменателе – значения pH.

содержание фтора в подземных водах зависит от содержания кальция, количественно это выражается в подчинении содержаний фтора в мало-минерализованных подземных водах PP_{CaF_2} (рис. 20). Наоборот, вследствие высокой (42,8 г/кг) растворимости NaF (при 20°C) монокатионные натриевые воды всегда недонасыщены фтором, а увеличение минерализации этих вод приводит к возрастанию в них содержаний фтора. В связи с такой разной растворимостью фторидов натрия и кальция переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержания в этих водах зависят от величины Na/Ca .

Расчетом [16] установлено, что дефицит насыщения подземных вод фтором увеличивается с ростом величины Na/Ca в этих водах. Это означает возможность накопления фтора в подземных водах с ростом этого отношения. Такая возможность подтверждена экспериментальными работами авторов. Следовательно, малокальциевые $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды всегда более благоприятны для извлечения фтора из пород и его накопления в этих водах. Аналогично, вследствие различной растворимости фторидов кальция и магния ($\text{PP}_{\text{MgF}_2} = 6,5 \cdot 10^{-9}$) количество фтора в подземных водах, содержащих кальций и магний, увеличивается с ростом величины Mg/Ca .

Строго говоря, следовало рассмотреть также систему Ca-P-F и влияние ее продуктов на равновесия фтора в подземных водах, так как $pK_{\text{CaHPO}_4^0} = 2,4$, а произведение $[\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{F}^-]^2$ в подземных водах обычно больше PP F-apatita ($\sim 10^{-12,0}$). Но анализ условий комплексобразования в подземных водах, а также кинетических параметров и экспериментальных условий формирования F-апатита показывает, что продукты взаимодействий в системе Ca-P-F не должны оказывать существенного влияния на F-равновесия в щелочных фтороносных водах по следующим причинам.

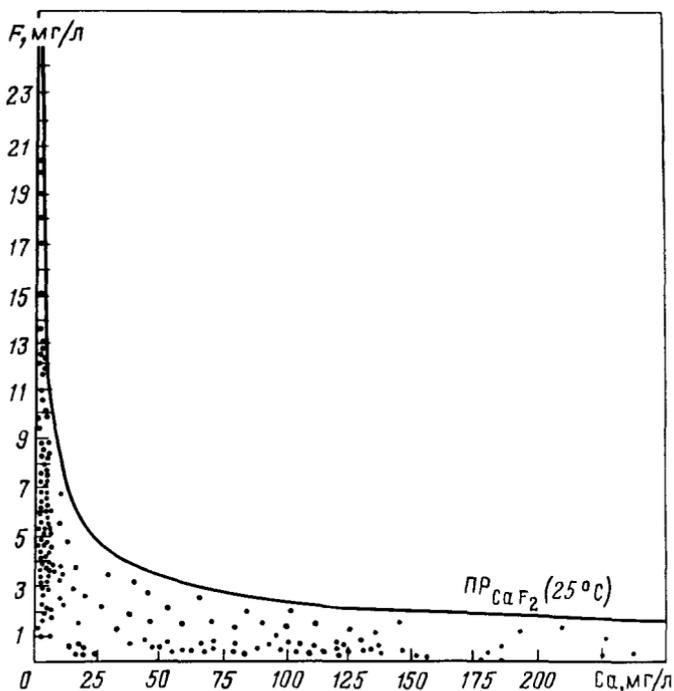


Рис. 20. Положение маломинерализованных грунтовых и напорных подземных вод различных гидрогеологических структур на диаграмме Ca–F

1. Достижение ПР F-апатита свидетельствует о потенциальной возможности реакции его образования, но не означает ее обязательного протекания. На самом деле реакция образования F-апатита, будучи реакцией высшего порядка, для подземных фтороносных вод, являющихся разбавленными растворами, мало вероятна, так как она должна протекать в них с крайне малой скоростью:

$$v = K [Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^6 [F^-]^2.$$

Последнее происходит еще из-за существования в подземных водах параллельных и сопряженных реакций низших порядков (в том числе и реакций комплексообразования), связывающих Ca^{2+} , PO_4^{3-} и F^- , и более предпочтительных, чем реакция образования F-апатита.

2. Судя по результатам экспериментальных исследований, для образования F-апатита необходимы более высокие концентрации Ca^{2+} и PO_4^{3-} по сравнению с существующими во фтороносных водах.

Типы фтороносных подземных вод, их геохимические свойства. Наиболее распространенными содержаниями фтора в маломинерализованных подземных водах следует считать значения до 1,5 мг/л, являющиеся также верхней границей оптимальных биохимических его концентраций в

водах и рассматриваемые в большинстве стран как ПДК фтора в подземных водах. Тем не менее в верхних водоносных горизонтах многих регионов распространены подземные воды с содержаниями фтора, превышающими ПДК.

В земной коре имеется несколько типов подземных вод с высокими содержаниями фтора, главными из которых являются: а) пластовые $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$; $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Mg}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ воды структур, сложенных осадочными породами; б) трещинно-жильные $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$ воды массивов кристаллических и метаморфизованных пород.

Пластовые фтороносные воды на территории СССР известны во многих артезианских бассейнах Русской платформы (Московской, Прибалтийской, Днепровско-Донецкой и др.), в Якутском артезианском бассейне, в бассейнах восточной части Средней Азии. Классическими являются фтороносные воды артезианских бассейнов Предкарпатского и Предкавказского прогибов. Эти бассейны – типичные фтороносные провинции с региональным распространением пластовых фтороносных вод. В них формируются относительно маломинерализованные (до 5 г/л) $\text{HCO}_3\text{-Na}$ и $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ воды, содержащие до 20 мг/л фтора. Увеличение содержания фтора в этих водах происходит в соответствии с ростом величины Na/Ca на фоне последовательной метаморфизации их химического состава по схеме $\text{HCO}_3\text{-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Na-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$. Лимитирующим верхним пределом концентраций фтора в пластовых водах артезианских бассейнов является PP_{CaF_2} (20 °С).

В пластовых водах осадочных пород фтор по степени накопления всегда отстает от хлора. В этих водах величина F/Cl гораздо больше величин аналогичных отношений в морской воде ($< 1 \cdot 10^{-4}$), но всегда < 1 и меньше, чем в осадочных породах. Основными состояниями фтора в пластовых водах являются F^- , NaF^0 , MgF^+ , CaF^+ , AlF_n^{3-n} , а также соединения фтора с фульвокислотами [30], при этом доля F^- , NaF^0 и фтор-органических соединений увеличивается с ростом pH среды.

Фтороносные трещинно-жильные воды широко распространены в пределах массивов интрузивных, эффузивных и метаморфизованных пород. Они известны в пределах многих регионов СССР (Средняя Азия, Забайкалье, Приморье, вся северо-восточная часть СССР, Казахстан, Кольский п-ов и др.). Такие фтороносные воды имеют $\text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$; $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Na}$ состав при pH обычно > 7 . Распределение фтора в таких водах также обычно ограничиваются PP_{CaF_2} (20 °С). Расчетами установлено, что среди состояний фтора в этих водах преобладает F^- ($> 90\%$), минимальную значимость имеют NaF^0 , а при высоких содержаниях кальция и CaF^+ .

Рассмотрим геохимические свойства фтороносных вод.

Изучение соотношений между концентрациями фтора и других элементов показало, что в системе "осадочные породы – вода" фтор по степени накопления в водах всегда отстает от хлора (в этих водах F/Cl всегда менее единицы). В системе "интрузивные породы – вода" фтор

как водный мигрант может обгонять хлор, а величина F/Cl в этих водах может превышать единицу.

Во всех типах фтороносных вод

$$\frac{r \text{ HCO}_3^- + r \text{ CO}_3^{2-}}{r \text{ Ca}^{2+} + r \text{ Mg}^{2+}} > 1.$$

При увеличении значений приведенного отношения, а также Na/Ca и pH среды степень фтороносности подземных вод возрастает. Крайне благоприятны для накопления фтора в подземных водах высокощелочные натриевые бескальциевые воды, в которых содержания фтора увеличиваются с ростом их минерализации. В этих случаях при наличии достаточно мощного источника фтора в породах его содержания в водах могут достигать десятков миллиграммов на литр.

Увеличение значений Na/Ca и pH подземных вод ведет к упрощению неорганических состояний фтора в этих водах. Гидрокарбонатно-натриевые щелочные воды содержат фтор в наиболее простых состояниях. Изменение состояний фтора в зависимости от кислотно-щелочных условий среды происходит по следующей принципиальной схеме. Кислые среды являются областью формирования разнообразных комплексных соединений с различными элементами-комплексообразователями (Al^{3+} , Si^{4+} , V^{3+} , Fe^{3+} и др.). При увеличении концентрации OH^- происходит гидролиз фторокомплексных соединений, приводящий к их разрушению и высвобождению F^- из координационного состояния. Наши физико-химические расчетные и экспериментальные исследования, с учетом комплексообразования в системах $F^- - Si^{4+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; $Ca^{2+} - CO_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- ; $Mg^{2+} - CO_3^{2-}$, SO_4^{2-} показали, что такая схема в конкретных подземных водах принципиально выдерживается. В то же время установлено, что при высоких концентрациях щелочноземельных элементов и высоких значениях Me/F во фтороносных щелочных водах происходит образование соединений типа MeF^+ (особенно MgF^+).

В последние годы благодаря внедрению гельфильтрационных методов в практику гидрогеохимических исследований было установлено, что в подземных водах существуют тесные геохимические связи между фтором и такими органическими веществами, как фульво- и гуминовые кислоты. Образование соединений фтора с такими органическими веществами происходит в значительном диапазоне кислотно-щелочных условий, при этом в околонейтральных маломинерализованных подземных водах более 90 % массы фтора может быть связано с органическими веществами гумусового ряда. Нерешенным остается вопрос о характере связей фтора с органическими веществами. По-видимому, вероятны не только прямые ($F^- - ФК$), но и косвенные связи через третий компонент (например, $ФК - Me^{n+} - F^-$, где Me^{n+} это Al^{3+} , Fe^{3+} и т. д.). Тем не менее можно вполне достоверно говорить о том, что на геохимические свойства фтора в подземных водах влияют органические вещества этих вод [30].

Зональность фтороносных вод, связь их распространения с распределениями фтора в породах. Поскольку распределение Na/Ca в подземных водах закономерно и подчиняется их горизонтальной и вертикальной зо-

нальностям, то и распределение содержаний фтора в подземных водах является зональным. Для грунтовых вод это выражается в увеличении содержаний фтора (до $n \cdot 10$ мг/л) в более минерализованных натриевых (особенно HCO_3 (CO_3)-Na) водах зоны континентального засоления (против $< 0,2$ мг/л в маломинерализованных водах северных и высокогорных районов зоны выщелачивания). Ниже приведен порядок содержаний фтора в грунтовых водах различных регионов.

Зона грунтовых вод выщелачивания	F, мг/л
Северные районы, высокогорные, горно-луговые, горно-таежные ландшафты; территория распространения многолетней мерзлоты; районы распространения хорошо промытых ледниковых отложений	0,0 n —0,2
Равнинные территории умеренных широт; слаборасчлененные горные районы; горные районы с многолетней мерзлотой во фтороносных провинциях	0,1—0,7, реже более
Зона грунтовых вод континентального засоления	
Степные, сухостепные, пустынные ландшафты	до 1
Фтороносные провинции в зоне континентального засоления . .	до n

Вертикальная зональность распределения содержаний фтора выражается в закономерных изменениях его концентраций в зависимости от вертикальных изменений химического состава подземных вод. В любой гидрогеологической структуре существуют водоносные горизонты и комплексы, подземные воды которых характеризуются максимальными для данной структуры концентрациями фтора. Это обычно геохимические зоны HCO_3 -Na, HCO_3 -Ca-Na, HCO_3 - SO_4 -Na и SO_4 -Na вод с высокими значениями pH и Na/Ca. Реже высокими концентрациями фтора обладают подземные воды со значительными концентрациями магния и высокими значениями Mg/Ca. Такие существенно магниевые фтороносные подземные воды распространены только в осадочных породах платформ, краевых прогибов и межгорных впадин.

Нахождение источника фтора для маломинерализованных вод во вмещающих породах определяет зависимость степени их фтороносности от фтороносности вмещающих пород. Поэтому при прочих равных условиях воды с максимальными содержаниями фтора формируются в наиболее фтороносных породах. Это положение определяет тяготение наиболее фтороносных вод к металлогеническим провинциям, специализированным на фтор, так как средние концентрации его в породах этих провинций всегда повышены. Действительно, фтороносные подземные воды наиболее распространены в соответствующих металлогенических провинциях СССР (восточная часть Средней Азии, Казахстан, Забайкалье, Приморье, Хабаровский край). Но районы фтороносных подземных вод далеко не ограничены только этими металлогеническими провинциями. Последние определяют только большую вероятность формирования фтороносных вод, но не являются решающим фактором. Действительно, при наличии подземных вод натриевого состава с высоким значением Na/Ca и благоприятными Т:Ж соотношениями значительные концентрации фтора могут формироваться даже в породах с кларковыми его содержаниями ($n \cdot 100$ мг/кг). Поэтому любые водовмещающие породы явля-

ются мощным источником фтора для подземных вод. Степень перехода фтора из пород в подземные воды и его накопления в этих водах определяются формами фтора в породах и способностью подземных вод удерживать его высокие концентрации. Как следует из сказанного, последнее свойство определяется величиной Na/Ca подземных вод. В связи с этим $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с минерализацией $> 0,5$ г/л практически всегда содержат высокие концентрации фтора при их формировании практически в любых типах водовмещающих пород.

Нами рассмотрены распределения фтора в подземных водах, формирующихся в региональных естественных геохимических условиях, на фоне которых существуют локальные увеличения его концентраций, связанные с месторождениями полезных ископаемых и стоками с этих месторождений. Фтор присутствует в рудах большинства генетических и минералогических типов рудных (полиметаллических, редкометалльных и др.) месторождений. Он образует также собственные месторождения, главными рудными минералами которых являются флюорит CaF_2 , виллиомит NaF и в меньшей степени селлаит MgF_2 , геарксутит $\text{Ca}[\text{Al}(\text{F}, \text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и др. Ореольные воды таких месторождений и стоки из горных выработок в значительной степени могут увеличивать концентрации фтора в окружающих подземных водах до величин, превышающих ПДК.

Процессы разложения минералов фтора в пределах фторсодержащих месторождений являются азональными по отношению к рассмотренным процессам формирования фоновых вод. Степень этой азональности определяется геохимическими и минералогическими типами рудных месторождений. Выделяют следующие типы месторождений.

1. Месторождения, залегающие в кислых магматических и осадочных породах (скарновые вольфрамитовые, шеелитовые и борные, пегматитовые и пневматолито-гидротермальные лития, цезия, бериллия и др.). Основным минералом фтора является флюорит. Месторождения сопровождаются эндогенными ореолами фтора, характеризующимися локально повышенными его концентрациями в породах, вмещающих месторождения. Содержания фтора в водах различных месторождений, несмотря на различия в их минеральном составе, более или менее однообразны. Максимальные содержания фтора даже в водах флюоритовых месторождений обычно составляют первые миллиграммы на литр в результате двух причин. Во-первых, основным минералом фтора в пределах рассматриваемого типа месторождений является флюорит, растворимость которого незначительна. По данным растворимости флюорита нетрудно подсчитать, что в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с CaF_2 , должно быть $\sim 7,5$ мг/л фтора. Порядок обнаруживаемых в водах месторождений содержаний фтора в принципе соответствует этим значениям. Во-вторых, воды месторождений рассматриваемого типа по катионному составу обычно кальциевые.

Фтор является сильнейшим и универсальным аддендом, а подземные воды рассматриваемого типа месторождений содержат большое число элементов (Al , Fe , Be , Nb , Sn и др.), комплексирующих с фтором. Поз-

тому основной формой его нахождения в водах месторождений являются комплексные соединения, из которых наибольшее значение имеют фтор-комплексы алюминия. Тем не менее, в маломинерализованных водах месторождений, несмотря на комплексные формы миграции фтора, его содержания определяются $\text{PPCa}\Gamma_2$. Это связано с разрушением фторкомплексных соединений в присутствии значительных концентраций кальция.

2 Месторождения массивов щелочных пород. Среди разнообразных формаций щелочных пород наиболее распространены формации нефелиновых сиенитов (агпайтового и миаскитового типов), ультраосновных щелочных пород и генетически связанных с ними карбонатитов. К этим формациям приурочены месторождения не только фтора, но и многих редких элементов – ниобия, тантала, РЗЭ, циркония, титана и др. Основными минералами-концентраторами фтора в щелочных породах являются виллиомит в агпайтовых нефелиновых сиенитах и флюорит во всех остальных типах.

Подземные воды различных щелочных пород четко различаются по своей фтороносности. Если в водах (в том числе и рудничных) миаскитовых нефелиновых сиенитов, ультраосновных щелочных пород и карбонатитов содержания фтора обычны для подземных вод и достигают порядка n мг/л, то фтороносность вод агпайтовых нефелиновых сиенитов, особенно вод горных выработок, вскрывающих породы с виллиомитом, может быть поистине уникальной. В них формируются резкощелочные ($\text{pH} > 10$) высокоминерализованные ($n \sim 10$ г/л), чрезвычайно обогащенные фтором (до ~ 20 г/л) воды. По катионному составу эти воды в соответствии с высокой щелочностью агпайтовых сиенитов характеризуются существенно (до 100 ммоль) натриевым составом, а кальций в них практически отсутствует.

Основной причиной такого различия является разная растворимость минералов фтора – его концентраторов в щелочных породах. Кроме того, большое значение имеет специфика химического состава вод, формирующихся в разных породах. Поскольку в агпайтовых нефелиновых сиенитах основным минералом фтора является виллиомит, а в остальных – флюорит, то содержания фтора в водах прежде всего определяются растворимостью этих минералов. В насыщенном растворе, находящемся в равновесии с NaF , содержания фтора могут достигать ~ 19 г/л. В глубоких горизонтах массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов содержания фтора в подземных водах приближаются к этой цифре. Откачка таких вод на поверхность и сброс их в поверхностные воды приводят к тяжелейшим загрязнениям среды и к значительному увеличению концентраций фтора в поверхностных и подземных водах. Формы миграции фтора в водах разных массивов щелочных пород различны. В околонейтральных водах миаскитовых нефелиновых сиенитов, карбонатитов и других основную роль среди состояний фтора играют фторкомплексы алюминия – содержания алюминия в этих водах сопоставимы с содержаниями фтора. Основные формы миграции фтора в резкощелочных водах агпайтовых нефелиновых сиенитов представлены наиболее токсичными простыми анионами фтора (F^-).

Рассмотренные выше общие геохимические особенности фтороносных вод естественно относятся и к ореольным водам фторсодержащих месторождений. Распространение фтора в этих водах тесно связано также с особенностями их химического состава и в частности с величиной Na/Ca. Отличие заключается в более мощном источнике фтора и более доступных для подземных вод его формах в породах. В связи с этим подземные воды фторсодержащих месторождений выделяются среди фоновых вод, формирующихся в естественных условиях, создавая своеобразные ореолы вокруг месторождений. Эти загрязнения вод фтором могут серьезно осложнить решение проблемы водоснабжения в районах фторсодержащих месторождений, так как при эксплуатационном водоотборе часто происходит подтягивание фронта загрязненных фтором вод к водозаборным сооружениям. Проблема осложняется также и вследствие стоков из горных выработок фторсодержащих месторождений, которые, инфильтруясь в подземные воды продуктивных горизонтов, создают вместе с ореольными водами крупнейшие очаги загрязнений подземных вод фтором.

Влияние форм фтора и его соотношений с другими элементами подземных вод на распространение эндемического флюороза. Из биохимических достижений последних лет следует отметить два важных факта.

1. Биохимическое действие элементов изменяется в зависимости от тех химических состояний, в которых они находятся в воде. Биохимический эффект сложных состояний элементов не тождественен эффекту их простых форм. Так, фтор, будучи токсичным для человека (при содержаниях $> 1,5$ мг/л) в случае существования его в воде в виде F^- , перестает быть таковым при нахождении его в виде BF_4^- . Экспериментально установлено, что введение в организм человека токсичных доз в виде BF_4^- исключает риск заболевания человека флюорозом, так как, будучи устойчивым в кислых средах, это соединение не усваивается организмом. Аналогично снижается токсичность фтора при образовании комплексных соединений типа AlF_n^{3-n} и FeF_n^{3-n} . При высоких концентрациях фтора образование таких соединений ведет к уменьшению его флюорозного действия, а при кондиционных содержаниях — к снижению его антикардиесного действия. В связи с этим известен путь снижения флюорозного действия фтора путем добавок в воду алюминия.

2. Большое значение имеют те сочетания элементов, в которых они поступают в организм человека. Биохимический эффект элементов может усиливаться или уменьшаться в зависимости от этих сочетаний. Этому вопросу были посвящены специальные работы А.П. Виноградова, В.В. Ковальского. По данным этих авторов, нарушение величины Sr/Ca в биохимической среде способствует возникновению Уровской эндемии, P/Ca — возникновению остеопороза. Известно также, что для возникновения зубных эндемий имеют значение не только абсолютные содержания йода, но и соотношения его концентраций с концентрациями цинка, меди, кобальта и других халькофильных элементов (т. е. элементов, образующих с йодом устойчивые комплексные соединения). Объяснение высокой физиологической значимости соотношений между элементами с позиций явлений комплексообразования было дано в 1975 г. Д. Уильямсом, ко-

торый теоретически обосновал и практически доказал возможность устранения в организме человека нежелательных и токсичных действий одних элементов введением других. Все это согласуется с развивающимся в настоящее время в координационной химии направлением использования комплексонов для решения химических, технологических и даже медицинских задач. В частности, принцип образования в организме человека устойчивых комплексных соединений химических элементов с комплексонами заложен в основу лечения отравлений отдельными химическими элементами и профессиональных заболеваний. При введении комплексонов в организм образуются устойчивые комплексные соединения, которые связывают токсичные элементы, делают их безвредными и выводят из организма. Таким образом, в настоящее время усилиями специалистов в области координационной химии закладываются совершенно новые основы биохимического действия химических элементов в организме человека.

Все эти явления, конечно, сказываются и на биохимическом действии подземных фтороносных вод и, в частности, они особенно заметны при анализе их флюорозного действия. Приведем некоторые факты.

Прежде всего известно, что между содержаниями фтора в подземных водах и степенью распространения флюороза среди населения, использующего эти воды, нет функциональной связи. Наряду с данными, показывающими различную степень взаимосвязи между этими явлениями, имеются материалы, свидетельствующие об отсутствии такой связи. Так, японские исследователи (Т.Номура и др.) вообще не обнаружили корреляции между содержаниями фтора в подземных водах и частотой появления пятнистой эмали и кариеса. Аналогичные результаты были получены при специальных медицинских исследованиях в Казахстане. В.Д. Арутюнов обнаружил отсутствие проявлений флюороза у людей, использующих воду с содержанием фтора порядка нескольких миллиграммов на литр. При этом, В.А. Книжников установил, что токсическое действие фтора снижается в районах с высоким содержанием в водах кальция.

В то же время, по данным японских, индийских, вьетнамских исследователей, известно, что флюорозные поражения могут развиваться даже при содержаниях фтора в питьевых водах менее 0,5 мг/л. При этом установлено, что наиболее благоприятным гидрогеохимическим фоном для возникновения флюороза являются подземные воды $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава.

Наличие этих материалов свидетельствует, во-первых, о сложности проблемы флюороза, а во-вторых, о том, что его возникновение среди населения не есть функция только содержаний фтора в подземных питьевых водах. Подземные воды — это многокомпонентные системы, представляющие неисчерпаемую возможность для самых разнообразных сочетаний фтора с другими компонентами, поэтому в реакциях, протекающих в организме человека, участвуют не только фтор, но и другие компоненты этих вод, с одной стороны, являющиеся конкурентами фтора в биохимических реакциях, а с другой, — ингибиторами и катализаторами этих реакций. Действительно, уже давно из экспериментальных медицинских исследований известно, что действие на организм подземных фторсодержащих

вод значительно отличается от действия на него искусственных растворов NaF с аналогичными концентрациями фтора.

На основании изложенного можно утверждать, что на фоне общего возрастания вероятности заболевания населения флюорозом с ростом концентраций фтора в подземных питьевых водах проявляются специфические геохимические особенности конкретных питьевых вод, которые могут сдерживать или усиливать токсичное действие фтора на организм человека.

Это утверждение доказывается на основании специальных региональных исследований, выполненных нами в пределах типичных районов распространения эндемического флюороза.

Основой водоснабжения в этих районах являются подземные воды рифейского, силурийского, верхнемелового, сарматского (вернее, сарматских) водоносных горизонтов. В них распространены $\text{HCO}_3\text{-Na}$ воды с повышенными (до 20 мг/л) содержаниями фтора. Огромные массы вод этих горизонтов выводятся на поверхность для использования в самых разнообразных целях (в том числе и для питьевого водоснабжения). Использование таких вод привело к развитию среди населения флюороза, но при этом функциональной связи между содержаниями фтора в используемых подземных водах и степенью поражения населения флюорозом нет. Высокий процент флюороза может быть при относительно небольших (1,5–2,5 мг/л) содержаниях фтора. В то же время при тех же содержаниях фтора в водах других горизонтов распространение флюороза может быть минимальным.

В результате сопоставления данных о химическом составе вод с данными о распространении флюороза среди населения было установлено, что степень пораженности флюорозом, в целом возрастающая с ростом концентраций фтора в используемых подземных водах, в значительной степени контролируется величиной rF/rCa (рис. 21). Действительно, при величине $rF/rCa < 0,25$ флюороз среди населения практически не обнаруживается (этот диапазон фтор-кальциевых отношений на рисунке не показан). Даже при близких содержаниях фтора степень "флюорозной активности" вод может существенно изменяться, но не быть одинаковой, как это можно было бы предположить, исходя из близких значений концентраций фтора в водах. Такая активность определяется величиной rF/rCa : чем больше величина этого отношения в подземных водах, тем более активными являются эти воды. Поэтому в зависимости от условий формирования химического состава фтороносные воды различных водоносных горизонтов в любом интервале концентраций фтора могут различаться по своей способности вызывать флюороз. В частности, в этом отношении подземные воды основных водоносных горизонтов исследованного региона располагаются в следующий ряд: $R > K_2 > N_1 S_1 > N_1 S_2$ (см. рис. 21). Это означает, что при использовании подземных вод с близкими околопредельными концентрациями фтора флюороз гораздо более вероятен при использовании подземных вод рифея и мела. Действительно, данные медицинских исследований свидетельствуют о том, что в районах использования верхнемеловых вод пораженность населения флюорозом в сред-

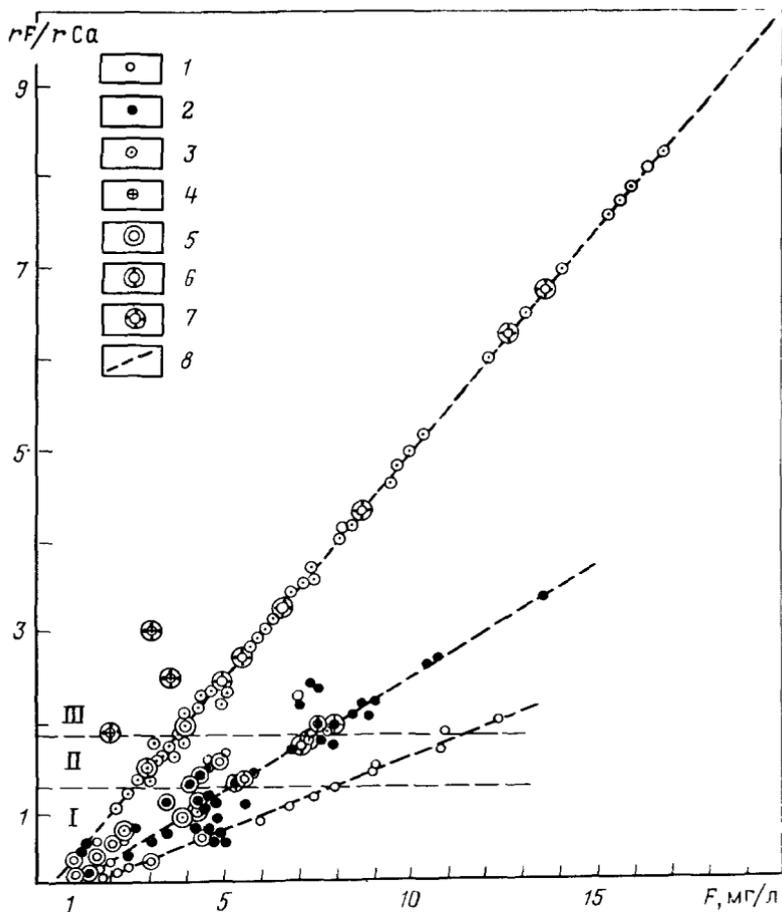


Рис. 21. Положение подземных вод районов распространения эндемического флюороза на диаграмме rF/rCa (для вод с величиной $rF/rCa > 0,25$).

Водоносные горизонты: 1 - N_1S_2 ; 2 - N_1S_1 ; 3 - K_2 ; 4 - R. Степень пораженности населения флюорозом, %: 5 - < 50 ; 6 - $50-70$; 7 - > 70 ; 8 - линии, разграничивающие поля с различной распространенностью флюороза (I - $< 50\%$, II - $50-70\%$, III - $> 70\%$)

нем выше, чем в районах использования вод сарматских горизонтов при равных содержаниях фтора.

Таким образом, для максимального развития флюороза необходимы $\text{HCO}_3\text{-Na}$ фтороносные воды, характеризующиеся минимальными ($< 10 \text{ мг/л}$) содержаниями кальция и преобладанием среди состояний фтора простого аниона F^- . При увеличении содержаний кальция и уменьшении фтор-кальциевых отношений степень появления флюороза среди населения даже при повышенных ($> 1,5 \text{ мг/л}$) содержаниях фтора уменьшается.

По-видимому, имеются две основные причины антифлюорозного действия кальция.

1. Комплексообразование в системе $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$ (или вообще $\text{Me}^{n+} - \text{F}^-$, так как увеличение концентраций кальция в водах сопровождается увеличением концентраций других элементов). Вследствие этого в биохимических реакциях может участвовать только та часть фтора, которая не связана в комплексные соединения.

2. Регулирующие действия кальция на биохимические процессы, происходящие с участием фтора. Специальные биохимические исследования Р.Д. Габовича, Г.Д. Овруцкого, Д. Паризи и Ф. Ариенцо показали, что соединения кальция способствуют выведению фтора из организма, а также регулируют фторообмен в нем. По-видимому, бескальциевые воды – это фон, благоприятный и необходимый для возникновения флюороза. Важное биохимическое значение соотношений между элементами и кальцием, вызывающих ряд других эндемий, известно из работ А.П. Виноградова, В.В. Ковальского, В.Г. Федотьева и др.

Таким образом, конкретное рассмотрение вопроса о связи проявлений эндемического флюороза с особенностями химического состава подземных вод показало, что возникновение флюороза определяется степенью превышения активности фтора над активностью кальция и, может быть, других, не известных еще элементов. По-видимому, причинная предпосылка возникновения флюороза заключена в степени физико-химической сбалансированности фтора с другими компонентами подземных вод, и прежде всего с кальцием. При малой амплитуде изменений концентраций кальция и других катионогенных элементов в водах (т. е. на однородном фоне) создается визуальный эффект биохимического действия только одного фтора, и тогда наблюдается корреляционная связь между абсолютными содержаниями фтора в водах и степенью пораженности населения флюорозом. При значительных изменениях концентраций кальция и сопутствующих элементов этот эффект искажается вплоть до исчезновения корреляционных связей между фтороносностью используемых вод и распространением флюороза.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

– возможность управления качеством подземных вод путем не только инженерного создания вод определенного химического состава, но и снижения степени их отрицательного биохимического действия. Здесь имеется в виду не только дефторирование, но и снижение степени токсичности подземных вод: а) методами их смешения *in situ* с водами определенного химического состава (из смежных водоносных горизонтов) или б) путем добавок различных элементов-комплексообразователей;

– возможность использования гидрогеохимических методов при решении вопросов смежных наук и направлений таких, как биогеохимия, биохимия, медицина. Многие проблемы этих наук могут быть плодотворно решены только на основе комплексных исследований со специалистами в области геохимии подземных вод.

В реальных Eh—pH-условиях подземных вод азот имеет следующие валентные состояния: -3 , 0 , $+3$, $+5$. В соответствии с этим в подземных водах могут присутствовать соединения азота NH_3^0 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- (см. гл. 3). Известны также многочисленные природные соединения азота с органическими веществами (протеинами, аминокислотами и др.).

Последние десятилетия характеризуются неуклонным увеличением концентраций нитратов, нитритов и аммония в подземных водах многих регионов. Так, по данным режимных наблюдений в сельскохозяйственных районах Франции, концентрации нитратов в грунтовых водах с 1955 по 1975 г. возросли в 6 раз. В Великобритании в настоящее время более 100 водозаборов имеют концентрации нитратов, значительно превышающие ПДК. В связи с этим уже имеются катастрофические концентрации нитратов в подземных водах. Так, например, в грунтовых водах шт. Иллинойс (США) в 1973 г. был достигнут максимум 6 г/л, а в грунтовых водах шт. Северная Каролина 10 г/л. В СССР также имеются регионы с высокими концентрациями нитратов в грунтовых водах, в основном в развитых сельскохозяйственных районах. Специальные изотопные исследования, выполненные в Великобритании, показали, что повышенные концентрации нитратов в подземных водах могут сохраняться достаточно долго. С помощью тритиевого метода было установлено, что возраст современных грунтовых нитратных вод составляет около 20 лет и начало нитратного заражения этих вод относится ко времени резкого увеличения использования азотных удобрений в сельском хозяйстве исследованного региона.

Увеличение концентраций нитратов в подземных водах неблагоприятно влияет на здоровье человека, вызывая отрицательное действие на сердечно-сосудистую систему, нарушение обмена веществ, усиление мутагенеза и т. д. Особенно неблагоприятно влияние нитратов на детский организм, вызывающее тяжелую болезнь — метаболомию.

Нитраты подземных вод не являются самыми токсичными среди форм азота в подземных водах — более токсичны NO_2^- и NH_4^+ . По степени токсичности формы азота в подземных водах располагаются в следующий ряд: $\text{NO}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$. До недавнего времени в подземных водах обнаруживали преимущественно нитратные формы азота, концентрации остальных форм были минимальны (< 1 мг/л). Причина этого заключалась в том, что NO_2^- быстро окисляется до NO_3^- , а NH_4^+ вследствие своего положительного заряда активно сорбируется отрицательно заряженными глинистыми частицами почв. Но в настоящее время в подземных водах все чаще обнаруживаются высокие концентрации NH_4^+ и NO_2^- . Концентрации нитритов увеличиваются также в районах неокисленных бытовых загрязнений. В этом случае их концентрации могут достигать нескольких миллиграммов на литр. Увеличиваются и концентрации аммонийных форм азота, максимальные концентрации которых вызываются поступлением в подземные воды отходов животноводства. В ряде сельскохозяйственных районов Нидерландов обнаружены очень высокие концентрации

NH_4^+ , происхождение которых связывают со стоками от животноводческих ферм. По последним данным, концентрации аммония в этих подземных водах достигли 70 мг/л при концентрациях нитратов до 360 мг/л.

Источники соединений азота для подземных вод. Следует выделить три таких источника – азотные сельскохозяйственные удобрения, отходы животноводства и коммунально-бытовые стоки. Значимость этих источников различна в разных районах, но в настоящее время в большинстве из них основной причиной увеличения концентраций азотных соединений в подземных водах являются сельскохозяйственные азотные удобрения, основные виды которых приведены ниже:

Аммиачные удобрения	N, %	Нитратные удобрения	N, %
жидкий аммиак	82	нитрат натрия NaNO_3	16
аммиачная вода	20–22	нитрат калия KNO_3	13,8
сульфат аммония (NH_4) ₂ (SO_4)	21	нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,5
хлорид аммония NH_4Cl	21,6	нитрат аммония NH_4NO_3	34,0
		мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,55

Установлено, что из вносимых на поля удобрений 30–60 % азота не усваивается растениями, а уходит в подземные воды путем инфильтрации через зону аэрации. О том, что сельскохозяйственные удобрения являются определяющими в формировании нитратного загрязнения подземных вод свидетельствуют результаты изотопных исследований распределений $\delta^{15}\text{N}$ в подземных водах. Значительная часть азота NO_3^- находится в диапазоне $\delta^{15}\text{N}$ азотных удобрений. Относительно меньшая часть подземных вод по изотопному составу нитратов соответствует $\delta^{15}\text{N}$ отходов животноводства. Такие отходы являются причиной локальных загрязнений подземных вод азотными соединениями на фоне региональных загрязнений, определяемых удобрениями. В настоящее время известен количественный уровень вносимых удобрений, гарантирующий сохранение ПДК нитратов в подземных водах. Этот уровень для разных районов колеблется в пределах 90–100 кг/га. В развитых странах вносят гораздо большие массы удобрений, при этом их количество имеет тенденцию постоянно увеличиваться. Это грозит в настоящее и в будущем превышением ПДК концентраций нитратов и других форм азота в подземных водах.

Дополнительными источниками соединений азота для подземных вод являются атмосферные осадки, а также промышленные стоки. По данным Т. Пачеса, атмосферные осадки могут содержать 2,0–4,84 мг/л NO_3^- и 0,68–1,69 мг/л NH_4^+ . В современном балансе азотных соединений подземных вод доля, вносимая атмосферными осадками, невелика. Вероятно, еще меньшее значение имеют стоки промышленных предприятий. Они могут иметь локальное значение только в отдельных промышленных районах со специальной промышленностью.

Горизонтальная и вертикальная зональности распределения нитратов в подземных водах. Все соединения нитратов и нитритов с основными катионами подземных вод хорошо растворимы. Так, при 20 °С $L_{\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 767$ г/кг; $L_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 1293$ г/кг; $L_{\text{NaNO}_2} = 845$ г/кг; $L_{\text{NaNO}_3} = 880$ г/кг. Это означает, во-первых, что

особенности химического состава подземных вод не могут лимитировать распространения нитратов в подземных водах; во-вторых, что должно существовать увеличение концентраций нитратов с ростом минерализации нитратсодержащих подземных вод. Последнее определяет существование горизонтальной зональности нитратов в грунтовых водах. Она выражается в том, что при прочих равных условиях в сельскохозяйственных районах существует закономерное увеличение концентраций нитратов при переходе от увлажненных районов гумидной зоны к засушливым районам аридной зоны. В связи с этим в сельскохозяйственных районах аридной зоны региональные фоновые концентрации нитратов обычно составляют единицы миллиграммов на литр, при этом обнаруживается положительная корреляционная связь между концентрациями нитратов и хлора. Основная причина такой горизонтальной климатической зональности распределения соединений азота заключается в испарительном концентрировании грунтовых вод верхних горизонтов. Это общее явление характерно для сельскохозяйственных районов аридной зоны и проявляется не только в грунтовых, но и в поверхностных водах.

В связи с таким поведением соединений азота в подземных водах существуют различные виды их распределений в грунтовых водах гумидной и аридной зон. Для грунтовых вод гумидной зоны в региональном отношении характерны фоновые концентрации соединений азота. Высокие концентрации азота в этой зоне являются локальными и приурочены только к участкам и зонам интенсивного использования азотных удобрений коммунальных и животноводческих загрязнений. При этом, часто в связи с высокой интенсивностью водообмена, концентрации нитратов в грунтовых водах этих участков не достигают ПДК.

Совершенно иная картина наблюдается в аридной зоне. Здесь общий фон концентраций нитратов в подземных водах в связи с их повышенной минерализацией уже увеличен. Поэтому внесение высоких масс удобрений достаточно часто приводит к превышению концентраций нитратов над ПДК.

Распределения концентраций нитратов в подземных водах имеют четко выраженную вертикальную зональность. Поступление соединений азота в подземные воды происходит вследствие инфильтрации их масс с поверхности. Поэтому на современном временном этапе нитратного загрязнения максимум концентрации нитратов приурочен к самым верхним горизонтам грунтовых вод. Все высокие концентрации нитратов обычно обнаруживаются в грунтовых водах до глубины 10 м. Такое распределение концентраций нитратов в грунтовых водах в сущности является отражением распределений соединений азота в твердой фазе верхних горизонтов. Известно, что максимум содержания азота в почвах и корах выветривания обнаруживается до глубины 3 м. Но последнее время характеризуется возрастающим продвижением фронта загрязнения подземных вод соединениями азота на глубину. При этом загрязнение может распространяться не только на грунтовые, но и на напорные подземные воды нижележащих горизонтов. Установлено, что время движения нитратных растворов через 5-метровую зону аэрации обычно составляет менее одного года.

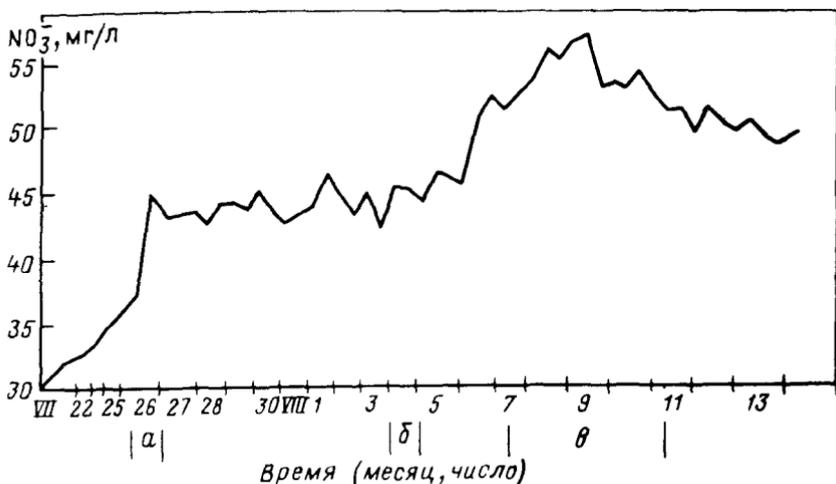


Рис. 22. Изменения концентраций нитратов в водах скважин площади Благова в Словакии [42] в результате уборки урожая пшеницы (а), внесения навозных удобрений (б) и ирригаций (в)

Так, в ряде районов Англии средняя скорость движения нитратов на глубину составляет ~ 1 м/год, поэтому глубина нитратного загрязнения может достигать 100 м.

Временные изменения концентраций нитратов в подземных водах. Концентрации нитратов в подземных водах испытывают сильные временные изменения, которые могут быть односторонне и разносторонне направленными. Среди них наиболее распространены односторонне направленные изменения. Они заключаются в непрерывном во времени увеличении концентраций нитратов и других соединений азота в подземных водах. Такие увеличения концентраций нитратов в подземных водах характерны для большинства развитых стран, где объем вносимых удобрений превышает 100 кг/га. Так, в ряде сельскохозяйственных регионов Франции концентрации нитратов с 1955 по 1975 г. возросли в 6 раз. В США установлено, что в районах массового использования азотных удобрений концентрация нитратов растет со скоростью 0,8 мг/л в год и эта тенденция сохраняется. Следует ожидать, что односторонне направленные временные увеличения концентраций нитратов в подземных водах будут продолжаться и далее вследствие: а) непрерывно возрастающих объемов использования азотных удобрений, массы которых значительно превысили значение 100 кг/га, сохраняющее кондиционные концентрации нитратов в подземных водах; б) отставания процессов денитрификации от процесса увеличения массы азота в почвах, определяющего сохранение постоянного излишка соединений азота для подземных вод.

В районах с постоянным количеством вносимых удобрений наблюдаются и разносторонне направленные изменения концентраций нитратов

в подземных водах, связанные с режимом атмосферных осадков, орошений или внесением удобрений. В ряде районов такие разносторонне и односторонне направленные изменения концентраций нитратов в подземных водах являются сопряженными (рис. 22).

В заключение подчеркнем, что в районах интенсивного внесения азотных удобрений система $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$, видимо, становится потенциалзадающей для грунтовых вод; Eh вод при условии высоких концентраций названных форм азота и слабой дренированности может снижаться до низких положительных и даже отрицательных значений. Такие подземные воды содержат высокие концентрации не только азота, но и железа (II).

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ С ПОВЫШЕННЫМИ СОДЕРЖАНИЯМИ НОРМИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Подземные воды с регионально повышенными (против ПДК) концентрациями нормируемых элементов достаточно широко и закономерно распространены в земной коре, образуя особые гидрогеохимические провинции, характеризующиеся следующими особенностями: а) высоким уровнем фоновых концентраций нормируемых элементов, приближающимся к ПДК или превышающим ее; б) высокой частотой встречаемости в подземных водах концентраций элементов, превышающих ПДК; в) значительными временными изменениями концентраций элементов, типичных для данной провинции, в подземных водах.

Формирование таких региональных гидрогеохимических провинций характерно только для некоторых нормируемых элементов, а именно для элементов, фоновые концентрации которых в подземных водах близки к их ПДК (F, Fe, Mn, Sr, Se, As, Be). Элементы, ПДК которых намного выше их фоновых концентраций (Zn, Cu, Pb, Mo), с точки зрения поднятых проблем образуют в подземных водах только локальные увеличения концентраций, обусловленные существованием мощного источника элемента в породах (например, наличие сульфидной минерализации). Следует подчеркнуть, что гидрогеохимические провинции формируются не только за счет повышенных концентраций элементов в породах. В зависимости от химического состава разные геохимические типы подземных вод имеют различную "приемистость" в отношении разных элементов. Поэтому даже при высоких концентрациях элементов в породах подземные воды могут содержать минимальные их концентрации (например, безбериллиевые щелочные воды бериллийсодержащих щелочных пород) и, наоборот, они могут иметь высокие, превышающие ПДК содержания элементов при формировании в породах с кларковыми их концентрациями. Типичны в этом отношении щелочные HCO_3^- -Na фтороносные воды, образующиеся в породах с кларковыми содержаниями фтора.

Оптимальные условия формирования гидрогеохимических провинций определяются сочетанием двух основных факторов: а) наличием в гидро-

банская (неоген); на Западно-Сибирской платформе: Южно-Западносибирская, объединяющая Тобольский, Иртышский и Среднеобский бассейны (мел, палеоген, неоген); на Туранской плите: Сырдарьинская (мел, палеоген, неоген), Мангышлакская (неоген); на Восточно-Сибирской платформе: Якутская (палеозой, юра). В горно-складчатых областях фтороносными гидрогеохимическими провинциями являются: Кольская, Украинская, Южноуральская, Центральнo-Казахстанская, Западно-Тяньшаньская, Тувинская, Забайкальская, Хинганская, Южноприморская. В пределах фтороносных гидрогеохимических провинций горно-складчатых областей (особенно в Казахстанской и Забайкальской) широко распространены наложенные межгорные впадины, являющиеся малыми артезианскими бассейнами и содержащие также фтороносные подземные воды. Важно подчеркнуть, что к фтороносным провинциям относятся также многие районы многолетнемерзлых пород, внутри которых подмерзлотные воды часто характеризуются $\text{HCO}_3\text{-Na}$ в составе и повышенным содержанием фтора. Опыт изучения многих фтороносных гидрогеохимических провинций позволяет утверждать, что наиболее яркие из них образуются при формировании подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Na}$ состава в породах, обогащенных фтором (типичны в этом отношении Молдавская и Азово-Кубанская провинции). В пределах фтороносных гидрогеохимических провинций подземные воды с высокими концентрациями фтора могут формироваться в разных типах месторождений, но наиболее часто они приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, в массивах трещинных пород в зонах тектонических нарушений и в зонах развития многолетнемерзлых пород.

Гидрогеохимические провинции железосодержащих подземных вод. Следует отметить две главные особенности химического состава околонейтральных подземных вод, определяющих формирование железосодержащих гидрогеохимических провинций: высокие концентрации органических веществ гумусового ряда, а при отсутствии или малых концентрациях таких органических веществ – низкие (100–250 мВ) положительные значения Eh. Первая ситуация особенно характерна для грунтовых вод гумидной зоны, вторая – для бескислородных напорных вод артезианских бассейнов, вод кор выветривания и трещинно-жильных вод гидрогеологических массивов. В связи с этим в общей схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод провинция железосодержащих подземных вод занимает всю гумидную зону (рис. 24). При этом гидрогеохимическая провинция железосодержащих грунтовых вод протягивается далеко на юг, включая область украинской части Полесья.

С хозяйственной точки зрения гораздо более значимыми являются железосодержащие напорные воды артезианских бассейнов. Выделение зон распространения таких вод в ограниченные гидрогеохимические провинции в каждой гидрогеологической структуре может быть выполнено по значениям Eh менее 250 мВ (при околонейтральной реакции среды). Формирование подземных вод с такими значениями потенциала возможно практически в любом артезианском бассейне. Во многих структурах такие воды формируются уже на глубине нескольких десятков метров. Типичны

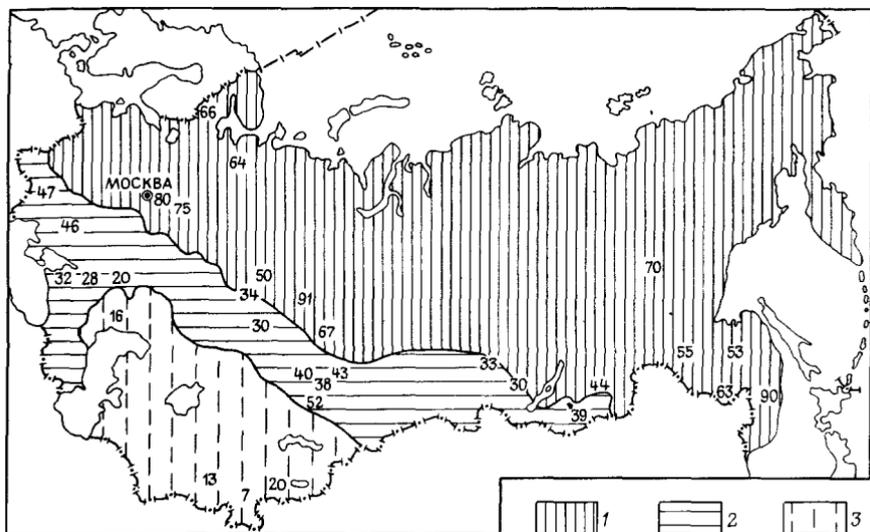


Рис. 24. Схема распространения повышенных относительно ПДК концентраций железа в подземных водах первого от поверхности горизонта, в процентах от общего числа ($n > 1000$) проб:

1 - > 50 ; 2 - 50-20; 3 - < 20

в этом отношении Московский (железосодержащие воды в карбоне), Припятский (палеоген, неоген), Днепровско-Донецкий (палеоген) и другие бассейны. Аналогичные окислительно-восстановительные состояния подземных вод формируются в корах выветривания и тектонических зонах массивов горно-складчатых областей. Поэтому многие массивы интрузивных, эффузивных, метаморфизованных и метаморфических пород могут быть названы гидрогеохимическими провинциями железосодержащих подземных вод. Типичны в этом отношении Украинский массив (где железосодержащие подземные воды формируются в древних корах выветривания), Донецкая складчатая область (коры выветривания мелкодисперсных сланцевых пород палеозоя и тектонические зоны), Уральская складчатая область (коры выветривания, особенно сульфидизированных пород, и тектонические зоны), многие районы Приморского и Хабаровского краев (палеоген-неогеновые и четвертичные породы малых артезианских бассейнов). Степень распространения железосодержащих подземных вод в таких гидрогеохимических провинциях особенно увеличивается при региональной метаморфизации и сульфидизации вмещающих пород, поэтому многие рудные регионы (Большой и особенно Малый Кавказ, Урал, Алтай и др.) являются крупнейшими провинциями железосодержащих подземных вод.

В железосодержащих гидрогеохимических провинциях подземные воды с высокими концентрациями Fe могут быть приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, в массивах трещиноватых пород,

в зонах тектонических нарушений, в надморенных и межморенных водо-ледниковых отложениях. Месторождения подземных вод с повышенными концентрациями железа могут формироваться также в областях многолетнемерзлых пород — подмерзлотные воды в таких областях в связи с низкими значениями их Eh могут быть железосодержащими. Гораздо реже железосодержащие подземные воды формируются на месторождениях в речных долинах. В этом случае их образование может быть обусловлено или перетеканиями подземных вод из пород, формировавшихся в восстановительных (для железа) условиях, или наличием сульфидов в области питания. Содержания железа в подземных водах всех названных месторождений достигают $n-n \cdot 10$ мг/л, при обычных содержаниях приблизительно 10 мг/л. Такие воды могут иметь разнообразный химический состав, так как главным фактором, контролирующим распределение железа в подземных водах, является не общий химический состав, а значения их Eh. Поэтому распределение содержаний железа в любой гидрогеохимической провинции подчинено не общей геохимической зональности подземных вод, а ее окислительно-восстановительной зональности.

Гидрогеохимические провинции марганецсодержащих подземных вод. Результаты изучения распространения марганца в подземных водах многих регионов СССР позволили установить, что распространение этих провинций во многом тождественно распространению провинций железосодержащих вод. В схеме горизонтальной геохимической зональности грунтовых вод это та же гумидная зона, подземные воды которой имеют повышенные концентрации органических веществ гумусового ряда. Концентрация марганца в грунтовых водах этой зоны обычно составляет 0,1 мг/л, но может быть увеличена до n мг/л. Так, в грунтовых водах белорусской части Полесья наиболее распространены концентрации 0,1–1 мг/л.

В схеме вертикальной геохимической зональности подземных вод артезианских бассейнов и горно-складчатых областей гидрогеохимические провинции марганецсодержащих подземных вод могут быть оконтурены по значениям Eh менее 300 мВ (при околонеutralной реакции среды). В связи с этим в региональном плане провинции марганецсодержащих вод соответствуют провинциям железосодержащих вод. Отличаются только границы и площади их распространения. Eh окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ выше, чем Eh окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (см. гл. 5), поэтому гидрогеохимические провинции марганецсодержащих вод должны быть более обширными по сравнению с провинциями железосодержащих вод. Результаты изучения, проведенные в Донецкой складчатой области — классической комплексной провинции марганец- и железосодержащих вод, подтверждают это положение. В то же время марганец является элементом с резко ограниченным диапазоном водной миграции в щелочных средах, поэтому формирование щелочных вод с высокими концентрациями $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ исключает образование марганцевых гидрогеохимических провинций даже в случае их формирования в обогащенных марганцем породах в зонах соответствующих металлогенических провинций.

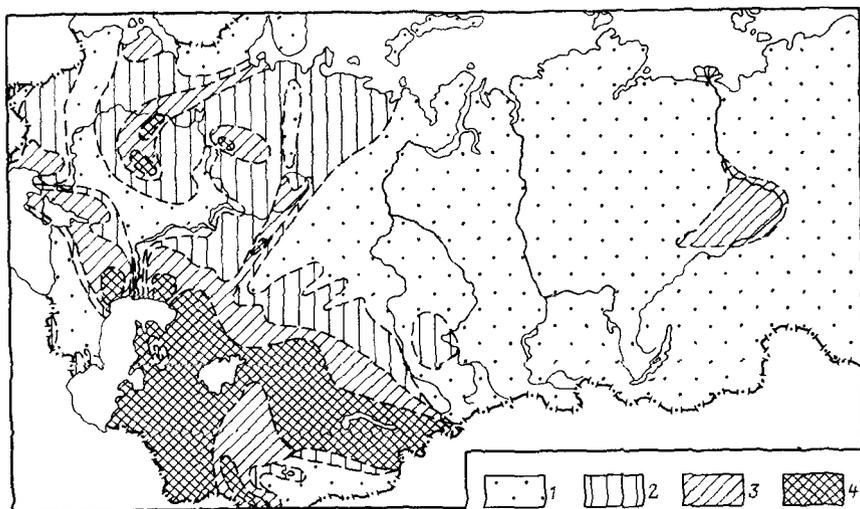


Рис. 25. Схема распространения стронция в маломинерализованных подземных водах первого от поверхности водоносного горизонта (по М.С. Галицкину).

Вероятные преобладающие содержания стронция, мг/л: 1 — < 0.5 ; 2 — 0,5–2; 3 — 2–7; 4 — > 7

Гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих подземных вод. Такие провинции оконтуриваются по площади распространения $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-Ca}$ вод с повышенной минерализацией и жесткостью. Поэтому гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих грунтовых вод тяготеют к аридной зоне, а напорных — к артезианским бассейнам, в строении которых участвуют гипсоносные породы (рис. 25). Типичными примерами таких гидрогеохимических провинций являются: Казахская, где в грунтовых водах с минерализацией несколько граммов на литр содержания стронция увеличены до 10 мг/л; Молдавская, где в $\text{SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ напорных водах гипсоносного тортон-сарматского водоносного горизонта содержания стронция увеличены до 25 мг/л при общей минерализации этих вод 2–3 мг/л; Московская, где в $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ и $\text{SO}_4\text{-Ca}$ водах гипсоносных пород верхнефаменского горизонта содержания стронция достигают 20 мг/л. Повышенные (5–15 мг/л) содержания стронция известны также в подземных водах пермских гипсоносных пород Русской платформы и Предуральяского прогиба. По существу, гидрогеохимические провинции стронцийсодержащих подземных напорных вод — это чаще крупные региональные структуры, объединяемые общностью формирования гипсоносных пород в условиях бассейнов повышенной солености. В стронцийсодержащих гидрогеохимических провинциях подземные воды с высокими концентрациями стронция приурочены к месторождениям в артезианских бассейнах, а также к месторождениям, при эксплуатации которых используют грунтовые воды, подвергшиеся испарительному концентрированию.

Гидрогеохимические провинции бериллийсодержащих подземных вод. Все эти провинции тяготеют к бериллийсодержащим металлогеническим зонам. В таких провинциях концентрации бериллия увеличиваются до $n-n \cdot 100$ мкг/л. Важное свойство всех этих провинций – дискретное распределение бериллия в подземных водах. В них отсутствует сплошное распространение повышенных концентраций бериллия, а наблюдаются лишь локальные увеличения его концентраций в пределах определенных гидрогеохимических ситуаций, главными из которых являются: а) формирование грунтовых вод в пределах бериллийсодержащих интрузивных, эффузивных и метаморфических пород (содержания бериллия в подземных водах в данном случае составляют $0, n-n$ мкг/л); б) формирование подземных вод в зонах бериллийсодержащей рудной минерализации, особенно с сульфидами и флюоритом (в таких ситуациях концентрации бериллия увеличиваются до $n-n \cdot 100$ мкг/л). В последнем случае увеличение концентраций бериллия в подземных водах максимальное и коррелируется с увеличением концентраций фтора и снижением pH. Все высокие концентрации бериллия в пределах рассматриваемых гидрогеохимических провинций приурочены к самым верхним горизонтам грунтовых вод. При увеличении глубины их формирования концентрации бериллия быстро снижаются вследствие увеличения pH подземных вод и сорбционного соосаждения бериллия на гидроксидах и глинистых образованиях кор выветривания. По результатам наших исследований воды кор выветривания на глубине нескольких десятков метров даже в пределах зоны бериллиевой минерализации содержат уже минимальные концентрации бериллия.

Трещинно-жильные подземные напорные воды бериллиевых гидрогеохимических провинций обычно содержат минимальные ($0, n$ мкг/л) концентрации бериллия. Исключением являются трещинно-жильные воды с повышенными концентрациями CO_2 . В таких водах можно обнаружить $n-n \cdot 10$ мкг/л Be. В большинстве же случаев увеличения концентраций Be в напорных трещинно-жильных водах при эксплуатационном водоотборе являются следствием перетеканий грунтовых вод из зон бериллиевой минерализации. Бериллий является элементом с резко ограниченной способностью к водной миграции в щелочных средах, поэтому щелочные воды ($\text{pH} > 7,5$) практически исключают формирование бериллиевых гидрогеохимических провинций даже в соответствующих металлогенических зонах. В бериллиевых гидрогеохимических провинциях подземные воды с повышенными концентрациями Be приурочены преимущественно к месторождениям в массивах трещиноватых пород и в зонах тектонических нарушений. Бериллийсодержащие подземные воды этих месторождений имеют $\text{HCO}_3\text{-Ca}$; $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$; $\text{SO}_4\text{-Ca}$; $\text{SO}_4\text{-Ca-Na}$ состав часто с повышенными концентрациями фтора и пониженными значениями pH.

Гидрогеохимические провинции селенсодержащих подземных вод. Такие провинции чаще совпадают с селеновыми металлогеническими провинциями, породы которых обогащены селеном. В пределах таких провинций повышенные содержания селена, превышающие ПДК, могут быть обнаружены в подземных водах любого водоносного горизон-

та. Вероятность обнаружения определяется значениями Eh . Максимальные концентрации селена, обнаруженные в маломинерализованных водах этой провинции, достигают $n \cdot 10$ мкг/л. В будущем селен, подобно фтору и железу, может оказаться одним из основных элементов, осложняющих решение проблемы водоснабжения во многих регионах СССР. Примеры региональных распределений селена в подземных водах приведены в работе [6]. В последние годы нами были также выявлены провинции мышьяк-содержащих вод (см. с. 138–140).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Образование гидрогеохимических провинций подземных вод с высокими концентрациями нормируемых элементов – это в значительной степени итог формирования подземных вод определенного химического состава, благоприятного для водной миграции этих элементов. Поскольку распространение подземных вод различного химического состава в земной коре закономерно (оно определяется гидрогеохимической зональностью), то и распространение гидрогеохимических провинций зонально и, главное, прогнозируемо. Существование гидрогеохимических провинций с высокими концентрациями нормируемых элементов в любом регионе может быть установлено не только на основе эмпирических материалов, но и предсказано исходя из гидрогеохимической зональности отдельных структур, горизонтов и знания геохимии элементов в подземных водах.

2. Многие гидрогеохимические провинции являются комплексными. Это означает, что в их подземных водах можно обнаружить высокие концентрации не одного, а сразу нескольких элементов. Комплексными и объединенными являются провинции железо- и марганецсодержащих подземных вод. Очень часто бериллиевые провинции совпадают с фтороносными провинциями (более редким является обратное сочетание). В ряде регионов (Средняя Азия, Молдавия и др.) фтороносные провинции одновременно являются и селеновыми, хотя повышенные концентрации фтора и селена в них приурочены к разным водоносным горизонтам и комплексам и территориально разобщены. Наоборот, фтороносные и стронциевые провинции, как правило, разделены, так как увеличение концентраций фтора происходит в щелочных $\text{HCO}_3\text{-Na}$ водах, геохимически “запрещенных” для накопления стронция.

ГЛАВА 6

ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В большинстве промышленных и сельскохозяйственных районов естественный гидрогеохимический режим нарушен, при этом степень его нарушения, вследствие несовершенства хозяйственной деятельности человека, может быть чрезвычайно велика. Химический состав подземных вод в ряде районов интенсивного водоотбора уже не соответствует тому хими-

ческому составу, который был получен в свое время при разведочных гидрогеологических работах и при оценке эксплуатационных ресурсов. При этом часто такие изменения происходят в худшую сторону и подземные воды становятся некондиционными. Во многих регионах наблюдается тенденция прогрессирующего ухудшения качества подземных вод продуктивных горизонтов. На это явление впервые (в 1959 г.) наиболее серьезное внимание обратил Н.А. Плотников. На примере анализа изменения минерализации подземных вод, их жесткости и концентраций в них отдельных компонентов он показал реальные масштабы вариаций химического состава подземных вод при эксплуатации месторождений в различных гидрогеологических ситуациях (инфильтрация из рек, подсосывание поверхностных соленых вод, перетекания подземных вод в системе водоносных горизонтов, загрязнение и др.). Из рассмотренных примеров следует, что в большинстве ситуаций химический состав подземных вод при эксплуатации месторождений изменяется в худшую сторону (исключение — изменения химического состава подземных вод при их пополнении в результате инфильтрации из рек). Н.А. Плотников сделал вывод о том, что основной причиной изменения состава подземных вод при эксплуатации является нарушение их естественного режима в результате отбора подземных вод и вызванного этим понижения их уровней.

Выполненный нами специальный анализ изменения химического состава подземных вод хозяйственно-питьевого назначения после утверждения их ресурсов показал, что наблюдаемые при эксплуатационном водоотборе изменения химического состава напорных подземных вод далеко не ограничиваются увеличением солености, хлоридности или сульфатности. Происходят гораздо более глубокие преобразования их химического состава — изменяются очень многие геохимические свойства подземных вод: геохимический тип, Eh-pH-состояния, концентрации органических веществ и т. д. Это, в свою очередь, приводит к изменению концентраций многих нормируемых и биологически активных элементов. К их числу наиболее часто принадлежат фтор, железо, марганец, селен, бериллий, мышьяк. В ряде регионов существует заметное ухудшение качества подземных вод вследствие увеличения в них концентраций этих элементов. Имеются достаточно яркие примеры превращения кондиционных напорных вод (в начале эксплуатации месторождений) в некондиционные после нескольких лет их эксплуатации. Например, в подземных водах ряда водозаборов европейской части СССР, эксплуатирующих сарматский горизонт, концентрации фтора увеличились с околокондиционных до 10 мг/л. На многих водозаборах Приморья и Хабаровского края, эксплуатирующих палеоген-неогеновые горизонты малых артезианских бассейнов, происходят увеличения концентраций железа и марганца. Аналогичная ситуация наблюдается в ряде районов Предуралья. Основные изменения концентраций железа и марганца в грунтовых и даже напорных водах палеоген-неогеновых горизонтов белорусской части Полесья происходят в связи с мелиоративными мероприятиями. В последнее время высокие концентрации нитратов установлены не только в грунтовых водах, но и в напорных водах некоторых сельскохозяйственных ре-

гионов СССР. В ряде районов происходит увеличение концентраций селена. Аналогичная ситуация характерна для многих промышленно развитых стран, где прогрессирует увеличение отбора подземных вод. Так, в США на ряде месторождений минерализация подземных вод возросла с 0,2 до 1,5 г/л. Во многих регионах происходит увеличение концентраций фтора, железа, марганца, бериллия, мышьяка, ртути, хрома, нитратов. Аналогичная ситуация существует во многих странах Западной Европы (ФРГ, ЧССР, ГДР и др.).

Имеются главные (универсальные) и частные причины изменения качества подземных вод. Главными (универсальными) причинами являются: а) прогрессирующее загрязнение подземных вод и б) процессы, вызываемые водоотбором.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Под загрязнением понимают поступление в воду в результате деятельности человека таких веществ и в таких количествах и сочетаниях, которые делают эту воду частично или полностью непригодной для использования. Основным загрязнителем являются так называемые сточные воды. Под сточными водами понимают воды, использованные для тех или иных коммунально-бытовых и производственных нужд человека и содержащие вещества и примеси, резко изменяющие первоначальный химический состав или физические свойства вод. Сточные воды подразделяются на неочищенные, недостаточно очищенные и нормативно-очищенные. В "Основах водного законодательства Союза ССР и союзных республик" классифицируют сточные воды по источникам их возникновения на коммунально-бытовые, дренажные и промышленные. В Постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР "О дополнительных мерах по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов" кроме того выделяются сельскохозяйственные и, в частности, сточные воды от крупных животноводческих комплексов. М.И. Львов приводит следующее примерное соотношение сточных вод, поступающих в водосливы нашей страны: 45–50 % – горячая вода после ее использования на теплоэлектростанциях, 35–40 % – стоки промышленных предприятий и около 15 % – городские и сельские стоки.

При оценке качества вод, подвергающихся загрязнению, используют перечень ПДК вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования [23]. Число вредных компонентов, нормируемых в этом перечне, непрерывно увеличивается вследствие усложнения состава стоков загрязняющих веществ. В настоящее время число нормируемых вредных веществ достигает уже 959. ПДК химических элементов, заимствованные нами из перечня по состоянию на 1983 г., приведены в табл. 17.

Загрязнения, связанные с различными источниками их поступления в подземные воды. Промышленное загрязнение. В табл. 18 приведены наиболее распространенные вещества сточных вод основных от-

Таблица 17

ПДК нормируемых элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [23]

Элемент	ПДК, мг/л	Класс опасности*	Элемент	ПДК, мг/л	Класс опасности*
Барий Ba	0,1	2	Натрий Na	200	2
Бериллий Be	0,0002	1	Никель Ni	0,1	3
Бор B	0,5	2	Ниобий Nb	0,01	2
Бром Br	0,2	2	Ртуть Hg	0,0005	1
Ванадий V	0,1	3	Свинец Pb	0,03	2
Висмут Bi	0,1	2	Селен Se	0,001	2
Вольфрам W	0,05	2	Стронций Sr	7,0	2
Железо Fe	0,3	3	Сурьма Sb	0,05	2
Кадмий Cd	0,001	2	Таллий Tl	0,0001	1
Кобальт Co	0,1	2	Теллур Te	0,01	2
Кремний Si	10,0	2	Титан Ti	0,1	3
Литий Li	0,03	2	Фосфор (элементарный) P	0,0001	1
Марганец Mn	0,1	3	Фтор F	1,5	2
Медь Cu(II)	1,0	3	Хром Cr(VI)	0,1	3
Молибден Mo	0,25	2	Хром Cr(III)	0,5	3
Мышьяк As	0,05	2	Цинк Zn	1,0	3

* Классы опасности: 1 – чрезвычайно опасные; 2 – высокоопасные; 3 – опасные.

раслей промышленности. Среди них находятся компоненты как общего химического состава вод (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), так и микрокомпоненты (тяжелые металлы, цианиды, роданиды и др.), газы (H_2S) и органические вещества (ароматические, нефтепродукты, ПАВ). Концентрация этих веществ в сточных водах может быть значительной.

Загрязнение попадает в подземные воды в результате фильтрации сточных вод из накопителей, хвосто- и шламохранилищ. Часто уже атмосферные осадки, питающие речные и неглубоко залегающие подземные воды, бывают загрязнены газо-дымовыми выбросами и продуктами испарения с поверхности полей фильтрации и накопителей сточных вод и отходов. В настоящее время в атмосферных осадках промышленных районов концентрации As, Se, Sb, Cr, V, Cu, Zn, Pb, Cd, Ag, Hg, Ni и ряда других элементов в десятки и сотни раз превышают их фоновые значения. Более того, для ряда регионов характерны "кислые дожди" с $\text{pH} < 4$ и очень высокими концентрациями многих элементов. Такие осадки существенно изменяют химический состав подземных вод и делают их непригодными для хозяйственно-питьевого использования. Нередко имеют место утечки сточных вод и технологических растворов из коммуникаций и цехов, из мест складирования химического сырья. Например, утечки стоков из гальванических цехов содержат цианиды Ni, Sn, Cu, Cr, Cd. Опасны утечки при авариях трубопроводов. Достаточно крупным источником загрязнений подземных вод в настоящее время является

Наиболее распространенные ингредиенты сточных вод основных отраслей промышленности [33]

Отрасль промышленности	Ингредиенты
Химическая	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ S, CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₄ SiO ₄ , NH ₃ , NH ₄ ⁺ , F ⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe(II), Fe(III), Co(II), Hg(II), Pb(II), As(III), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II, IV), сульфиды, пиридины, анилины, фенолы, амины, формальдегиды, бензолы
Рудообогатительная (железных руд и руд цветных металлов)	SO ₄ ²⁻ , H ₂ S, F ⁻ , H ₄ SiO ₄ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , As(III), Cu(II), Zn(II), Fe(II, III), Ni(II), Pb(II), Mo(VI), Ti(IV), Hg(II), сульфиды, цианиды, фенолы, нефтепродукты, дитиофосфаты, ксантогенаты
Машинностроительная и металлообрабатывающая	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , F ⁻ , H ₄ SiO ₄ , H ₄ BO ₄ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Mo(VI), Fe(II, III), цианиды
Металлургическая	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , H ₄ SiO ₄ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn(II, IV), Cu(II), As(III), Al(III), Fe(II, III), Ni(II), цианиды
Нефтехимическая	Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Na ⁺ , Pb(II), Cu(II), H ₂ S, сульфиды, нефтепродукты, ароматические углеводороды, фенолы
Целлюлозно-бумажная	SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , различные органические соединения
Горно- и нефтедобывающая	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe(II, III), Cu(II), нефтепродукты
Теплоэлектроэнергетическая	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Cu(II), Pb(II), Fe(II, III), Br ⁻ , I ⁻ , нефтепродукты

работа автомобильного транспорта. Изучение временных изменений химического состава грунтовых вод вдоль шоссежных дорог показало прогрессирующее увеличение в них концентраций ряда токсичных компонентов, особенно свинца.

Сельскохозяйственное загрязнение связано с выносом из почвы дождевой или ирригационной водой ядохимикатов и удобрений. Много неприятностей доставляют стоки от животноводческих комплексов, ферм, птицеферм и др. Сельскохозяйственное загрязнение носит площадной и даже региональный характер. При интенсивном и недостаточно контролируемом использовании ядохимикатов и минеральных удобрений последние вместе с оросительными водами и атмосферными осадка-

ми проникают в грунтовые воды и загрязняют их. Внесение азотных и других удобрений влечет увеличение со временем концентраций в подземных водах NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , H_3BO_3 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , K^+ . В ряде районов (Украина, Белоруссия, Подмоскowie) в подземных водах верхних горизонтов происходит прогрессирующее изменение соотношений между натрием и калием в сторону калия. Известны случаи, когда величина Na/K в грунтовых водах становится менее единицы.

Применяемые химические средства защиты растений (ядохимикаты или пестициды) подразделяются на следующие яды в зависимости от их целевого назначения — гербициды (уничтожение сорняков), инсектициды (уничтожение насекомых), фунгициды (борьба с бактериальными заболеваниями растений), дифолианты (удаление листьев, главным образом на хлопчатнике). Эти ядохимикаты очень стойки и могут сохраняться в течение многих лет. Например, во всем мире за 25 лет было израсходовано 1,5 млн. т ДДТ, из них осталось неразрушенными и сохранилось в почве, водах и растениях около 1 млн. т. Согласно химической классификации наиболее распространенными группами пестицидов являются: хлор-органические пестициды (ХОП), фосфор-органические (ФОС), карбаматы, нитропроизводные фенолов и др. Пестициды различных групп отличаются по своей токсичности, стойкости и способности к кумуляции. Миграция пестицидов в водных объектах прежде всего связана с их растворимостью, сорбируемостью почвой, а также химической и биохимической устойчивостью.

Наиболее опасной является группа ХОП (гексахлоран, ДДТ, альдрин, дальдрин и др.), поскольку большинство ее представителей относятся к стойким и очень стойким препаратам, обладают высокой токсичностью и способностью к кумуляции. ПДК для различных представителей этой группы находятся в интервале 0,002–0,2 мг/л. Хлор-органические пестициды обнаруживаются практически во всех объектах окружающей среды, в то время как другие пестициды — лишь в местах их применения. Полагают, что основной их перенос в водной среде осуществляется поверхностным стоком на взвешенных частицах почвы. Тем не менее, известные в настоящее время в подземных водах концентрации хлор-органических пестицидов (таких, как ДДТ и гексахлоран) достигают 25 мкг/л [8]. Другие пестициды обнаруживаются главным образом в местах их использования. Фосфор-органические соединения, например, относятся к высокотоксичной группе, многие препараты обладают хорошей растворимостью в воде: от десятых долей грамма на литр до десятков граммов на литр. Однако это обычно нестойкие препараты, которые разрушаются в течение нескольких суток.

На изменение химического состава подземных вод в районах сельскохозяйственных загрязнений влияют также отходы животноводческих комплексов и силосные стоки. Загрязнения подземных вод отходами животноводства приводят к увеличению в них концентраций NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} . На участках утечки в подземные воды силосных стоков возрастают концентрации NO_2^- , NO_3^- , H_2S , фенолов и других органических веществ (особенно органических кислот). Прогрес-

сирующее загрязнение подземных вод отходами животноводства и силосными стоками обычно ведет к закономерному снижению их Eh и к соответственному увеличению в них концентраций ряда элементов с переменной валентностью, особенно железа и марганца. Содержания железа в этом случае возрастают до нескольких миллиграммов на литр, а содержания марганца — до 0,1–1 мг/л. При резком снижении (< 100 мВ) Eh и начале процесса сульфатредукции, что фиксируется по запаху сероводорода, часть железа из подземных вод удаляется вследствие образования гидротроилита (это придает черный цвет породам, вмещающим загрязненные грунтовые воды).

Анализ временных изменений концентраций компонентов, обусловленных сельскохозяйственными загрязнениями подземных вод, показал, что среди этих компонентов наиболее важными в отношении влияния на качество подземных вод являются NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Изменения концентраций этих элементов наиболее часто выводят подземные воды (особенно грунтовые) из разряда кондиционных. Временные изменения концентраций прочих названных здесь компонентов, обусловленных сельскохозяйственными загрязнениями, обычно не достигают уровня ПДК. В этом отношении некоторым исключением являются районы виноградарства, в грунтовых водах которых увеличиваются концентрации меди вследствие использования CuSO_4 при обработке виноградников.

Бытовое загрязнение обычно носит локальный характер. Оно попадает в подземные воды через поля фильтрации, где скапливаются фекальные и хозяйственно-бытовые воды, а также в результате утечек бытовых стоков из коммунальной сети и т. д.

Такое загрязнение чаще всего бывает бактериальным и органическим, так как в воду попадают бактерии (иногда болезнетворные) и поверхностно-активные вещества (ПАВ), входящие в состав синтетических моющих средств. В целом при бытовом загрязнении могут возрасти минерализация воды, общая жесткость, содержание NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_2 , органических веществ. Одновременно уменьшается количество растворенного кислорода.

Общая характеристика химического, радиоактивного и биологического загрязнений. В сущности, основным загрязнением подземных вод является химическое. Оно ведет к изменению общего химического и газового состава подземных вод и их окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных характеристик. Все загрязнения сопровождаются привнесением в подземные воды тех или иных концентраций новых химических элементов и органических веществ. Среди неорганических загрязнителей чаще всего встречаются As, Se, Hg, V, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Ag, Cr, B, Be, F, Fe, Mn. Концентрации этих элементов в загрязненных неочищенных подземных водах в десятки и более раз могут превышать ПДК.

Более 90 % нормируемых в настоящее время вредных веществ составляют органические вещества, главным образом искусственного происхождения. Агентство по охране окружающей среды в США (EPA) в 1978 г. сообщило об идентификации в питьевых водах около 700 органических соединений. В США обсуждается вопрос о возможности контроля в питье-

вых водах за 129 соединениями, включающими 114 органических веществ. Таким образом, закономерно особо выделять среди химического загрязнения органическое загрязнение. Среди органических компонентов производственных сточных вод выделяются: гуминовые вещества, фенолы, смолообразующие компоненты, углеводороды, пиридиновые основания, жирные кислоты, спирты (метанол), нафтеновые кислоты, терпены, лигнин, углеводы, полисахариды. Наибольшее количество органических загрязнителей сбрасывают следующие отрасли промышленности: лесохимическая (метиловый спирт, уксусная кислота, скипидар, кетоны; эфир, масла, формалин, фенолы), химическая (бензол, анилин, нитросоединения, эфиры, спирты, крезол, фенолы, органические пестициды, жиры, масла, оксикислоты), нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая (нефть и нефтепродукты в коллоидном и растворенном состоянии в количестве 1,5–10 г/л), термическая переработка топлива (фенолы до 12 г/л), кожевенная (фенолы до 5 г/л).

В настоящее время еще плохо изучено влияние следов органических соединений в питьевой воде на организм человека, но тем не менее выполненные санитарные исследования свидетельствуют об опасности потребления воды, загрязненной органическими химикалиями. Так, обнаружена канцерогенная активность у ряда хлорированных соединений, в том числе хлор-органических пестицидов, таких, как альдрин, ДДТ, дальдрин, гексахлоран и др., а также полихлорированных бифенилов (ПХБ). В результате этого применение ряда пестицидов в США запрещено, а производство бифенилов свертывается. В СССР производство и применение альдрина также запрещено, а к использованию ДДТ приняты строгие ограничения (их запрещено применять в сельскохозяйственном производстве продовольственных и фуражных культур). Большое внимание в последнее время стало уделяться тригалометанам (ТГМ) в связи с их канцерогенной опасностью. Содержание этих соединений в воде резко возрастает после ее обработки хлорированием, причем одним из источников ТГМ являются широко присутствующие в природных подземных водах гумусовые кислоты, при действии хлора на которые и образуются ТГМ.

Органические загрязнения достаточно широко распространены в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. Так, в США насчитываются сотни скважин и колодцев, которые были вынужденно закрыты из-за загрязнений органическими веществами. Список загрязняющих органических веществ, наиболее часто обнаруживаемых в подземных водах США, имеет около 30 наименований. Некоторые из этих веществ приведены в табл. 19.

Среди большого числа органических загрязнителей наибольшее (универсальное и глобальное) значение в настоящее время имеют нефть и нефтепродукты, фенолы и синтетические поверхностно активные вещества (СПАВ).

Нефть и нефтепродукты. Мировая добыча нефти достигает 3 млрд. т, при этом около 2 % от нее теряется при транспортировке, авариях, из-за неполного сгорания топлив. В нефтях установлено более 450 индивидуальных соединений. Основными компонентами, составляющими

Таблица 19

Содержания некоторых органических веществ, обнаруженных в загрязненных подземных водах (по литературным данным)

Вещество	Страна (район)	Обнаруженные концентрации, мг/л	ПДК, мг/л (в СССР)
<i>Групповые показатели</i>			
Нефть и нефтепродукты	СССР (водозабор г. Клатова)	0,18—10,0	0,01—0,3
То же	СССР (Житий о-ов, р. Дунай)	1,2—4,4	0,01—0,3
Пестициды (линдан)	ФРГ (Швабская юра)	0,8—20,0	0,002—0,1
Хлор-органические пестициды (ДДТ, ДДЕ)	Израиль	0,02—0,4	0,002—0,1
СПАВ	США	0,1—4,0	0,1—0,7
СПАВ	Иран (г. Тегеран)	До 1,4	0,1—0,7
<i>Индивидуальные показатели</i>			
Трихлорэтилен	США (шт. Пенсильвания)	22,3	—
Толуол	США (шт. Нью-Джерси)	6,4	0,5
Ацетон	"	3,0	2,2
Метилхлорид	"	3,0	—
Диоксан	США (шт. Массачусетс)	2,1	—
Этилбензол	США (шт. Нью-Джерси)	2,0	0,01
Тетрахлорэтилен	"	1,5	—
Циклогексан	США (шт. Нью-Йорк)	0,54	0,1
Хлороформ	США (шт. Нью-Джерси)	0,49	—
Этилендибромид	США (шт. Массачусетс)	0,3	—
Ксилол	США (шт. Нью-Джерси)	0,3	0,05
1,1-Дихлорэтилен	"	0,28	—
1,2-Дихлорэтан	"	0,25	—
Дибромхлорпропан	США (шт. Аризона)	0,137	—
Трифтортрихлорэтан	США (шт. Нью-Йорк)	0,135	—
Дибромхлорметан	"	0,055	—
Винилхлорид	"	0,050	—
Хлорметан	США (шт. Массачусетс)	0,044	—

90—95 % нефти, являются углеводороды. Ниже приведена растворимость углеводородов в дистиллированной воде, мг/кг [8].

Метан	24,4	н-Эйкозан	0,0019
Этан	60,4	и-Гексакозан	0,017
Пропан	62,4	Циклопентан	156
и-Бутан	61,4	Циклогексан	55
н-Пентан	38,5	Циклогептан	7,9
н-Гексан	9,5	Бензол	1780
н-Гептан	2,9	Толуол	515
и-Октан	0,66	о-Ксилол	175
н-Декан	0,016	Этилбензол	152
н-Додекан	0,0037	и-Пропилбензол	9
н-Тетрадекан	0,0022	н-Бутилбензол	5
н-Гексадекан	0,0009	и-Амилбензол	3
н-Октадекан	0,0021	н-Гексилбензол	2,7

ПДК различных нефтей и нефтепродуктов для вод хозяйственно-питьевого назначения нормируются преимущественно в интервале 0,01–0,3 мг/л. Анализ литературных данных показывает, что современный фон по углеводородам в незагрязненных подземных водах лежит на микро- и нанограммовом уровне, т. е. на несколько порядков ниже ПДК. Поэтому на качество воды могут влиять нефть и нефтепродукты, искусственно привнесенные в источник водоснабжения. Наиболее важные очаги загрязнения ими подземных вод отмечаются в нефтедобывающих районах, на территории нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, топлиохранилищ, автозаправочных станций, вдоль трасс магистральных нефтепроводов, железных и автомобильных дорог.

Основными миграционными формами нефтяных загрязнений в природных водах являются загрязнения в виде масляной фазы, а также растворенная, эмульгированная и адсорбированная на диспергированных частичках нефть или нефтепродукты. Наиболее опасной для подземных вод является растворенная форма, ввиду возможности миграции на большие расстояния. При этом особенную опасность для загрязнения подземных вод представляют нефти и нефтепродукты, обладающие малой вязкостью и заметной растворимостью. Такими нефтепродуктами прежде всего являются бензины, керосины, а также дизельные топлива и сама нефть. По данным газохроматографических исследований, в истинный раствор переходят преимущественно моноядерные ароматические углеводороды (71–99 %): бензол и его гомологи C_7 – C_9 и в меньшей степени более высокомолекулярные, в том числе и нафталины. Большинство из этих углеводородов высокотоксичны. При этом общая молекулярная растворимость указанных видов топлив варьирует в интервале, мг/л: для бензина 5–505, керосина 2–5, дизельного топлива 8–22, нефти 10–20. Следует также учитывать возможность повышения их растворимости (коллоидной) в присутствии ПАВ, в роли которых могут выступать как искусственные, так и природные (соединения гумусовых, высокомолекулярных жирных кислот и др.) вещества. На данном уровне наших знаний пока трудно оценить все опасности загрязнения подземных вод нефтепродуктами. Из-за сложностей аналитического контроля понятие "нефтепродукты" ограничено суммой неполярных и малополярных углеводородов (алифатических, ароматических, алициклических), составляющих главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки. С неразработанностью аналитических методов связано отсутствие или недостаточная информация об уровнях поступления в водный раствор канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при загрязнениях различными видами топлив в различной природной обстановке, попадании в водные источники имеющихся в нефтепродуктах серо-, азот-, кислородсодержащих соединений. Еще очень мало данных о процессах трансформации нефтепродуктов в подземных водах. Между тем деградация особенно высокомолекулярной части и неуглеводородных примесей может сопровождаться появлением и более токсичных и опасных для здоровья продуктов, чем исходные.

Фенолы. В водах могут присутствовать фенолы природного (биологического) происхождения и попадающие со сточными водами. В незагрязненных поверхностных водах содержания фенолов не превышают 20 мкг/л. В грунтовых и пластовых водах содержания фенолов могут достигать десятых долей и единиц миллиграммов на литр. При этом основную угрозу качеству питьевых вод представляют фенолы индустриального происхождения. Высокая растворимость (80 г/л) фенолов в воде способствует их легкой миграции в подземных водах. Фенолы принято делить на две группы: летучие с паром (фенол, крезолы, ксиленолы) и нелетучие (пирокатехин, резорцин и др.). Наибольшую опасность для качества вод представляют летучие фенолы, которые широко распространены и образуют при обработке воды хлорированием хлорфенолы с более интенсивным запахом. При этом если предельное значение концентрации самого фенола, обнаруживаемого по запаху, составляет 1 мг/л, то для его хлорпроизводных эта величина соответствует 1–2 мкг/л. В источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения нормируются содержания отдельных фенолов в интервале 0,001–0,25 мг/л.

Синтетические поверхностноактивные вещества (СПАВ). Большая часть применяемых СПАВ относится к анионоактивной группе. Основными источниками загрязнения являются бытовые стоки и стоки промышленных предприятий синтетического каучука, химических волокон, пластмасс, металлообрабатывающей промышленности. СПАВ могут попадать в воды также с сельскохозяйственными стоками, так как находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов пестицидов. Благодаря поверхностной активности (способность к пенообразованию, смачиванию, эмульгированию, солюбилизации, адсорбции на поверхности), СПАВ не только сами хорошо мигрируют, но и способствуют миграции других, обычно плохо растворимых загрязнителей, таких, как нефтепродукты, пестициды, канцерогенные вещества и др. Опасность загрязнения вод СПАВ связана также с их биологической устойчивостью. Анионоактивные препараты различают по структуре как "биологически жесткие", к которым принадлежит алкилбензолсульфонаты (АВС) и биологически мягкие (алкилсульфаты). Основная опасность загрязнения подземных вод СПАВ связана с использованием алкилбензолсульфонов — "биологически жестких" препаратов.

В слабозагрязненных поверхностных водах концентрация СПАВ колеблется в пределах тысячных и сотых долей миллиграмма на литр. В зонах загрязнения она повышается до десятых долей миллиграмма на литр и может достичь вблизи источников загрязнения нескольких миллиграммов на литр. СПАВ придают запах и привкус воде. Однако лишь немногие из них придают запах воде при низких (до 1 мг/л) концентрациях (алкилсульфаты, ОП-7, азолат Б и др.), привкус появляется при содержаниях в довольно высоких концентрациях, соответствующих десяткам и сотням миллиграммов на литр. Хлорирование вод, загрязненных СПАВ, усиливает неприятный запах и привкусы. ПДК различных СПАВ лежат в интервале 0,1–0,7 мг/л.

Радиоактивное загрязнение может происходить в результате ядерных взрывов и при работе атомноэнергетических предприятий Среди радиоактивных элементов-загрязнителей в первую очередь следует отметить тритий, хлор-36, стронций-90, цезий-137, йод-131, рутений-106, сера-35, углерод-14, хром-51, марганец-54, кобальт-60, цинк-65 Такие изотопы как стронций-90 (наиболее опасен), рутений-106, цезий-137, йод-131 и сера-35 почти не задерживаются породами Однако большинство радиоактивных элементов отходов атомных реакторов сорбируются породами и быстро распадаются Ниже, по данным А С Белицкого [2], приводятся нормы содержания радиоактивных изотопов в питьевых водах (в Бк/л) и период их полураспада

Тритий ^3H (12,26 года)	$1,2 \cdot 10^5$
Углерод-14 (5568 лет)	$3,0 \cdot 10^4$
Натрий-24 (14,9 ч)	$1,3 \cdot 10^3$
Фосфор-32 (14,5 дня)	$7,03 \cdot 10^2$
Сера-35 (87,1 день)	$2,3 \cdot 10^3$
Кальций-45 (153 дня)	$3,4 \cdot 10^2$
Железо-59 (45 дней)	$2,0 \cdot 10^3$
Кобальт-60 (5,25 года)	$1,3 \cdot 10^3$
Цинк-65 (245 дней)	$3,7 \cdot 10^3$
Стронций-89 (51 день)	$4,4 \cdot 10^2$
Стронций-90 (28,4 года)	$1,5 \cdot 10^1$
Нитрит-90 (2,68 дня)	$7,4 \cdot 10^2$
Цирконий-95 (65 дней)	$2,3 \cdot 10^3$
Ниобий-95 (35 дней)	$3,6 \cdot 10^3$
Рутений-106 (360 дней)	$4,4 \cdot 10^2$
Сурьма-125 (2 года)	$3,7 \cdot 10^3$
Йод-131 (8,1 дня)	$7,4 \cdot 10^1$
Цезий-137 (30 лет)	$5,6 \cdot 10^2$
Церий-144 (285,5 дня)	$4,4 \cdot 10^2$
Полоний 210 (138,3 дня)	$2,7 \cdot 10^1$
Радий-226 (1620 лет)	7,4
Плутоний-239 (2,44 10^4 лет)	$1,7 \cdot 10^2$
Уран-238 (4,5 10^9 лет)	1,7 мг/л

В настоящее время известны случаи загрязнения подземных вод радиоактивными отходами АЭС Ж Фрид [35] описывает случай радиоактивного загрязнения подземных вод в Южном Айдахо (США) отходами опытной станции национального реактора Радиоактивными загрязнителями являлись тритий, Sr-90 и Cs-137 Тритий – наиболее распространенный радионуклид отходов Природная концентрация трития в воде водоносного горизонта составляла менее $7,4 \cdot 10^3$ Бк/л, а концентрация его в сбросах опытного реактора и химико-технологического завода варьировала от $1,6 \cdot 10^7$ до $2,3 \cdot 10^7$ Бк/л Максимальная концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs составляет $5,6 \cdot 10^3$ Бк/л Большое значение имеет сорбция, уменьшающая скорость распространения радиоактивного загрязнения, а также радиоактивный распад

Биологическое загрязнение вызывается различными микроорганизмами – водорослями, бактериями, вирусами Наиболее опасно загрязнение болезнетворными микроорганизмами, поступающими в подземные воды (чаще всего грунтовые) вместе с фекальными и хозяйствен-

но-бытовыми водами. Крупные микроорганизмы (планктон), как правило, не проникают в подземные воды, за исключением закарстованных водоносных горизонтов и горизонтов, представленных гравийно-галечниковым материалом. Так, известно появление в подземных водах, связанных с мелководными водохранилищами, синезеленых водорослей и железобактерий. Дальность продвижения микроорганизмов с подземными водами изменяется от 15 м (в мелкозернистых песках) до 1000 м (в галечниках и трещиноватых известняках), увеличиваясь с ростом скорости фильтрации. На дальность распространения биологических загрязнений, кроме того, сильно влияет степень сорбции микроорганизмов частицами породы. Так, экспериментальными исследованиями в Институте общей и коммунальной гигиены АН СССР установлено, что бактерии передвигаются в пласте с меньшей скоростью, чем вода. Это связано с сорбцией бактерий породой, которая увеличивается с ростом удельной поверхности контакта "вода — порода". В суглинках, супесях, мелко- и среднезернистых песках длина зоны бактериального загрязнения не превышает 200–300 м. В породах с большими размерами пор, трещин и пустот и малой поверхностью контакта "вода — порода" адсорбция очень мала и в этом случае следует учитывать лишь время выживания бактерий. По данным Е.И. Моложавой, это время может достигать 400 сут.

В литературе приводятся примеры бактериального загрязнения подземных вод, особенно получаемых методом искусственного пополнения [21]. Например, в одном из районов в водозаборные скважины, находящиеся на берегу водохранилища в 50–100 м от уреза воды, проникают споры хлороглен — переходной формы от бактерий к водорослям. Здесь же наблюдается интенсивное развитие железобактерий, связанное с повышением температуры подземных вод.

Влияние загрязнений на формы миграции элементов и физико-химическую среду их миграции. Важный аспект проблемы химического загрязнения связан с изменениями миграционных форм химических элементов в загрязненных подземных водах. На основании материала, приведенного в гл. 1, следует, что состав миграционных форм элементов в подземных водах зависит от набора и концентраций тех анионов-катионов, с которыми возможно комплексобразование. Поступление в подземные воды различных загрязнений изменяет их состав и концентрации, при этом особое значение приобретают органические вещества самого различного происхождения, но образующие с химическими элементами устойчивые комплексные соединения. В связи с этим происходит достаточно сильное по сравнению с естественным процессом формирования химического состава подземных вод изменение химических состояний элементов в загрязненных подземных водах. Эти изменения непосредственно влияют на временные изменения концентраций химических элементов в подземных водах, поскольку как переход этих элементов в эти воды, так и накопление в них определяется устойчивостью и растворимостью образуемых в них комплексных соединений.

В этом отношении следует подчеркнуть следующие важные моменты.

1. Общая степень закомплексованности химических элементов, особенно элементов-комплексобразователей, в загрязненных подземных

водах увеличивается, поскольку эти воды содержат более высокие концентрации анионов-аддендов, с которыми возможно комплексообразование этих элементов. Ф.И. Тютюнова [33] установила следующий ряд элементов по степени их закомплексованности в загрязненных подземных водах $Fe^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > Na^+$.

2. Среди аддендов-комплексообразователей в загрязненных подземных водах наиболее геохимически значимым являются органические вещества. В этом отношении, по Ф.И. Тютюновой, существует следующий ряд: органические вещества $>OH^- > [CO_3^{2-}] > [SO_4^{2-}] > F^- > [HCO_3^-] > [NO_3^-] > Cl^-$.

3. В общем ряду комплексных соединений элементов-комплексообразователей в загрязненных водах равновесие чаще сдвигается в сторону отрицательно заряженных соединений.

Последнее особенно важно, так как отрицательно заряженные соединения являются более активными мигрантами в подземных водах зоны гипергенеза. Причина заключается в том, что в твердой мелкодисперсной части зоны гипергенеза преобладают отрицательно заряженные частицы (см. гл. 3), задерживающие положительные растворенные в водной фазе формы элементов и пропускающие отрицательные. Это определяет уменьшение способности загрязненных подземных вод к самоочищению на геохимических барьерах. Для элементов-комплексообразователей таких вод активным остается гидроксидный барьер (максимум самоочищения в кислых средах) и гораздо менее активным становится глинистый барьер (см. гл. 3).

К рассматриваемому вопросу относится также геохимическое влияние загрязнений на физико-химическую среду миграции элементов. В этом отношении выделяют: а) загрязнения, не изменяющие физико-химической среды миграции химических элементов (в этом случае происходит простой привнос веществ в подземные воды и изменение их концентраций по законам дисперсии; к их числу относятся компоненты, не изменяющие кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния подземных вод, а также компоненты, не участвующие в комплексообразовании или являющиеся слабыми комплексообразователями; б) загрязнения, изменяющие физико-химическую среду миграции других химических элементов (в этом случае происходит не только простой привнос новых растворенных веществ, но и нарушение естественных физико-химических равновесий как в гомогенной водной фазе, так и в гетерогенной системе "вода – порода"). Компонентами, способствующими нарушению этих равновесий, являются такие, которые изменяют кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния подземных вод, а также активно участвующие в реакциях комплексообразования. В итоге относительно быстро формируется новый химический состав подземных вод с совершенно иными концентрациями нормируемых элементов. Простейшей иллюстрацией является увеличение водной миграции железа и марганца в районах загрязнений, содержащих неокисленные органические вещества (см. гл. 5), а также увеличение концентраций бериллия в около-

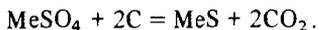
нейтральных и кислых водах при повышении их фтороносности; увеличение концентраций фтора в подземных водах при возрастании в них содержания алюминия и т. д. Причиной этих явлений следует считать комплексобразование в системах $\text{Be}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{F}$ и т. д.

ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ, ВЫЗЫВАЕМЫМИ ВОДООТБОРОМ

Эксплуатационный водоотбор, вызывает целый ряд последствий, изменяющих естественный химический состав подземных вод данного водоносного горизонта.

Снижение уровней подземных вод в водоносном горизонте. Имеются два отрицательных (для качества подземных вод) последствия такого снижения. Первое связано с окислением сульфидов водовмещающих пород, второе — с окислением Fe^{2+} и Mn^{2+} , присутствующих в самих подземных водах. Если водовмещающие породы содержат минералы-сульфиды, то снижение уровней подземных вод влечет к окислению сульфидов: $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4$ и т. д.

В итоге понижается pH подземных вод и увеличивается концентрация в них многих халькофильных элементов. По данным В.Н. Васильевой, при реконструкции одного из металлургических заводов был осушен водоносный горизонт песков, обогащенный торфом, в котором в течение 150 лет происходило искусственное (техногенное) образование сульфидов по следующей схеме:



сточные торф
воды

Сточные воды этого предприятия, обогащенные сульфатами металлов (медь, цинк, свинец), попадая в данную геохимическую среду, практически не загрязняли этот горизонт, так как все загрязнители в результате сульфатредукции переходили в твердое нерастворимое состояние (MeS , MeS_2). Однако после понижения уровня грунтовых вод водоносный горизонт с техногенным сульфидным оруденением оказался в условиях кислородсодержащей обстановки, где стало происходить окисление сульфидов металлов, и в воде началось резкое увеличение концентраций SO_4 (до 3 г/л и более), $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (до 618 мг/л), Cu^{2+} (до 59 мг/л), Zn^{2+} (до 118 мг/л).

При наличии высоких концентраций Fe^{2+} и Mn^{2+} в подземных водах формирование воронки депрессии всегда вызывает аэрирование подземных вод, увеличение концентраций в них кислорода и соответственно создание в прифильтровой зоне неравновесного состояния, которое ликвидируется осаждением гидроксидов железа и марганца. Чем больше снижение уровней подземных вод, тем большее количество гидроксидов они осаждают. Наиболее интенсивная кольматация прифильтровых зон происходит при использовании бескислородных и бессульфидных железосодержащих подземных вод (Еh 50–200 мВ). Меньшая степень кольматации

характерна для подземных вод с высокими содержаниями органических веществ, в которых значительная часть железа связана в комплексные соединения с органическими веществами.

Перетекание подземных вод из других водоносных горизонтов. Такие перетекания являются следствием нарушения естественных гидродинамических взаимоотношений между водоносными горизонтами, существовавшими до начала эксплуатационного водоотбора. В результате интенсивной эксплуатации месторождений хозяйственно-питьевых вод формируются обширные депрессионные воронки, способствующие привлечению разнообразных типов подземных вод из смежных водоносных горизонтов, а также аллювиальных и поверхностных вод (в том числе и загрязненных). В настоящее время, вследствие существующего иногда превышения отбора подземных вод над их естественным восполнением и эксплуатационными запасами, имеются уникальные примеры снижения уровней подземных вод в продуктивных горизонтах ряда районов европейской части СССР (Молдавия, Украина и др.). В итоге происходят активные взаимодействия подземных вод различных горизонтов и соответствующие изменения химического состава подземных вод этих продуктивных горизонтов. Такие перетекания могут иметь как положительные, так и отрицательные геохимические последствия. Положительными обычно являются привлечение в продуктивный водоносный горизонт незагрязненных кислородсодержащих поверхностных и аллювиальных подземных вод с высокими значениями Eh. Такая ситуация особенно характерна для береговых фильтрационных водозаборов, когда значительную долю запасов подземных вод месторождения составляют привлекаемые ресурсы незагрязненных кислородсодержащих аллювиальных и поверхностных вод. Это обычно благоприятная ситуация для сохранения хорошего качества подземных вод. Исключение составляют случаи, когда на пути потока вод с высокими значениями Eh имеется сульфидная минерализация в породах. В таких случаях наиболее часто ухудшается качество подземных вод в результате увеличения в них концентраций железа (более редки случаи увеличения концентраций SO_4^{2-} и снижение pH). Подобные ситуации распространены не только в районах сульфидных месторождений, но и там, где в качестве привлекаемых ресурсов используют аллювиальные воды отложений стариц, имевших восстановительную среду образования осадков. В таких осадках часто присутствует гидротроилит $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, окисляющийся при взаимодействии с привлекаемыми кислородсодержащими аллювиальными и поверхностными водами. Неблагоприятными являются также перетекания подземных вод с высокими концентрациями органических веществ гумусового ряда. В этом случае понижается Eh подземных вод продуктивных горизонтов и соответственно увеличивается концентрация железа и марганца. Такая ситуация существует во многих районах севера европейской части СССР, а также в белорусской части Полесья.

Малоблагоприятны в целом перетекания подземных вод из нижележащих водоносных горизонтов (исключение составляют районы с обратной гидрогеохимической зональностью). Частыми последствиями таких пе-

ретеканий являются увеличение минерализации подземных вод, изменение их геохимических типов, снижение значений Eh. Соответственно изменяются концентрации многих нормируемых компонентов. Особо следует отметить увеличение (до нескольких миллиграммов на литр) концентрации стронция при возрастании минерализации подземных вод и их сульфатности, увеличение (до n мг/л) концентрации фтора при смене геохимических типов подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$ и увеличении значения Na/Ca в них; увеличение концентрации железа ($n - n \cdot 10$ мг/л) и марганца ($0, n - n$ мг/л) при снижении Eh подземных вод до низких положительных значений; увеличение (до n мкг/л) концентраций бериллия в бериллиевых металлогенических провинциях при снижении pH подземных вод и увеличении в них концентрации сульфатов.

Комплекс компонентов, наиболее подверженных увеличениям концентраций при перетеканиях подземных вод, во многом определяется спецификой данной металлогенической и гидрогеохимической провинции, так как воды специализированных на данный элемент провинций всегда имеют соответственно большую вероятность обнаружения его высоких концентраций. Поэтому, например, в Молдавской фтороносной провинции все перетекания подземных вод из нижележащих водоносных горизонтов (мелового, силурийского) вызывают увеличение концентраций фтора в водах сарматских горизонтов; все перетекания из нижележащих водоносных горизонтов в Приморской провинции ведут к увеличению концентраций железа в подземных водах неогеновых и четвертичных водоносных горизонтов. Аналогично, перетекания подземных вод из нижележащих водоносных горизонтов в артезианских бассейнах западной части Средней Азии ведут к увеличению концентраций селена в водах неогеновых и четвертичных горизонтов.

Изменение объемных соотношений "порода – вода" (Т:Ж) в водоносном горизонте. Снижение уровней подземных вод в водоносном горизонте, ведущее к его частичному осушению (т. е. нарушение баланса "приток – отбор"), нарушает динамическое физико-химическое равновесие в системе "вода – порода" и усиливает эффект взаимодействий в этой системе вследствие увеличения объемных отношений между взаимодействующими твердой и жидкой фазами. Обычное последствие таких нарушений – возрастание минерализации подземных вод и увеличение содержаний в них ряда нормируемых компонентов. При этом вследствие усиления взаимодействий "вода – порода" может происходить смена геохимических типов подземных вод. Наиболее обычны изменения химического состава подземных вод $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Ca}$. В первом случае такие изменения обычно ведут к увеличению концентраций фтора, во втором – стронция. Визуально изменения концентраций этих элементов часто связаны с изменениями удельного дебита скважин. Чем больше уменьшается удельный дебит скважин, тем большие изменения наблюдаются в общем химическом составе подземных вод и тем больше увеличиваются концентрации названных нормируемых элементов. Частым явлением, сопровождающим увеличение значений Т:Ж в пласте, может быть снижение Eh подземных вод до

< 250 мВ. Это снижение особенно заметно при наличии в водовмещающих породах неокисленных органических веществ и сульфидов (сероцветные и другие аналогичные породы, формировавшиеся в глеевых и восстановительных условиях). Закономерным следствием такого снижения Eh подземных вод является увеличение в них концентраций железа ($n-n \cdot 10$ мг/л) и марганца ($0, n-n$ мг/л).

ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ МЕЛИОРАТИВНЫХ МЕРОПРИЯТИЯХ И ИСКУССТВЕННОМ ВОСПОЛНЕНИИ

Мелиоративные мероприятия по осушению заболоченных территорий нарушают естественные гидродинамические условия формирования подземных вод, так как снижаются уровни грунтовых вод и нарушаются естественные гидродинамические взаимоотношения между водоносными горизонтами. Эти явления существенно изменяют условия формирования химического состава подземных, особенно грунтовых, вод. В настоящее время наблюдаются два наиболее важных гидрогеохимических последствия осушительных мелиораций заболоченных территорий.

Во-первых, происходит последовательное снижение Eh грунтовых вод до низких (250–100 мВ) положительных значений. При этом обычно сохраняются низкие (4–6) значения pH, существовавшие в грунтовых водах до мелиоративных мероприятий. Причины снижения Eh заключаются в уменьшении общей гидродинамичности системы, уменьшении связей грунтовых вод с атмосферой, увеличении Т:Ж соотношений взаимодействий "вода – порода", в возрастании концентраций органических веществ в подземных водах (в пределах белорусской части Полесья сумма концентраций фульво- и гуминовых кислот в торфяных водах осушаемых территорий возросла до десятков миллиграммов на литр). Основное последствие уменьшения Eh грунтовых вод осушаемых территорий – это увеличение концентраций железа, поскольку при этом происходит перемещение фигуративных точек в Eh-pH-поле Fe^{2+} (см. рис. 14). Известные сейчас концентрации железа в грунтовых водах осушаемых территорий достигают 30 мг/л при одновременном увеличении значений Fe^{2+}/Fe^{3+} . Увеличение концентраций железа в подземных водах мелиорируемых территорий связано с серией процессов, главные среди которых перечислены ниже.

1. Увеличение степени комплексованности Fe^{3+} в кислородсодержащих грунтовых водах при снижении их уровня и увеличении в них концентраций ФК. Такое увеличение ведет: во-первых, к возможности сохранения в воде все больших концентраций Fe(III) (см. табл. 13) и, во-вторых, к активизации его перехода из пород в воду.

2. Восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ при исчезновении кислорода из грунтовых вод и уменьшении их Eh. Формирование сред с низкими положительными значениями Eh ведет к интенсификации перехода Fe^{2+} из пород в воду и его накоплению в этих водах. Преобразования $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ведут к тому, что контроль концентраций железа в подземных водах мелиори-

руемых территорий осуществляется уже не гидроксидными $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{тв}}$, а карбонатными FeCO_3 соединениями железа. Последнее ведет к формированию в нижних горизонтах торфяников $\text{FeCO}_3(\text{тв})$.

Важным дополнительным источником железа для грунтовых вод осушаемых территорий являются низшие сульфиды железа (гидротроилит $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.), придающие черный цвет отдельным горизонтам торфяников. При осушении происходит окисление этих сульфидов и грунтовые воды получают дополнительные массы Fe^{2+} и SO_4^{2-} .

Кроме того, происходит увеличение минерализации подземных вод в результате возрастания концентраций кальция, сульфата, железа. При этом также основательно увеличивается жесткость этих подземных вод. В белорусской части Полесья в результате осушительных мелиораций минерализация подземных вод увеличилась на 50 % и более, при этом происходит метаморфизация химического состава подземных вод по схеме: $\text{HCO}_3 = \text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{-Ca}$. Увеличения концентраций кальция, сульфата и железа в грунтовых водах осушаемых площадей могут быть настолько значительными, что в их коре выветривания начинают формироваться гипс, гидроксиды железа, сидерит и даже мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Следствием осаждения гидроксидов железа является кольматация ими дренажных систем. Пример изучения временных изменений химического состава подземных вод белорусской части Полесья, выполненного В.И. Пашкевичем, показал, что последствия мелиоративных мероприятия на заболоченных территориях сказываются на химическом составе грунтовых вод в течение 1–3 лет.

При орошениях засушливых территорий на изменения химического состава грунтовых вод влияют: а) стадия засоления коры выветривания и почв; б) глубина уровня грунтовых вод; в) степень дренированности водоносного горизонта.

Имеются два пути временной метаморфизации химического состава грунтовых вод в районах орошения (табл. 20). Метаморфизация по первому пути происходит при высоких уровнях грунтовых вод и слабой дренированности. В этом случае вся совокупность процессов формирования химического состава грунтовых вод ведет к последовательному увеличению их минерализации по общей схеме прямой метаморфизации $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$, которая может осложняться при орошении формированием подземных вод "содового" типа ($\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$, $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Cl-Na}$ состав) на карбонатно-сульфатных и сульфатно-карбонатных стадиях засоления кор выветривания и почв. Формирование этих типов грунтовых вод обычно коррелируется с развитием солонцеватости. В дальнейшем в результате обменных реакций с твердой фазой образуются воды $\text{SO}_4\text{-Na}$ типа. Важной особенностью этого пути метаморфизации, по мнению В.А. Ковды, является также увеличение подвижности кальция при орошении на сульфатно-хлоридной стадии засоления.

Метаморфизация подземных вод орошаемых территорий по второму пути происходит при низких уровнях грунтовых вод (< 2–3 м) и хорошей дренированности. В этом случае происходит прогрессирующее рассоление кор выветривания и почв и последовательное уменьшение минерали-

Таблица 20

Схема направленных изменений химического состава подземных (грунтовых) вод при орошении в зависимости от стадий засоления

Стадии засоления коры выветривания и почв	Геохимическая характеристика кор выветривания, почв и подземных вод	Процессы, вызываемые орошением	Нормируемые компоненты, испытывающие временные изменения и ухудшающие качество подземных вод
<i>Высокие (<2-3 м) уровни грунтовых вод и слабая дренированность</i>			
Сульфатно-карбонатная	Карбонаты, менее сульфаты, в корях выветривания и почвах; начальные стадии сульфатного засоления; грунтовые воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ типов; преобладание кальция в обменном комплексе дисперсных образований кор выветривания и почв	Увеличение минерализации грунтовых вод	Минерализация, SO_4^{2-} , Sr
Карбонатно-сульфатная	Сульфаты и карбонаты в корях выветривания и почвах; начальные стадии хлоридного засоления; грунтовые воды $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{(CO}_3\text{)-Na}$ типов; натрий в обменном комплексе дисперсной фракции кор выветривания и почв; развитие осолодчения почв	Увеличение минерализации грунтовых вод; ионообменные процессы; $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{ТВ}}^+ = \text{Ca}_{\text{ТВ}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{р-р}}^+$ увеличение pH, смещение карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$); содовое засоление при увеличении минерализации грунтовых вод; обменные реакции: $\text{CaSO}_4(\text{ТВ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{р-р}) = \text{CaCO}_3(\text{ТВ}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{р-р})$	Минерализация, SO_4^{2-} , Sr; при осолодчении pH; F^- ; Mo в рудных провинциях; NO_3^- при использовании азотных удобрений
Сульфатно-хлоридная	Сульфаты (Ca, Mg, Na) и хлориды (Na) в корях выветривания и почвах; широкое развитие хлоридного засоления; грунтовые воды $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$, Cl-Na типов; натрий в обменном комплексе дисперсной фракции кор выветривания и почв	Растворение и выщелачивание сульфатов и хлоридов из почв и кор выветривания; вымывание растворимых соединений из зоны аэрации в грунтовые воды; увеличение минерализация грунтовых вод; подчиненное значение ионообменных процессов; $\text{Ca}_{\text{р-р}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{ТВ}}^+ = \text{Ca}_{\text{ТВ}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{р-р}}^+$; об-	Минерализация, SO_4^{2-} , Cl^- , Sr, NO_3^- (при использовании азотных удобрений)

		<p>мальные реакции: $\text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (реакция идет до достижения $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ или $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ и $\text{PP}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ в последнем случае образуется мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); вероятно вторичное засоление почв хлоридами и сульфатами</p>	
	<i>Низкие (> 2 м) уровни грунтовых вод, хорошая дренарованность</i>		
Сульфатно-карбонатная	<p>Карбонаты, менее сульфаты в корках выветривания и почвах; начальные стадии сульфатного засоления; грунтовые воды $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ типов; преобладание Ca в обменном комплексе дисперсных образований кор выветривания и почв</p>	<p>Растворение и выщелачивание солей из почв и кор выветривания, вынос их из зоны аэрации; временное увеличение минерализации грунтовых вод, а в последующем ее уменьшение</p>	<p>Минерализация, SO_4^{2-}, Sr</p>
Карбонатно-сульфатная	<p>Сульфаты и карбонаты в корках выветривания и почвах; начальные стадии хлоридного засоления; грунтовые воды $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl}$ ЭТ-типов; натрий в обменном комплексе дисперсной фракции кор выветривания и почв; развитие осолодчения почвы</p>	<p>Растворение и выщелачивание сульфатов и хлоридов из почв и кор выветривания; вынос их из зоны аэрации; ионообменные процессы: $\text{Ca}_{\text{p-p}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{tв}} = \text{Ca}_{\text{тв}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{p-p}}^+$; увеличение pH, смещение карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$); формирование щелочных HCO_3 (CO_3)-Na вод; обменные реакции: $\text{CaSO}_4(\text{тв}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{p-p}) = \text{CaCO}_3(\text{тн}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{p-p})$; прогрессирующее опреснение грунтовых вод после кратковременного увеличения минерализации; сезонные возрастания минерализации</p>	<p>Минерализация, Cl^-, SO_4^{2-}, Sr, pH, F при осолодчении. Мо при осолодчении в рудных районах</p>
Сульфатно-хлоридная	<p>Сульфаты (Ca, Mg, Na) и хлориды (Na) в корках выветривания и почвах; широкое развитие хлоридного засоления; грунтовые воды $\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$, Cl-Na типов; натрий в обменном комплексе дисперсной фракции кор выветривания и почв</p>	<p>Растворение и выщелачивание хлоридов и сульфатов из почв и кор выветривания; вынос их из зоны аэрации; перемещение солей в нижние горизонты; ионообменные процессы (подлинное значение): $\text{Ca}_{\text{p-p}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{тв}}^+ = \text{Ca}_{\text{тв}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{p-p}}^+$; обменные реакции: $\text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; прогрессирующее опреснение грунтовых вод при повторении сезонных засолений</p>	<p>Минерализация, Cl^-, SO_4^{2-}, Sr</p>

защиты грунтовых вод. На фоне такого рассоления происходят: а) сезонные увеличения минерализации подземных вод, связанные с режимом орошения и продолжительностью полива (это особенно характерно для сульфатной и хлоридной стадии засоления); б) появление "содовых" вод ($\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Na}$, $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{-Cl-Na}$ воды) при рассолении карбонатно-сульфатных и сульфатно-карбонатных кор выветривания и почв, сопряженном с их осолонцеванием; в) формирование в результате обменных реакций подземных вод $\text{SO}_4\text{-Na}$ типа на карбонатно-сульфатной и сульфатно-карбонатной стадиях.

В районах орошения при режимных наблюдениях обычно изучают временные изменения минерализации (солености) подземных вод и отдельных макрокомпонентов их химического состава. На самом деле изменения химического состава подземных вод, происходящие при орошении засушливых территорий, являются более обширными (затрагивают и микрокомпонентную часть). При увеличении минерализации подземных вод и их метаморфизации в прямом направлении ($\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$) в них происходит увеличение концентраций не только SO_4 и Cl , но и Sr . Концентрации Sr в минерализованных грунтовых водах (особенно сульфатных и хлоридных) засушливых районов могут превышать ПДК. Обширная группа аниогенных элементов увеличивает свои концентрации в водной фазе при образовании "содовых" вод. Формирование $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, $\text{SO}_4\text{-Na}$ вод всегда сопровождается увеличением в них концентраций фтора, а в рудных районах также молибдена, вольфрама и мышьяка, вследствие высокой растворимости фторидов, молибдатов, вольфраматов и арсенатов, натрия. В соответствии с этим происходит рост концентраций названных элементов при увеличении минерализации подземных вод. При этом концентрации фтора могут превышать ПДК. Концентрации молибдена, вольфрама и мышьяка даже при значительном увеличении минерализации натриевых вод за границы ПДК даже в рудных районах, как правило, не выходят.

В последние годы установлены геохимические изменения, происходящие при искусственном восполнении подземных вод. Это прогрессивное направление современной гидрогеологии с геохимической точки зрения не всегда является безобидным. Имеются случаи ухудшения качества подземных вод после восполнения их запасов. При искусственном восполнении подземных вод обычно используют поверхностные воды из рек, озер, водохранилищ и т. д., которые по своему качеству, как правило, не удовлетворяют требованиям хозяйственно-питьевого водоснабжения. По многим свойствам (концентрации отдельных компонентов, содержания кислорода, органических веществ, окислительно-восстановительные состояния) эти воды отличаются от восполняемых подземных вод. В связи с этим возникает вопрос о геохимической совместимости восполняющих и восполняемых вод. При восполнении подземных вод могут происходить изменения как улучшающие, так и ухудшающие качество результирующих вод. Наиболее распространены изменения, улучшающие качество, — это улучшение органолептических свойств, уменьшение мутности, цветности и минерализации, снижение концентраций Fe^{3+} и многих других элемен-

тов (цинк, медь, свинец, марганец и др.), частое снижение концентраций многих органических веществ и окисляемости (перманганатной и бихроматной), освобождение от многих патогенных бактерий и прочих бактериальных загрязнений, иногда снижение концентраций NH_4^+ и NO_2^- . Известны также случаи уменьшения при искусственном восполнении концентраций сульфатов вследствие сорбционных осадений их породами, содержащими гидроксиды железа и марганца.

Все эти явления улучшения качества восполняемых вод особенно характерны для систем восполнения I типа (по Н.А. Плотникову), когда используется инфильтрация поверхностных вод из инфильтрационных бассейнов. В этом случае особенно активно способствует очищению инфильтрующихся вод грязевая (иловая) пленка, образующаяся на дне бассейнов. При таком способе восполнения эффективно действуют сорбционные, биологические и менее — физико-химические барьеры. Дальнейшее улучшение качества инфильтрующихся вод — его доочищение происходит уже в водонаосном горизонте. Все это означает, что в системах искусственного восполнения часто наблюдаются направленные временные изменения химического состава, приводящие к улучшению их качества. В ряде случаев системы восполнения представляют собой системы, самоочищающиеся от многих нормируемых элементов и стабилизирующие их концентрации на кондиционном уровне.

Вместе с тем в системах искусственного восполнения могут происходить изменения, приводящие к ухудшению качества подземных вод. Имеются несколько геохимических причин ухудшения качества подземных вод в системах искусственного восполнения. Прежде всего это несовместимость химического состава восполняющих и восполняемых вод. Вследствие этого создаются неравновесные состояния, ликвидирующиеся протеканием новых реакций в системе "вода — порода". Специальные расчеты Г.А. Соломина, выполненные для оценки степени насыщенности восполняющих вод по отношению к флюориту, показали, что эти воды обычно недонасыщены по отношению к этому соединению. Дефицит насыщения, выражаемый как $(a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{F}^-}) / \text{IP}_{\text{CaF}_2}$ при этом может достигать $n \cdot 10^{-2}$

Это означает, что при обогащении карбонатных пород фтором, взаимодействия в системе "вода — порода" могут привести к увеличению в подземных водах концентраций фтора, что весьма нежелательно, так как ПДК фтора минимальны. Известны случаи, когда искусственное восполнение подземных вод привело к увеличению в них концентраций фтора и к формированию некондиционных подземных вод. Другая причина нежелательных изменений в системах искусственного восполнения — это возникновение новых Eh—pH-состояний, имеющих различные последствия.

1. Фильтрация и закачка в сульфидизированные породы значительных масс воды с высокими значениями концентраций кислорода и Eh

* Расчеты были выполнены на ЭВМ по программе MIF-I, учитывающей комплексообразование между большинством катионов и анионов подземных вод.

(> 250 мВ) ведет к окислению сульфидов и к увеличению в результате в подземных водах концентраций железа и к снижению их рН. Известны случаи, когда при восполнении подземных вод их рН уменьшился до 4,5 при содержаниях железа, составляющих несколько миллиграммов на литр.

2. Фильтрация и закачка кислородсодержащих вод в водоносные горизонты, содержащие бескислородные и бессульфидные воды с высокими концентрациями железа в форме Fe^{2+} , ведет к осаждению его в пласте в результате окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и последующего гидролиза. В сущности, здесь создается окислительный геохимический барьер. В случае высоких концентраций железа в подземных водах его действие (при общем улучшении качества подземных вод) ведет к коагуляции систем восполнения гидроксидами железа.

3. Использование при восполнении поверхностных вод, содержащих неокисленные органические вещества, приводит к уменьшению концентраций кислорода в подземных водах и к уменьшению их Eh. В результате могут формироваться бескислородные воды с низкими положительными значениями Eh, что в свою очередь приводит к незамедлительному возрастанию в этих водах концентраций железа и марганца (в виде Fe^{2+} и Mn^{2+}).

Все эти явления могут происходить в системах восполнения даже при выполнении требований к качеству поверхностных вод, подаваемых в инфильтрационные бассейны и каналы, составленных Н.А. Плотниковым в 1983 г. Поэтому в сложных случаях, определяющих возможность протекания указанных процессов, восполнение подземных вод следует сопровождать основательными режимными наблюдениями (с замерами Eh—рН-состояний вод), результаты которых помогут избежать нежелательных изменений химического состава подземных вод. Особенно сложные ситуации создаются в условиях сочетания искусственного восполнения с эксплуатационным водоотбором, когда происходят перетекания более минерализованных подземных вод из нижележащих водоносных горизонтов. В таких случаях временные изменения химического состава приобретают сложный характер, определяемый соотношением масс инфильтрующихся (или закачиваемых) вод с массами подтягиваемых подземных вод. В результате в зависимости от режима эксплуатационного водоотбора формируется разнонаправленный тип химического режима, проявляющийся в пределе во временном чередовании кондиционных и некондиционных подземных вод.

ВИДЫ ВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД*

На современном уровне изучения режима химического состава подземных вод можно выделить так называемые *мнимые* временные изменения, связанные с несовершенством методов отбора подземных вод,

* Временные изменения концентраций железа и нитратов рассмотрены в гл. 5.

и реальные изменения, связанные с истинными гидродинамическими и геохимическими условиями формирования подземных вод в условиях естественного и нарушенного режима.

Мнимые временные изменения. Эти изменения часто обусловлены отклонениями химического состава подземных вод в стволе скважины от его естественного химического состава в водоносном горизонте.

Этот вид изменений имеет большое значение в совокупности материалов, получаемых в результате режимных наблюдений за изменениями химического состава подземных вод. Значительная часть таких материалов действительно носит "мнимый" характер и не соответствует реальному химическому составу подземных вод по двум основным причинам. Первой из них является взаимодействие подземных вод с металлическими обсадными трубами и другими материалами обсадки водоисточника. В результате взаимодействий с металлическими обсадными трубами изменяются естественные окислительно-восстановительные состояния подземных вод и концентрации в них железа (см. гл. 2). Многими исследователями показано, что в начале откачки (особенно первые 10–20 мин) Eh–pH-состояния откачиваемых вод не соответствуют их реальным параметрам в водоносном горизонте вследствие перехода в воду Fe^{2+} ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) и, вероятно, молекулярного водорода ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ и $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$). В результате этого в обсадных трубах близ поверхности "железо–вода" наблюдается скачок значений Eh, выражающийся в достаточно сильном его снижении (вплоть до отрицательных значений). При замедленном водоотборе или (что еще хуже) при его прекращении зона уменьшенных значений Eh простирается на весь объем воды в скважине. При этом одновременно в воде возрастают концентрации железа и ряда других элементов (марганца, цинка и др.). В процессе откачки при интенсификации отбора воды происходят увеличение и стабилизация Eh, приближение его к реальным параметрам в водоносном горизонте, а также уменьшение концентраций железа. К "мнимым" относятся также все временные изменения химического состава подземных вод, обнаруживаемые в колодцах, обсаженных цементными или бетонными трубами и кольцами. Воды, взаимодействующие с этими материалами, приобретают повышенные концентрации HCO_3^- и значения pH. Особенно высокие значения этих параметров формируются в условиях застойного режима. При интенсивной эксплуатации колодцев значения этих параметров уменьшаются и приближаются к естественным (для данного горизонта) значениям.

Второй причиной несоответствия реальному химическому составу подземных вод является несовершенство методов отбора проб, наиболее сказывающееся на аналитических определениях концентраций железа. Реакция $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ в присутствии кислорода всегда сопровождается реакцией окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ и последующим гидролизом $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{тв})$. Поэтому в начале откачки в пробы воды (если они не фильтруются) всегда попадает взвешенный гидроксид железа. Предусмотренное для консервации проб и выполнения

их анализа на железо подкисление (HCl , H_2SO_4) пробы или аликвоты переводит железо взвеси в раствор и, таким образом, оно входит в результат анализа как растворенная в подземных водах часть. "Мнимые" увеличения концентраций железа при этом достигают сотен процентов. Еще большие увеличения концентраций железа в отбираемых подземных водах происходят при откачках с помощью эрлифта, когда на поверхность выносятся значительные массы не только гидроксида железа, но и других железосодержащих взвесей.

Отметим некоторые явления, свидетельствующие о том, что химический состав вод в стволе скважины не соответствует их химическому составу в водоносном горизонте.

1. Продолжающееся изменение Eh откачиваемых вод. Об истинном составе подземных вод изучаемого водоносного горизонта свидетельствует только стабилизация значений Eh.

2. Преобладание в аналитической сумме железа его трехвалентных состояний и их высоких концентраций в подземных водах, не имеющих значительных концентраций органических веществ. Напомним, что трехвалентное железо преобладает в околонейтральных напорных водах при значениях Eh более 300 мВ, но в этом случае его концентрации не должны превышать 0,3 мг/л. При низких (менее 250 мВ) положительных значениях Eh в подземных водах преобладает Fe(II).

Время откачки, необходимое для приближения химического состава вод в стволе скважины к реальному химическому составу подземных вод в данном водоносном горизонте, прямо пропорционально глубине скважины, ее радиусу и обратно пропорционально ее расходу (дебиту). Эмпирически установлено, что при глубине до 100 м это время составляет 25–30 мин.

Таким образом, рассматриваемые временные изменения связаны не с природным формированием химического состава подземных вод (в естественных или нарушенных условиях) в данном водоносном горизонте, а с техногенными факторами, обусловленными несовершенством отбора проб воды. При грамотном выполнении гидрогеохимических работ такие временные "мнимые" изменения химического состава легко устранимы.

Реальные временные изменения. Эти изменения определяются гидродинамическими и геохимическими условиями формирования подземных вод в конкретных водоносных системах в условиях естественного и нарушенного (особенно созданного эксплуатационным и разведочным водоотбором) режимов. Наиболее заметные амплитудные временные изменения химического состава подземных вод происходят в условиях нарушенного режима. Такие изменения накладываются на естественные колебания химического состава подземных вод, искажают их и на своем фоне делают их менее заметными. Любой эксплуатационный водоотбор сопровождается постоянными временными изменениями химического состава подземных вод, которые могут быть допустимыми (не превышающими ПДК) и недопустимыми (превышающими ПДК). Сильные временные изменения химического состава подземных вод,

превышающие допустимые, в сущности, являются ответом природы на ошибки в деятельности человека (неправильный подсчет эксплуатационных запасов, превышение отбора над эксплуатационными запасами, нарушение норм санитарной охраны и т. д.).

Наличие временных изменений в отношении макрокомпонентов химического состава подземных вод подтверждено неоднократными наблюдениями, проведенными в различных районах СССР и за рубежом. Эти изменения становятся особенно заметными при возрастании водоотбора и характерны для некоторых нормируемых микрокомпонентов подземных вод, так как они наиболее чувствительны к изменениям физико-химического режима в системе "вода — порода". Временные изменения концентраций микрокомпонентов могут быть настолько велики, что превращают воду в некондиционную на фоне вполне допустимых изменений содержаний макрокомпонентов.

Наиболее изученными сейчас являются временные изменения компонентов общего химического состава, фтора, железа, марганца, нитратов. Эти изменения являются типичными, а иногда и просто эталонными, поэтому на их основе можно выявить общие тенденции временных изменений химического состава подземных вод в условиях нарушенного режима. Анализ таких изменений показал, что существуют односторонне и разносторонне направленные изменения концентрации компонентов химического состава подземных вод (рис. 26).

Односторонне направленные изменения выражаются в последовательном изменении концентраций компонентов химического состава подземных вод в сторону их увеличения или уменьшения. Такие изменения особенно проявляются в случае воздействия на химический состав подземных вод одного какого-либо фактора (например, постоянного притока в продуктивный горизонт подземных вод из смежных водоносных горизонтов с иным химическим составом) или ограниченного числа факторов. Результаты изучения изменения концентраций фтора при эксплуатационном водоотборе в одной из гидрогеохимических провинций показали, что рост концентраций фтора происходит в соответствии с увеличением количества отбираемой воды. Так, на одном из водозаборов увеличение водоотбора из горизонта $K_2 + S$ с 3700 до 16500 тыс. м³/год (в течение 12 лет) вызвало рост концентраций фтора с 2 до 7 мг/л. Изменения качества подземных вод могут интенсивно проявляться даже после нескольких лет благополучной эксплуатации водозабора. На ряде Предуральских водозаборов увеличение концентраций железа до 9 мг/л началось после 4 лет нормальной в геохимическом отношении эксплуатации, в процессе которой концентрации железа не превышали ПДК. Заметное во времени увеличение концентраций железа в подземных водах, происходящее в настоящее время на многих водозаборах, сопряжено с уменьшением Eh этих вод.

Более сложными и гораздо менее геохимически изученными являются разнонаправленные изменения химического состава подземных вод. Следует подчеркнуть, что в условиях нарушенного режима формирования химического состава подземных вод может существовать достаточ-

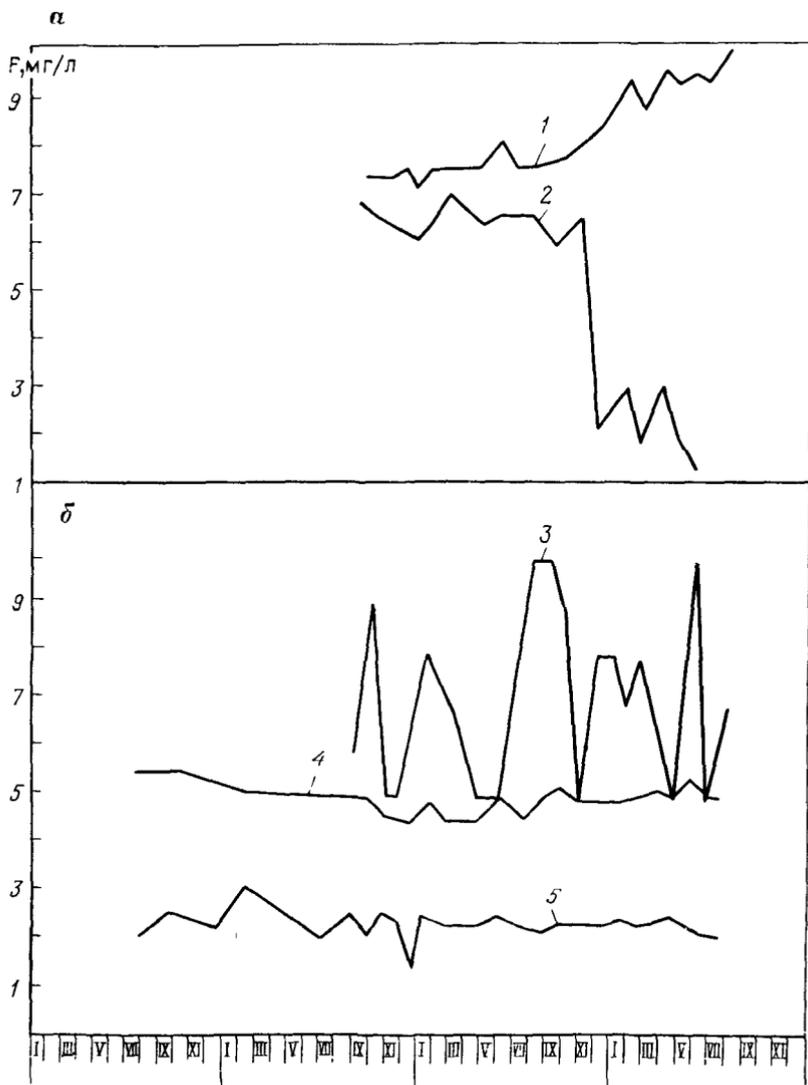


Рис. 26. Типичные временные односторонние (а) и разносторонние (б) направленные изменения концентраций фтора в подземных водах по месторождениям, расположенным:

1 – в пределах Предкарпатского прогиба (нижнесарматский водоносный горизонт); 2 – вблизи долины крупной реки (нижнесарматский водоносный горизонт); 3 – вблизи региональной тектонической зоны, разделяющей платформенную и прогибную части бассейна (нижнесарматский и верхнемеловой горизонты); 4 – в пределах погруженной части силурийского горизонта; 5 – в пределах платформенной части бассейна (нижнесарматский горизонт)

но много причин, ведущих к таким разнонаправленным его изменениям. Установлено, что в наиболее сложных случаях амплитуда изменения химического состава подземных вод при эксплуатационном водоотборе является функцией многих факторов, в числе которых можно назвать: особенности геологического строения и гидрогеологических условий месторождения — степень изолированности разных горизонтов от различного рода перетеканий (его защищенность), характер фильтрационных свойств и состав пород этих горизонтов, удаленность месторождения от области питания, режим водоотбора и т. д. Строго говоря, это ставит под сомнение возможность установления каких-либо закономерностей в таких изменениях. Тем не менее ясно, что в подземной гидросфере при нарушениях естественного режима возникают геохимические силы релаксации, стремящиеся вернуть нарушенные системы подземных вод в естественное состояние, и это определяет возможность существования и обнаружения определенной периодичности в таких изменениях. Наиболее заметные последствия такой релаксации обнаруживаются на водозаборах с установившимся режимом водоотбора при стабильной воронке депрессии. В этих условиях временные изменения химического состава являются более или менее закономерными и носят периодический характер (особенно для компонентов с постоянной валентностью). При неустановившемся (изменяющемся количественно) водоотборе временные изменения химического состава зависят от соотношения режима отбора подземных вод и их естественного восполнения. Чем больше водоотбор превышает восполнение, тем больше вероятность изменения химического состава подземных вод и тем больше эти изменения склоняются в сторону односторонне направленных. Самые сложные ситуации создаются, когда к неустановившемуся (изменяющемуся) водоотбору добавляются привнос загрязнений и изменения в связи с этим физико-химической среды миграции элементов. В таких условиях временные изменения всей системы носят многофакторный характер с высокой неопределенностью. Изучение разнонаправленных изменений на различных типах месторождений подземных вод хозяйственно-питьевого назначения показало, что их периоды и амплитуды могут быть самыми различными — от нескольких суток до нескольких лет.

Разнонаправленные временные изменения химического состава подземных вод могут быть весьма значительны. На рис. 26 показаны изменения содержания фтора в подземных водах ряда водозаборов фтороносной гидрогеохимической провинции юга европейской части СССР. Амплитуда изменений концентраций фтора в подземных водах таких провинций может быть настолько велика, что эти воды из кондиционных временно или постоянно становятся некондиционными. Аналогичные высокоамплитудные колебания характерны для разнонаправленных изменений концентраций железа. Но следует отметить, что такие изменения часто принадлежат к разряду "мнимых". При квалифицированном отборе проб амплитуда таких изменений снижается и подземные воды из некондиционных могут превратиться в кондиционные.

Существенное значение в формировании разнонаправленных временных изменений химического состава принадлежит гидродинамическим особенностям месторождений и их стратиграфической приуроченности. Пример изучения временных изменений химического состава подземных вод месторождений в артезианских бассейнах показал, что наиболее амплитудные и короткопериодные изменения химического состава подземных вод характерны для месторождений, расположенных в верхних горизонтах стратиграфического разреза. При этом чем выше фильтрационная проницаемость пород, тем больше эти изменения. С глубиной погружения (горизонтальном или вертикальном) водоносного горизонта амплитуда временных изменений уменьшается, а период колебаний увеличивается (см. рис. 26).

На месторождениях речных долин амплитуда и периоды временных изменений зависят не только от гидродинамических и геохимических параметров водоносного горизонта и режима водоотбора, но и от гидрологического и химического режима данной речной системы. В связи с этим происходит временное ухудшение качества подземных вод в меженные периоды.

ГЛАВА 7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ "ВОДА – ПОРОДА", ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПОД ВЛИЯНИЕМ ТАКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Гидрогеохимический прогноз – это вероятностное количественное предсказание изменений химического состава подземных вод, происходящих во времени и пространстве под влиянием естественных и искусственных факторов. Прогнозирование гидрогеохимических явлений в условиях естественного и нарушенного режима формирования химического состава подземных вод – одна из первостепенных задач современной гидрогеологии, поскольку гидрогеохимические прогнозы имеют исключительно важное значение для своевременной разработки и проектирования водоохраных мероприятий, для сохранения и улучшения качества воды, для управления этим качеством; они необходимы для обеспечения оптимального функционирования эксплуатационных водозаборов и т. д. В настоящее время такие прогнозы осуществляются на основе самых различных путей и методов, начиная от относительно простых (анализ результатов смешения графическими и расчетными методами) и кончая весьма сложными и трудоемкими решениями задач массопереноса на основе методов физико-химической гидродинамики и кинетики. Пути и методы гидрогеохимического прогнозирования определяются конкретными задачами прогноза, стадией гидрогеологических работ, возможностями существующих расчетных средств и их информационной и параметрической обеспеченностью. Наиболее развитыми и отработанными

в настоящее время являются методы мелиоративных прогнозов, а также методы прогноза изменений химического состава подземных вод, формирующихся в условиях перетеканий и загрязнений, несущих неактивные в геохимическом отношении компоненты. При мелиоративных прогнозах решают задачи солепереноса и солеобмена (определение изменений солености подземных вод, засоления пород зоны аэрации, рассоления при орошениях и др.). Эти задачи решают методами корреляционного анализа, водносолевого баланса, аналитических расчетов и моделирования на ЭВМ, натурального подобия. В последние годы появились работы, в которых анализ процессов солеобмена выполняется уже с помощью кинетических параметров обмена отдельных компонентов в системе "вода – порода".

Прогноз качества подземных вод, формирующихся в условиях перетеканий и загрязнений, выполняется для отдельных водозаборов и включает определения: а) возможности захвата загрязненных и вообще некондиционных вод областью питания водозаборного сооружения; б) времени подтягивания загрязненных кондиционных вод к участку водозабора; в) изменения качества воды на водозаборном сооружении после начала подтягивания к нему загрязненных вод и их смешения с чистыми кондиционными подземными водами [8]. При этом используют различные схемы привноса – дисперсную, поршневого вытеснения, смешения и др. Пространственную и временную оценку изменения химического состава подземных вод ведут по отдельным показателям (например, хлор, нитраты, отдельные органические вещества) или по обобщающим показателям типа минерализации, солености и др. С геохимических позиций такие прогнозные модели имеют ряд недостатков. Прежде всего – это недостаточный учет взаимодействий в системах "вода – порода". Такие взаимодействия обычно учитываются только в понятиях самых простейших схематизированных физико-химических процессов (сорбция – десорбция, ионный обмен и т. д.), не соответствующих тем реальным геохимическим процессам, которые происходят при движении подземных вод. Здесь следует отметить следующее.

1. Существует гетерохронность фильтрационных и гидрогеохимических процессов. Фильтрация – достаточно быстрый конвективный процесс, между тем как геохимические взаимодействия в системе "вода – порода" обычно протекают по диффузионной кинетике (часто даже внутридиффузионной) и это определяет их относительную замедленность по сравнению с фильтрацией. Поэтому применение чисто гидродинамических методов и моделей к прогнозу и познанию временных и пространственных геохимических распределений элементов часто завершается неудачей.

2. Все перемещения водных масс (в том числе связанных с загрязнениями, перетеканиями и др.) сопровождаются не только привносом новых растворенных веществ, но и приводят к нарушению естественных физико-химических равновесий в системе "вода – порода", к созданию новых физико-химических обстановок миграции элементов. В то же время все изменения физико-химической среды подземных вод, происходящие при перемещениях водных масс, ведут к соответственным изменениям концентраций химических элементов.

3. В подземных водах резко преобладают элементы, распределение которых в подземных водах обусловлено именно такими взаимодействиями; редкое исключение составляют хлор, бром, нитраты, отдельные органические вещества. Концентрации же подавляющей части элементов определяются положениями динамического равновесия в гетерогенной системе "вода – порода" на данном участке водоносного горизонта. Для элементов с переменной валентностью такие равновесия осложняются еще и окислительно-восстановительными реакциями. Применение к этим элементам ранее перечисленных схем привноса обычно завершается недостоверным прогнозом. Такая недостоверность уже известна из практики прогнозирования изменения концентраций фтора в сложных гидрогеохимических условиях. Причина этих неудач в неадекватности прогнозных моделей тем реальным геохимическим процессам, которые происходили в конкретных системах.

Следовательно, если мы имеем дело с такими компонентами химического состава подземных вод, которые участвуют во взаимодействии в системе "вода – порода", и распределение которых находится под влиянием таких взаимодействий, то применение к ним прогнозных моделей, основанных на переносе инертных в геохимическом отношении элементов, не может решить задачи изменения качества подземных вод. В последние годы это стало настолько очевидным, что один из основоположников прогнозирования загрязнений подземных вод Ж. Фрид [41] признал, что направление прогноза без учета физико-химических процессов исчерпало себя и в настоящее время в этом отношении обозначился некоторый тупик. Вероятно, это слишком резкое высказывание, поскольку для неактивных в геохимическом отношении элементов существующие методы прогноза вполне приемлемы и по-прежнему будут действовать, но значительная доля истины в нем есть.

Поэтому перед геохимией подземных вод была поставлена задача разработать такие количественные методы прогноза, которые учитывают взаимодействие в системе "вода – порода", соответствуют их геохимической значимости и отражают их физико-химическую сущность. Эта задача может быть выполнена и выполняется на основе методов точных наук путем расчета гидрогеохимических явлений, происходящих в системе "вода – порода". Наиболее широко используются методы равновесной химической термодинамики; начинают применять аппарат физико-химической гидродинамики и кинетики. Следует подчеркнуть, что в геохимии подземных вод применение методов химической термодинамики имеет сравнительно длительную историю. С помощью так называемых "ручных" расчетов (т. е. расчетов без использования ЭВМ) уже относительно давно оцениваются вероятные изменения концентраций элементов в подземных водах различного химического состава.

1. Рассчитывают вероятные концентрации химических элементов, распределение которых в водах обусловлены образованием труднорастворимых соединений (F, Sr, Ba, Ca, Mn и др.). При этом используют принцип контроля концентраций элементов произведениями растворимости их соединений с катионами и анионами подземных вод. Примеры таких

расчетов имеются в работах [4, 14, 34, 29], а результаты их приведены в табл. 8, 9.

2. Рассчитывают концентрации элементов-комплексообразователей, подвергающихся осаждению вследствие образования гидроксидных, карбонатных и прочих соединений (Be, Fe, Al, Cu и др.). Основой таких расчетов является положение о том, что концентрации элементов в подземных водах есть результат противоборствующих процессов: а) комплексообразования, удерживающего элементы в растворе и являющегося функцией констант устойчивости комплексных соединений элементов с анионами подземных вод и концентрации этих анионов; б) гидролитического, карбонатного и прочих осадений элементов, разрушающих комплексные соединения. При этом методом подстановок решают систему простых уравнений, составленных на основе закона действующих масс и уравнений материального баланса. Такие расчеты особенно на примере бериллия приведены в работе [14], а некоторые их результаты — в табл. 8, 9.

3. Оценивают вероятные изменения концентраций элементов с переменной валентностью на основе анализа перемещения фигуративных точек на Eh—pH-диаграммах типа $Me-H_2O$, $Me-H_2O-A^-$ и др. Примеры такого рассмотрения имеются в работах Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [4], Д. Хема, А.К. Лисицина, а также в гл. 5 настоящей книги.

Все эти манипуляции следует рассматривать в качестве только оценочных расчетов, поскольку при них невозможно учесть: а) все вероятные состояния элементов в водном растворе; б) все конкурирующие за данный компонент реакции комплексообразования. Поэтому подобные расчеты в количественном отношении пригодны только для самых простых гидрогеохимических ситуаций.

Создание алгоритмов для ЭВМ позволило с позиций химической термодинамики количественно рассматривать многокомпонентные гидрогеохимические системы любого фазового и компонентного состава. При определении равновесного состава появилась возможность учитывать все вероятные формы элементов, в том числе их соединения с органическими веществами. В последние годы ЭВМ все более широко используют также для расчетов гидрогеохимических явлений на основе методов физико-химической гидродинамики и кинетики. Это способствовало переводу геохимического прогнозирования в гидрогеологии на новый качественный уровень, поскольку появилась возможность решать круг задач, ранее недоступных для традиционных (домашинных) гидрогеохимических расчетов.

Приведем некоторые важные методологические принципы гидрогеологического прогнозирования, сформулированные С.И. Смирновым [26].

1. По степени неопределенности различают детерминированные, стохастически неопределенные и полностью неопределенные ситуации. В первом случае неопределенность равна нулю, а прогноз может быть точечным (однозначным), точным и разрешимым для любого времени упреждения. Строго детерминированные ситуации возможны при выполнении следующих условий: а) прогнозируемый процесс происходит без участия чело-

века, так как последний всегда привносит в системы некоторую неопределенность; б) законы, управляющие процессом, должны быть известны и количественно определены; в) физической неопределенностью системы можно пренебречь из-за малости ее влияния на процесс; г) информация о начальном состоянии системы достаточна для прогноза; д) имеется формализованная прогнозная модель. В природе строго детерминированные ситуации не имеют места, а поведение реальных физических систем, включая системы гидрогеологические, носит в той или иной степени вероятностный характер. Последний сказывается даже в наиболее благоприятных с точки зрения получения достоверного и точного прогноза гидрогеологических системах. В системах со стохастической неопределенностью в той или иной степени проявляется основная закономерность, но она осложнена случайными возмущениями. Прогноз в этом случае может быть только интервальным, достоверность его зависит от степени снятия неопределенности. При полной неопределенности господствует случай, закономерности не проявляются. Само понятие "вероятность" становится бессодержательным, а прогноз — неосуществимым.

2. При любом прогнозировании могут быть использованы следующие методы:

- эвристические, основанные на интуитивных, опирающихся на предшествующий опыт соображениях (преимущественно качественных);
- методы экстраполяции и интерпретации;
- методы моделирования, основанные на построении и изучении вспомогательных, созданных нами искусственных систем, называемых моделями (модели могут быть математическими, физическими, химическими и т. д.).

В настоящей главе рассмотрены пути и результаты прогноза изменений химического состава подземных вод на основе моделирования взаимодействий в системе "вода — порода". Прогнозирование на основе такого моделирования имеет несколько этапов: постановка задачи, гидрогеологический и физико-химический анализы объекта прогнозирования, построение физико-химической и математической моделей, апробирование модели и оценка соответствия расчетных данных с реальными распределениями компонентов в пределах эталонных типовых участков, совершенствование и доводка модели, выдача прогноза. Совершенно очевидно, что моделирование как средство прогноза высшего порядка органично использует приемы и других названных методов (эвристических и др.). Мы ограничим свое изложение преимущественно геохимической частью такого моделирования и прогнозирования, опуская по возможности их гидродинамическую часть. Объединение этих двух основных частей решения прогнозных задач в единое целое — задача будущего.

ПОНЯТИЕ О МОДЕЛИРОВАНИИ, ИСХОДНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ "ВОДА – ПОРОДА"

Моделирование — это метод изучения объекта или процессов, в ходе которого исследуется не сам объект, а некоторая вспомогательная созданная нами система, называемая моделью. В своей сущности моделирование — это воспроизведение на моделях различных природных процессов и явлений [3]. В настоящей главе рассмотрено расчетное моделирование гидрогеохимических процессов и явлений, включающее две основные задачи:

1) теоретическое познание и научное обоснование предполагаемых гидрогеохимических явлений и процессов формирования химического состава подземных вод, основанное на следующих принципах: если закладываем определенные процессы в модели и на основании моделирования получаем определенную степень сходимости с реальными распределениями компонентов, то это дает повод считать, что именно процессы такого рода действуют в реальности;

2) вероятностное прогнозирование изменений химического состава подземных вод под влиянием различных возмущений, в том числе и антропогенных.

Исходя из общей теории моделирования и управления, сформулируем общие требования к нашим моделям:

— модель должна соответствовать современному научному уровню знаний о процессах, происходящих в гидрогеохимических системах (в частности, в системе "вода – порода");

— модель должна находиться в определенном соответствии с самим познаваемым объектом, обладать свойством адекватности;

— в ходе познания и прогноза модель должна быть способна замечать в определенных отношениях сам объект, и ее реакции на внешние возмущения должны быть подобны реальным природным реакциям, т. е. модель должна обладать свойством адаптивности (адаптивность модели может регулироваться нами путем введения новых веществ и процессов).

Длительное время такие требования к моделям в геохимии подземных вод не могли быть выполненными, поскольку уровень познания процессов в системе "вода – порода" далеко не соответствовал физико-химической сущности реальных процессов в этих системах.

Прогресс в этом отношении был достигнут только в конце 70-х годов, после того как были изучены химические состояния элементов в подземных водах и созданы алгоритмы для ЭВМ, обеспечивающие возможность расчета результатов взаимодействий в системе "вода – порода" при самых разнообразных параметрах.

Сформулируем те исходные предпосылки, которые составляют феноменологическую и методологическую основы моделирования процессов взаимодействий в системе "вода – порода".

1. В гидрогеологии мы имеем дело с градиентными полями. Это означает, что гидрогеохимические процессы в своем макровыражении явля-

ются неравновесными и необратимыми, так как протекают в открытых системах, обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой. Поэтому при моделировании и прогнозе гидрогеохимических явлений должны использоваться методы физико-химической гидродинамики и кинетики. Тем не менее в настоящее время более интенсивно развивается так называемое физико-химическое моделирование, основанное на принципах химической термодинамики, методологической основой которого является положение о существовании в гидрогеохимических системах "вода – порода" частичных или локальных равновесий. По отношению к нашей задаче понятие частичного равновесия означает, что в неравновесной в целом гидрогеохимической системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться химическое равновесие для отдельной (или отдельных) химической реакции, т. е. данная реакция релаксирует к химически равновесному состоянию быстрее изменения внешних переменных параметров и других реакций. Локальное равновесие в системе устанавливается тогда, когда фазы, находящиеся в контакте, обратимо взаимодействуют друг с другом. Локальное равновесие может установиться по границам зерен или проявиться в зональном распределении продуктов взаимодействий раствора с породой [36]. На основе принципа локальных равновесий неравновесную в целом гидрогеохимическую систему можно разделить на ряд пространственных участков, для которых в данный момент времени выполняются условия химического равновесия.

Вероятность существования частичных и локальных равновесий неодинакова в гомогенных и гетерогенных гидрогеохимических системах. Скорости реакций в первых системах настолько велики, что системы релаксируют к химически равновесным состояниям при изменении внешних условий достаточно быстро. Так, карбонатные системы релаксируют к равновесным состояниям практически мгновенно. Более медленными являются процессы в окислительно-восстановительных системах, но и для них скорости релаксации относительно велики.

Наиболее сложными являются гетерогенные системы с межфазовыми взаимодействиями. Но и в их пределах существуют частичные и локальные равновесия. Они возникают при уменьшении скоростей фильтрации и при длительном времени межфазовых взаимодействий при неизменных внешних условиях. При этом надо подчеркнуть, что даже в корях выветривания могут выполняться приближения к частичным равновесиям. Например, при растворении силикатов и алюмосиликатов сохраняется неравновесность системы "первичный силикат – подземная вода", но возникают равновесные состояния этих же подземных вод с вторичными гипергенными новообразованиями, развивающимися по первичным силикатам. При инконгруэнтном растворении система "вода – порода", постоянно сохраняя неравновесность по отношению к первичным силикатам, обычно проходит через последовательный ряд равновесий с вторичными новообразованиями. Из раствора, неравновесного по отношению к исходным первичным минералам, образуются те минералы, с которыми согласно принципу частичного равновесия в определенный момент времени равновесен

раствор данного химического состава. Это означает, что в результате реакции твердой фазы с раствором возникает вторичный продукт, равновесный с раствором, но неравновесный по отношению к исходной твердой фазе. Несмотря на установившееся равновесие между вторичными продуктами и раствором, первичная твердая фаза реагирует с жидкой фазой и процесс растворения продолжается. Изменение химического состава раствора будет длиться до тех пор, пока вся система "исходные минералы – раствор" не придет в устойчивое термодинамическое равновесие [13, 38].

2. Природные гидрогеохимические системы являются многокомпонентными системами, включающими разные фазы переменного состава, поэтому в настоящее время пока невозможно построить модель, полностью адекватную всей совокупности процессов, происходящих в этих системах и удовлетворяющую запросам всех отдельных гидрогеохимических систем. Поэтому на данном этапе развития гидрогеохимического моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" наиболее плодотворный путь – поиск таких моделей отдельных частных гидрогеохимических систем, результаты расчета которых соответствовали бы реальным распределениям компонентов в природных условиях. При таком соответствии найденная модель может быть использована для познания и моделирования явлений в данных гидрогеохимических системах, а также для прогнозирования этих явлений. Таким образом, в настоящее время наиболее перспективный путь моделирования сложных гидрогеохимических систем – это последовательный анализ более простых систем.

3. Моделирование гидрогеохимических явлений и процессов, как и всякий другой вид моделирования, должно включать решение прямых и обратных задач. Сущность решения обратной задачи – это установление условий и параметров формирования химического состава подземных вод по его конечному (реальному или заданному) состоянию. Эта важная возможность моделирования позволяет решать задачи управления качеством подземных вод. Их сущность заключается в решении вопроса: как надо изменить химический состав подземных вод и условия его формирования, чтобы концентрация нормируемого элемента не превышала ПДК.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ "ВОДА – ПОРОДА" И ПРОГНОЗЫ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕТОДАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Теоретические принципы. Приложение физико-химического моделирования на ЭВМ к изучению системы "вода – порода" стало возможным после основополагающих геохимических работ И.К. Карпова, Г. Хелгсона, Б. Фрица, Б.Н. Рыженко, Ю.В. Шварова. Ими была создана научная концептуальная основа такого моделирования, разработаны физико-химические модели взаимодействий в системе "вода – порода", соответствующие современному уровню химических знаний.

Такое моделирование базируется на постулатах химической термодинамики. В соответствии с этими постулатами при постоянных температуре и давлении самопроизвольные процессы протекают в сторону образования таких веществ и в таких количествах, чтобы свободная энергия Гиббса G системы уменьшалась, достигая минимума при состоянии равновесия. В соответствии с этим в основе физико-химического моделирования взаимодействий в системах "вода – порода" лежит положение о существовании в таких системах частичных равновесий или приближений к таким равновесиям. Принцип частичных равновесий, давно известный из химико-термодинамических работ Б.Ф. Доджа, И. Пригожина, Р. Дефей, Р. Хаазе, в настоящее время широко используется в гидрогеохимических исследованиях, поскольку существование их в природных системах вполне вероятно.

Теоретической основой физико-химического моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" является современное представление о физико-химических состояниях (формах переноса, миграции) химических элементов в подземных водах и формах их участия в гидрогеохимических процессах. Это означает, что при моделировании таких взаимодействий учитывается, что в сложной многокомпонентной системе, которой являются подземные воды, химические элементы находятся преимущественно не в виде простых катионов и анионов, а в виде сложных ассоциированных комплексных соединений, имеющих различные сложность и устойчивость (см. гл. 1). В соответствии с моделью Б.Н. Рыженко [24, 25] изменение растворимости твердого вещества в растворе другого вещества рассматривается как обусловленное не только действиями ионной силы и одноименного иона, но и комплексобразованием частиц растворяющегося и растворенных веществ. Эта модель в настоящее время достаточно хорошо обоснована теоретическими и экспериментальными исследованиями. В результате таких исследований было доказано, что растворимость твердой фазы возрастает пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе. Чем более устойчивым является комплексное соединение компонента в растворе, тем более интенсивно переходит компонент из твердой фазы в раствор.

Исходя из всеобщего характера ассоциации растворенных в воде частиц и основанной на этом модели процесса растворения, величину концентрации любого химического компонента в природном растворе можно рассматривать и вычислять как обусловленную равновесиями между твердой фазой и соответствующими комплексными формами элемента в водной фазе. Так, при растворении твердой фазы, например CaCO_3 , в чистой воде выражение для концентрации кальция будет иметь вид:

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} + \dots \quad (2)$$

При растворении твердой фазы CaCO_3 в растворе другого вещества, например NaCl , необходимо принять во внимание ассоциацию частиц растворяющегося вещества (Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) с частицами растворенного

вещества (Na^+ и Cl^-):

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaCl}^+} + \dots \quad (3)$$

В общем виде выражение для концентрации кальция над осадком CaCO_3 в растворе NaCl , по Б.Н. Рыженко, будет иметь вид:

$$m_{\text{S}(\text{Ca})} = (1 + K_{\text{CaHCO}_3^+}^0 m_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}} \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \dots K_{\text{CaCl}^+}^0 m_{\text{Cl}^-} \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{CaCl}^+}} + \dots) \frac{L_{\text{CaCO}_3(\text{ТВ})}^0}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}, \quad (4)$$

где:

$$K_{\text{CaHCO}_3^+}^0 = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{m_{\text{CaHCO}_3^+}}{m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

— термодинамическая константа устойчивости комплексной частицы CaHCO_3^+ и других в растворе при бесконечном разведении (стандартное состояние); γ_i — коэффициент активности i -й частицы:

$$L_{\text{CaCO}_3(\text{ТВ})}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Возрастание концентрации кальция в растворе NaCl по сравнению с чистой водой обусловлено величинами констант устойчивости и концентрациями комплексующихся частиц. Уменьшение коэффициентов активности при возрастании ионной силы раствора приводит к увеличению $m_{\text{S}(\text{Ca})}$ за счет возрастания $1/\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$. Увеличение концентрации одноименного иона (в рассматриваемом случае $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ при введении, например, Na_2CO_3) уменьшает концентрацию кальция $m_{\text{S}(\text{Ca})}$ в растворе над осадком CaCO_3 .

При некотором парциальном давлении CO_2 концентрации H_2CO_3^0 -частиц в растворе определяются равновесием

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3^0} = B_{p\text{CO}_2}^0 \gamma_{\text{CO}_2} / \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}, \quad (5)$$

где B^0 — константа Генри для CO_2 ; p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 над раствором; γ_{CO_2} — коэффициент активности CO_2 в газовой фазе; $\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ — коэффициент активности H_2CO_3^0 в водном растворе. Равновесие (5) определяет концентрацию H_2CO_3^0 в растворе и, следовательно, влияет на pH раствора. Увеличение парциального давления CO_2 над раствором, приводящее к его подкислению, повышает концентрацию $m_{\text{S}(\text{Ca})}$ в растворе над осадком CaCO_3 .

Аналогично, по Б.Н. Рыженко [25], соотношение между окисленными и восстановленными формами для электролитов переменной валентности в растворе определяется значением Eh, если оно задается извне (например, парциальным давлением H_2 , H_2S и т. д.), и равновесиями комплексообразования частиц элементов с переменной валентностью в растворе

$$\text{Eh} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} - E_{0\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (6)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея. Уравнения (4)–(6) позволяют понять, как состав и концентрация раствора влияют на растворимость твердого вещества в нем. При этом уравнение типа (4) пригодно для вычисления концентрации любого элемента над осадками твердых фаз. Согласно законам термодинамики на основе термодинамических свойств индивидуальных веществ возможно теоретически корректное определение равновесного состава любой компонентности и фазового состояния. При этом особо важное значение имеет правильность выбора (установления) существующих и вероятных фаз, а также вероятных форм элементов в водной фазе.

В принципе совокупность этих вероятных комплексных соединений должна следовать из анализа реальной гидрогеохимической ситуации. На самом деле при практической реализации этот вопрос всегда оказывается более сложным, поскольку при его решении сказываются субъективный опыт исследователя, уровень его знаний в отношении данных гидрогеохимических систем, а также объективное наличие (или отсутствие) информации о соответствующих согласованных термодинамических константах вероятных соединений. Поэтому, например, даже зная, что существует высокая вероятность образования комплексных соединений какого-либо элемента с определенными органическими веществами, не всегда можно их учесть из-за частого отсутствия термодинамических констант таких соединений. Это соответственно ведет к некоторой пока неадекватности используемой модели природной реальности и к соответствующей погрешности в результате расчетов. Высокая достоверность расчетов в данном случае может быть достигнута только на основе включения в модель всех вероятных фаз, всех компонентов, потенциально возможных в фазах данной гидрогеохимической системы, и использования точных согласованных термодинамических констант этих компонентов в твердой и жидкой фазах. Это далеко не всегда возможно, поэтому на основании опыта исследователя определяется ограниченный, но эффективный в геохимическом отношении набор вероятных компонентов и их вероятных форм в моделируемой системе. Состав и совокупность этих комплексных соединений определяют исходя из конкретной гидрогеохимической ситуации. Поэтому эффект физико-химического моделирования в настоящее время в значительной степени зависит от умения исследователя понять эту гидрогеохимическую ситуацию и оценить ее с позиций вероятных современных модельных представлений о формировании химического состава.

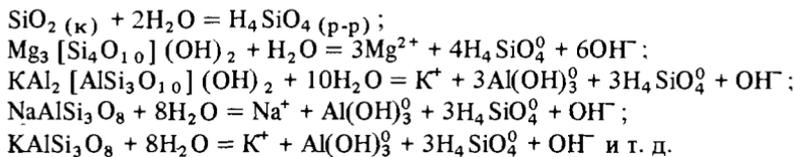
Пути подхода к расчетам взаимодействий растворов с многокомпонентными породами. Если мы имеем взаимодействия раствора определенного химического состава с каким-либо простым соединением (например, CaCO_3 , CaF_2 и т. д.), то общая схема расчета относительно проста. Пример моделирования изменения концентраций компонентов в таких системах приведен в работе [7], а некоторые результаты — в табл. 21. Более сложными являются расчеты взаимодействий растворов с породами. В этом случае используют положения, приведенные в работах [17, 25].

Таблица 21

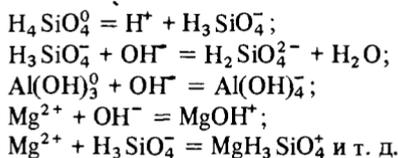
Равновесные концентрации компонентов m , моль/1000 г H_2O
 в системе "CaF₂ – раствор NaHCO₃" (программа "Гиббс")

Компоненты	Молярность раствора							
	0,001	0,01	0,03	0,07	0,1	0,13	0,17	0,2
pH	8,24	8,14	8,07	8,05	8,04	8,04	8,03	8,02
OH ⁻	1,827-06	1,565-06	1,393-06	1,425-06	1,437-06	1,442-06	1,443-06	1,440-06
Ca ²⁺	1,357-04	1,138-04	5,887-05	3,407-05	2,758-06	2,382-05	2,067-05	1,905-05
CaHCO ₃ ⁺	1,415-06	9,366-06	1,180-05	1,208-05	1,362-05	1,417-05	1,484-05	1,529-05
CaCO ₃ ⁰	1,107-06	5,552-06	5,556-06	5,563-06	5,569-06	5,574-06	5,582-06	5,587-06
CaF ⁺	3,169-07	2,767-07	1,921-07	1,421-07	1,266-07	1,168-07	1,081-07	1,034-07
F ⁻	2,766-04	3,586-04	5,798-04	8,830-04	1,050-03	1,190-03	1,348-03	1,451-03
HF ⁰	2,284-09	3,457-09	6,276-09	9,345-09	1,102-08	1,244-08	1,409-08	1,519-08
NaF ⁰	1,505-07	1,705-06	7,229-06	2,212-05	3,483-05	4,825-05	6,681-05	8,106-05
Na ⁺	9,984-04	9,874-03	2,904-02	6,567-02	9,197-02	0,117+00	0,150+00	0,174+00
NaHCO ₃ ⁰	1,411-06	1,213-04	9,329-04	4,245-03	7,875-03	1,230-02	1,927-02	2,518-02
NaCO ₃ ⁻	2,694-08	1,983-06	1,358-05	6,322-05	1,183-04	1,854-04	2,904-04	3,790-04
CO ₃ ²⁻	8,946-06	8,297-05	2,326-04	5,704-04	8,242-04	1,073-03	1,394-03	1,626-03
HCO ₃ ⁻	9,746-04	9,584-03	2,811-02	6,366-02	8,922-02	0,114+00	0,146+00	0,169+00
H ₂ CO ₃ ⁰	1,242-05	1,426-04	4,699-04	1,040-03	1,445-03	1,841-03	2,357-03	2,738-03
ΣF	2,8-04	3,6-04	5,8-04	9,0-04	1,09-03	1,25-03	1,35-03	1,53-03

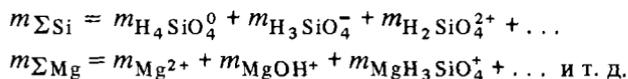
При взаимодействии гранитной породы с чистой водой устанавливаются равновесия между устойчивыми при данных параметрах твердыми фазами и раствором:



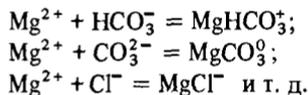
Одновременно в растворе происходят реакции диссоциации – ассоциации между растворенными частицами типа:



Валовая концентрация каждого элемента в растворе над осадком образуется как сумма концентраций его различных форм



Введение в систему новых количеств компонентов или новых компонентов приводит к взаимодействию между ними и первоначальным раствором, сформировавшимся над осадком твердых фаз. Так, введение в систему углекислоты приводит, с одной стороны, к понижению щелочности раствора над осадком и, следовательно, к понижению концентраций тех форм химических элементов, которые характерны для щелочной среды ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, MgOH^+ и т. д.), а с другой, – происходит ассоциация (комплексобразование) между существующими в растворе частицами и частицами вводимых летучих компонентов и, таким образом, повышение концентрации компонентов, образующих твердые фазы:



Принципы равновесной термодинамики приложимы не только к изолированным и закрытым системам, но и к познанию явлений в открытых системах. Открытыми называют системы, обменивающиеся веществом и энергией с окружающей средой. Расчеты таких систем ведутся по обычной равновесной схеме. Рассмотрим один из примеров такого расчета. Если у нас имеется постоянный стационарный источник CO_2 (например, открытая к атмосфере система подземных вод, взаимодействующих с алюмосиликатными породами), то он будет постоянно возобновлять массу углекислоты, уходящую на образование HCO_3^- ($\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$). Поступающая в систему углекислота будет приходить в равновесие со

Таблица 22

Равновесные концентрации компонентов в растворе, взаимодействующем с породой состава "гранит", мг/л (метод минимизации, программа "Гнбс")

г породы кг H ₂ O	Na	K	Mg	Ca	Al
0,001	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
0,01	0,2	0,3	0,1	0,2	$4,9 \cdot 10^{-5}$
0,1	2,2	1,8	1,3	2,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$
0,4	9,0	0,8	0,5	8,0	$2,3 \cdot 10^{-4}$
1,0	22,3	0,9	0,2	5,6	$2,7 \cdot 10^{-4}$
4,0	89,7	2,1	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,4	$4,6 \cdot 10^{-4}$
10	223,1	1,0	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,6	$1,0 \cdot 10^{-3}$
20	437,0	0,6	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$
40	897,0	0,5	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,1	$3,0 \cdot 10^{-3}$
100	1541,0	0,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Продолжение табл. 22

г породы кг H ₂ O	Si	HCO ₃	pH	Твердые фазы
0,001	0,3	1,0	5,90	Al-гидроксид
0,01	3,1	3,0	6,83	-
0,1	5,9	23,0	7,78	Кварц + каолинит К К-слюда
0,4	5,9	51,0	8,14	Кварц + К-слюда + каолинит + + Са-цеолит + Fe-гидроксид (Fe = $2 \cdot 10^{-4}$)
1,0	6,2	78,0	8,30	Кварц + К-слюда + Mg-силикат + + Fe-гидроксид + Са-цеолит
4,0	6,4	234,0	8,66	Кварц + К-слюда + Mg-силикат + + Fe-гидроксид + Са-цеолит + CaCO ₃
10	7,3	540,0	9,10	То же
20	8,4	1020,0	9,33	"
40	10,1	1920,0	9,54	"
100	12,0	3120,0	9,68	Кварц + К-слюда + Mg-силикат + + Fe-гидроксид + Na-слюда + CaCO ₃

Примечание. При $T = 25^\circ \text{C}$ и $p_{\text{CO}_2} = 39,8 \text{ Па}$.

всеми соответствующими компонентами на всех стадиях взаимодействий в данной гидрогеохимической системе. Таким образом, в данной открытой системе выполняют обычный расчет равновесий при постоянном источнике вещества извне. Результаты моделирования взаимодействий "вода – порода" в такой открытой системе приведены в табл. 22. В этом случае увеличение значений Т:Ж имитирует постепенное увеличение степени взаимодействий в системе "вода ∇ порода", происходящее при погружении подземных вод в гидрогеологической структуре. Поскольку алюмосиликатная порода содержит катионы сильных оснований и слабых кислот, то при взаимодействии с H₂O реакция результирующего раствора должна иметь щелочный характер. Если же происходит взаимодействие

водного раствора CO_2 с алюмосиликатной породой, то при малых значениях Т:Ж раствор имеет $\text{pH} < \text{pH}_{\text{нейтр}}$. Затем происходит полная нейтрализация, и при высоких величинах Т:Ж pH раствора становится больше $\text{pH}_{\text{нейтр}}$. Причина заключается в том, что раствор при постоянном p_{CO_2} имеет постоянную концентрацию H_2CO_3 . При переходе катионов породы в раствор H_2CO_3 диссоциирует на HCO_3^- , CO_3^{2-} и H^+ и нейтрализуется, но газовая фаза возобновляет "истраченные" H_2CO_3 -частицы. Это объясняет рост суммы карбонатных частиц в растворе при увеличении значений Т:Ж. Такой процесс невозможен в закрытой системе, когда сумма углекислых (карбонатных) форм равна const, т. е. когда система закрыта относительно углекислоты.

Аналогично существуют пути использования принципов частичного равновесия для моделирования необратимой эволюции гидрогеохимических систем. Это достаточно острая проблема, так как многие природные системы "вода – порода" находятся на различных динамических стадиях своей необратимой эволюции к химически равновесным состояниям. Наиболее "законным" методом физико-химического описания и моделирования необратимой и неравновесной эволюции гидрогеохимических систем является использование уравнений баланса вещества и кинетики протекающих в этих системах реакций. Но мы пока располагаем весьма ограниченным числом кинетических констант различных природных процессов и практически не может решать многие прикладные задачи гидрогеохимии на основе кинетических методов. Между тем существуют некоторые пути приложения методов химической термодинамики к познанию необратимых геохимических процессов.

Результаты проведенных исследований были реализованы в соответствующих алгоритмах и программах для ЭВМ. В этом отношении следует отметить работы Г. Хелгесона и И.К. Карпова. Г. Хелгесон впервые показал, что, опираясь на принцип частичного равновесия, можно численно изучать на ЭВМ физико-химические модели необратимой эволюции геохимических систем, не выходя за пределы действий обычной равновесной термодинамики. При этом были использованы переменные, характеризующие степень протекания реакции "водный раствор – горная порода" [13]. Другой, более доступный путь был реализован И.К. Карповым [13]. Используя принцип частичного равновесия, он расчленил процесс взаимодействий в системе "вода – порода" на последовательные элементарные этапы. При этом на каждом таком элементарном этапе решается одна задача химического равновесия путем численной минимизации свободной энергии системы, характеризующей весь процесс в целом. Этот путь является вполне реальным и обоснованным, так как в своей необратимой эволюции системы "вода – порода" проходят через последовательность частичных равновесий, на каждом из которых раствор является равновесным с вторичным продуктом при неравновесности с первичным.

Методы реализации задач физико-химического моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" и его программное обеспечение. В настоящее время уже существует большое число алгоритмов и программ расчета химических равновесий, реализующих один из двух путей

физико-химического моделирования взаимодействий в системе "вода – порода". Первый путь – это расчет на основе метода минимизации свободной энергии; второй – на основе использования констант равновесий химических реакций.

Метод минимизации основан на нахождении такого количественного равновесного состава гидрогеохимической системы, который отвечает минимуму ее свободной энергии Гиббса. В СССР реализация метода минимизации в приложении к многокомпонентным системам с большим числом фаз была осуществлена И.К. Карповым и Ю.В. Шваровым. Этот метод имеет следующие положительные качества.

1. Алгоритмы поиска минимума свободной энергии обладают тем преимуществом, что не требуют выбора независимых уравнений реакций и констант равновесия реакций, поскольку значения свободной энергии G зависят только от концентраций компонентов в фазах и масс фаз в системе. Единственной термодинамической величиной, необходимой для расчетов, является стандартная свободная энергия компонентов раствора и твердых фаз, существование которых в данной системе потенциально возможно и список которых задается заранее на основании сведений о валовом составе системы.

2. Одновременно с химическим составом растворов, образующихся при взаимодействии с какими-либо породами, метод минимизации позволяет устанавливать состав вторичных новообразований, формирующихся по этим породам. Таким образом, этот метод может применяться в случаях, когда заранее неизвестны фазы, образующиеся при взаимодействиях, и их состав. Метод минимизации позволяет определять и рассчитывать их, а в идеале устанавливать мольные количества веществ в твердой фазе в зависимости от "степени протекания реакции" или, иными словами, от того количества исходной твердой фазы, которое прореагировало с данной порцией раствора. Алгоритмы расчета равновесий в системах с "неопределенным" фазовым составом (т. е. в системах, в которых список минералов, потенциально способных присутствовать в равновесной системе, значительно больше числа, определяемого правилом фаз) были созданы как за рубежом, так и в СССР (И.К. Карпов, Ю.В. Шваров). Область их применения может быть расширена и распространена на системы, включающие несколько растворов (водный, газовая смесь и т. д.).

На основе метода минимизации с использованием ЭВМ моделируются и прогнозируются результирующий химический состав раствора, а также количественный состав равновесной ассоциации твердых фаз при заданных или складывающихся значениях E_h и парциальных давлениях летучих компонентов. В соответствии с программой из большого числа возможных и заданных фаз ЭВМ выбирает устойчивую ассоциацию, равновесную с раствором, определяет состав раствора и число твердых фаз в системе заданного поэлементного состава. Все эти возможности применимы не только к закрытым системам, но и к открытым с вполне подвижными компонентами. В связи с этим имеется важная для расчета гидрогеохимических систем возможность задания (или получения при решении обратных задач) парциальных давлений CO_2 , H_2S в системах. Отсюда

следует, что при расчетах можно регулировать карбонатные, сульфидные и прочие важные для данных подземных вод равновесия. При расчетах используются обширную и табулированную в настоящее время информацию о свободных энергиях компонентов водной, твердой и газовой фаз. Существует достаточно большое число справочных работ, в которых эта информация собрана. Для наших целей наиболее информативными являются справочники [20, 43].

И.К. Карповым и Ю.В. Шваровым созданы эффективные алгоритмы и программы расчета взаимодействий в системах "вода – порода". И.К. Карповым с сотрудниками создан программный комплекс "Селектор БЭСМ-6" (на языке Алгол БЭСМ-6). Он ориентирован на решение широкого круга задач физико-химического моделирования природных процессов на ЭВМ. Его возможности и преимущества приведены в работе [13]. Ю.В. Шваровым создана эффективная многоцелевая программа "Гиббс", широко использованная нами при решении различных теоретических и прогнозных задач геохимии подземных вод [7, 17, 30]. Метод расчетов взаимодействий в системе "вода – порода" на основе использования констант равновесий химических реакций в настоящее время используют в гораздо меньшей степени. Этот метод основан на решении уравнений закона действующих масс и материального баланса. Насколько нам известно, первые работы в этом отношении выполнены Г. Хелгесоном, и в настоящее время имеется несколько алгоритмов и программ, реализующих этот путь. В СССР наиболее плодотворные разработки в этом направлении для решения гидрогеохимических задач выполнены Г.А. Соломиным. Считается, что путь моделирования гидрогеохимических явлений на основе использования констант равновесий реакций по сравнению с методом минимизации является менее перспективным, поскольку: а) для его реализации необходимы составление стехиометрических уравнений независимых реакций и поиск констант равновесий этих реакций; б) он может быть использован только в тех случаях, когда нам заранее известны твердые фазы, равновесные с раствором, или мы задаем эти фазы. Конечно, метод минимизации является более универсальным, но эта универсальность не всегда требуется, есть частные задачи, которые легко и корректно могут быть решены на основе использования констант равновесий реакций. Наш опыт использования этого пути расчета гомогенных и гетерогенных гидрохимических систем показал его значительную эффективность для решения разнообразных задач прикладной и теоретической геохимии подземных вод. Так, программа Г.А. Соломина MIF-I позволяет: а) устанавливать формы элементов в подземных водах; б) рассчитывать степень насыщенности подземных вод по отношению к различным твердым фазам (реально существующим или задаваемым нами); в) определять максимально возможные концентрации компонентов в подземных водах, взаимодействующих с различными твердыми фазами. Это именно тот круг вопросов, которые наиболее часто приходится решать при оценке и прогнозе качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения.

Метод расчета и моделирования взаимодействий в системе "вода — порода" на основе констант устойчивости мало известен. Поэтому здесь мы приводим основные характеристики программы Г.А. Соломина.

Программа MIF-I*, написанная на языке Фортран IV для ЭВМ ЕС 1022, предназначена для расчета форм элементов в водах, а также для оценки состояния равновесий между водой и различными соединениями в составе твердой фазы. Эта программа учитывает возможность образования комплексных соединений типа ML_1 и ML_2 16 катионов (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , UO_2^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) с 16 анионами (OH^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , CO_3^{3-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $H_2AsO_4^-$, HSO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , F^- , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- (или HS^-), $ФК^{2-}$). Предполагается, что одновалентные катионы H^+ , K^+ , Na^+ могут входить только в состав комплексов типа ML . Для Al^{3+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} учитываются не только комплексы типа ML_1 и ML_2 , но и ML_3 ($UO_2(SO_4)_3^{4-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $Al(OH)_3^0$, $Fe(OH)_3^0$), двухъядерные типа M_2L_2 ($Al_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$) и смешанные ($FeOHФК^0$, $Fe(OH)_2ФК^-$) комплексы. Таким образом, вместе со свободными ионами программа предусматривает существование в растворе 506 видов частиц. При необходимости состав катионов и анионов может быть изменен.

В основе вычислений форм элементов лежит нахождение концентраций свободных (незакомплексованных) ионов по их суммарным (аналитическим) содержаниям. Аналитическое содержание каждого иона складывается из концентраций свободного иона и всех его комплексов:

$$\Sigma M_i = [M_i] + \sum_{l=1}^{16} [M_i L_l] + \sum_{l=1}^{16} [M_i(L_l)_2];$$

$$\Sigma L_j = [L_j] + \sum_{i=1}^{16} [M_i L_j] + 2 \sum_{i=1}^{16} [M_i(L_j)_2] \quad (7)$$

ИЛИ

$$\Sigma M_i = [M_i] \left[1 + \sum_{l=1}^{16} K_{ij} [L_j] (\nu_{M_i} \cdot y_{L_j} / y_{M_i L_j}) + \sum_{l=1}^{16} K_{ij2} [L_j]^2 (\nu_{M_i} \cdot y_{L_j} / y_{M_i(L_j)_2}) \right]; \quad (8)$$

$$\Sigma L_j = [L_j] \left[1 + \sum_{i=1}^{16} K_{ij} [M_i] (\nu_{M_i} \cdot y_{L_j} / y_{M_i L_j}) + [L_j]^2 \left[2 \sum_{i=1}^{16} K_{ij} [M_i] \cdot (\nu_{M_i} \cdot y_{L_j} / y_{M_i(L_j)_2}) \right] \right]; \quad (9)$$

где ΣM_i и ΣL_j — аналитические концентрации катиона и аниона; $[M_i]$ и $[L_j]$ — концентрации свободных ионов (выраженные в молях на литр); K_{ij} и K_{ij2} — константы устойчивости комплексов, т. е. константы равновесий реакций $M_i + L_j = M_i L_j$ и $M_i + 2L_j = M_i(L_j)_2$; y — коэффициент активности соответствующих ионов и комплексов по молярной шкале.

Уравнения (8) и (9) решаются относительно $[M_i]$ и $[L_j]$. Поскольку

* Описание сущности программы MIF-I дано Г.А. Соломиным.

для вычисления $[M_i]$ необходимо знать $[L_j]$ и наоборот, расчет ведется методом последовательных приближений (итераций). С каждым шагом итерации происходит все большее приближение к истинным соотношениям между концентрациями свободных ионов и комплексных соединений. В качестве первого приближения используется условие $[M_i] = \Sigma M_i/2$ и $[L_j] = \Sigma L_j/2$. Этот цикл заканчивается тогда, когда на двух последовательных ступенях изменение какой-либо переменной (ионной силы или концентрации) становится меньше заданного предела. В данной программе в качестве такого предела взят 1 % от Fe^{3+} .

Коэффициенты активности ионов и заряженных комплексов вычисляются по уравнениям Дэвиса

$$\lg y_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right),$$

где z_i – заряд частицы; μ – ионная сила раствора, равная $\frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2$ (c – концентрация заряженных частиц); A – константа, имеющая для 25 °C значение 0,5108. Величина μ отличается от обычной вычисляемой формальной ионной силы I , в которую входят аналитические концентрации. Это различие тем выше, чем выше минерализация воды. Коэффициенты активности незаряженных комплексов принимаются равными единице. Этот способ расчета коэффициентов активности дает достаточно надежные результаты в маломинерализованных водах с ионными силами, не превышающими 0,1, максимум 0,2, что соответствует минерализации 10–12 г/л.

В связи с тем что способность к образованию комплексов у анионов типа L и HL сильно различается, такие формы, как HSO_4^- и SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , принимаются за различные адденды. При этом учитывается, что аналитически они определяются как суммарные содержания всех сульфатов, карбонатов, фосфатов, арсенатов, т. е. для этих анионов решаются более сложные уравнения. Аналогично Fe^{2+} и Fe^{3+} , отличающиеся по своим геохимическим свойствам, в программе принимаются за различные катионы. При расчете форм фульвокислоты ($ФК^{2-}$) учитывается зависимость ее молекулярной массы от рН. В водах, содержащих сероводород, принимается во внимание, что комплексы халькофильных элементов образуются только с ионами HS^- .

Особенностью расчета форм тех веществ, которые присутствуют в водах в виде микрокомпонентов с небольшими концентрациями, является то, что относительные содержания их основных форм (свободных ионов и комплексов с главнейшими макрокомпонентами воды) не зависят от суммарных содержаний этих веществ. Поэтому программой предусмотрен расчет форм и таких элементов, которые аналитически не определялись. ЭВМ автоматически присваивает их концентрациям определенные невысокие значения.

После получения концентраций свободных ионов вычисляются окончательные значимые концентрации всех комплексов, оценивается степень насыщенности воды по отношению к различным соединениям твердой фазы, а также решается ряд конкретных задач, интересующих исследо-

вателя в данный момент. В частности, оцениваются максимально возможные концентрации элементов, а в водах, содержащих Fe^{2+} или H_2S , вычисляются величины Eh, рассчитывается агрессивная уголекислота и т. д.

Для подземных вод большое значение имеет состояние карбонатного и сульфатного равновесий. Поэтому Г.А. Соломин включил в программу расчет степени насыщенности вод по отношению к кальциту, магнезиту, доломиту, гипсу и др. Степень насыщенности определяется отношением произведений активности соответствующих свободных ионов в растворе к величинам термодинамических произведений растворимости данных минералов. При необходимости в зависимости от конкретных задач и наличия аналитических данных аналогично можно оценить состояние равновесия воды с любыми другими соединениями. Важным дополнением к этим расчетам является также оценка содержания агрессивной уголекислоты и вычисление агрессивности воды по отношению к гипсу. И, наконец, программа позволяет вычислять максимально возможные равновесные содержания элементов в подземных водах. Из нескольких полученных значений суммарных концентраций компонентов, соответствующих равновесным с различными соединениями твердой фазы, выбирают наименьшую величину.

Последовательность вычислений и печати иллюстрируется приводимой блок-схемой (рис. 27). Программа проста в использовании. Записанная на диске в виде подпрограммы она требует для обращения к ней всего нескольких перфокарт текста и пакета перфокарт с исходными данными. Время, затрачиваемое на одну пробу воды, составляет около 50 с.

При расчетах используют обширную информацию о константах устойчивости (или нестойкости) комплексных соединений, имеющуюся в различных справочниках, а также в специальных работах. При отсутствии таких констант используют графические методы расчета, предложенные М.Х. Карапетянцем, эмпирические зависимости или вычисляют их исходя из значений свободной энергии соединений.

Сопоставление результатов моделирования с реальными распределениями компонентов в подземных водах. Ранее были приведены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных распределений компонентов в системах "флюорит – вода" [7]. В данном разделе приведем несколько примеров сопоставления результатов моделирования и прогноза с реальными распределениями компонентов в подземных водах. Из данных, приведенных на рис. 28, 29, следует, что при физико-химическом моделировании взаимодействий в системе "вода – порода" может быть достигнуто относительно хорошее соответствие природным распределениям компонентов. Это означает, что в отдельных частных гидрогеохимических системах градиенты химического потенциала в системе "вода – порода" могут быть настолько малы, что в реальных условиях можно иметь дело с квазиравновесными состояниями, доступными для инженерных расчетов и прогнозов на основе методов равновесной химической термодинамики. В таких квазиравновесных системах скорости реализации к равновесным состояниям оказываются больше скоростей возникновения новых градиентов химического потенциала и в связи с этим получают различ-

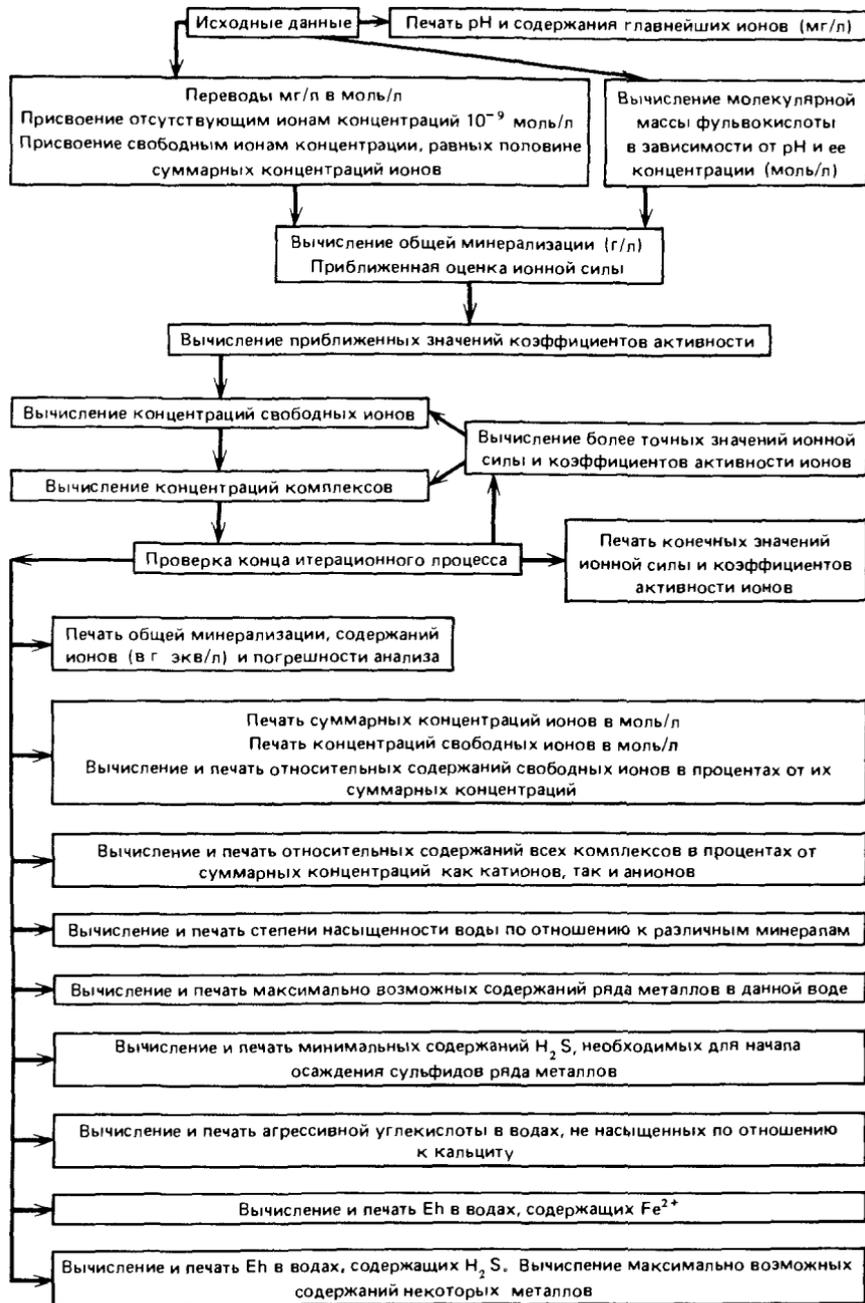


Рис. 27. Блок-схема алгоритма МCF-I (по Г.А. Соломину)

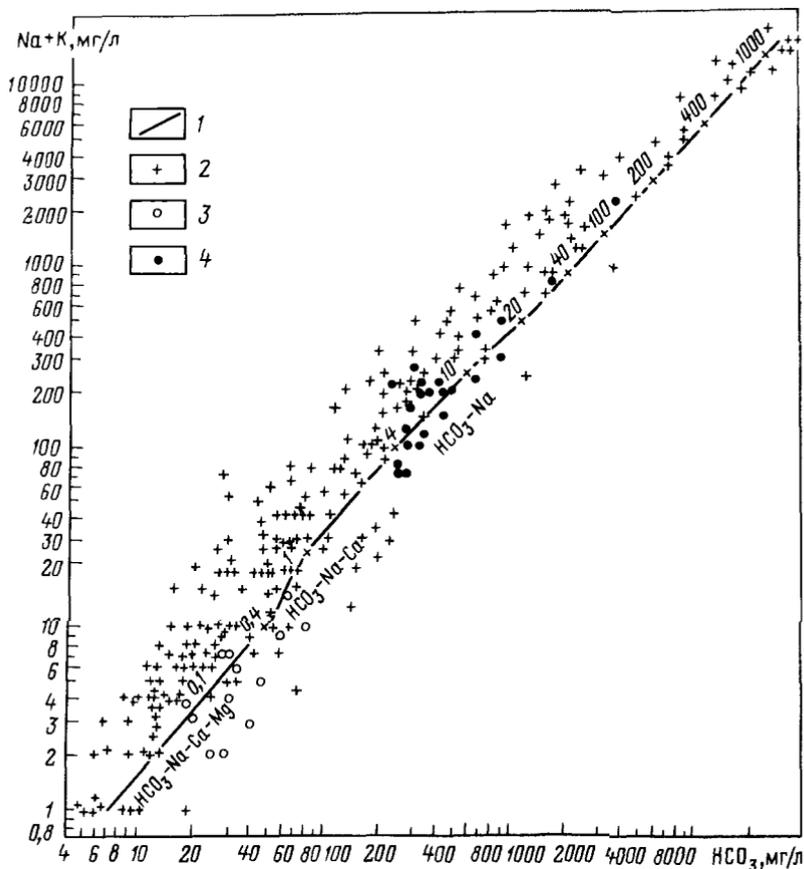


Рис. 28. Сопоставление расчетных и реальных (в подземных водах) концентраций компонентов в системе $\text{HCO}_3 - (\text{Na} + \text{K})$.

1 – линия расчетных равновесий концентраций компонентов в растворе, взаимодействующем с породой состава "гранит" (метод минимизации, программа "Гиббс"; на линии указаны смена геохимических типов результирующих растворов и отношения Т, Ж, принятые при расчетах). Реальные концентрации компонентов в подземных водах массивов: 2 – нефелиновых сиенитов (Ловозерский и Хибинский массивы); 3 – ультраосновных щелочных пород (Африканда); 4 – гранитоидов аридной зоны Средней Азии (Моголтау, Алтынтау и др.)

ные приближения к химическим равновесиям, что позволяет решать целый ряд инженерных задач, используя весь арсенал методов химической термодинамики.

Насколько распространены в реальных гидрогеохимических системах приближения к химически равновесным состояниям, иллюстрирует рис. 30, где нанесены все (~ 600) пробы подземных вод, в которых активности Ca^{2+} и F^- соответствуют расчетным. Такие площади, в гидрогеологическом отношении являющиеся площадями минимальной фильтра-

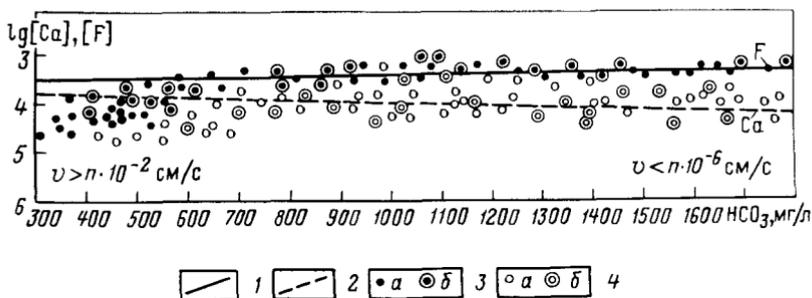


Рис. 29. Сопоставление расчетных и реальных концентраций фтора и кальция в системе "CaF₂ – растворы HCO₃-Na состава" с реальными их концентрациями и подземных водах.

1–2 – линии расчетных (25 °С, метод минимизации, программа "Гиббс") концентраций (1 – фтор, 2 – кальций); 3 – реальные концентрации фтора в подземных водах (а – иижнесарматского горизонта, б – верхнемелового); 4 – реальные концентрации кальция в подземных водах (а – иижнесарматского горизонта, б – верхнемелового)

ционной проницаемости, оказываются достаточно значительными. В пределах таких площадей достоверность прогноза изменений концентраций фтора в подземных водах в связи с изменениями их общего химического состава часто оказывается относительно высокой. Этот вывод получил массовое подтверждение при сопоставлении прогнозируемых концентраций фтора при эксплуатационном водоотборе с результатами режимных наблюдений за реальными временными изменениями его содержаний (см. рис. 29).

Более значимыми факторами, влияющими на соответствие расчетных и реальных распределений компонентов в подземных водах, являются внешние условия формирования подземных вод, такие, как скорость их фильтрации и величина Т:Ж в системе "вода – порода". Важность этих условий состоит в том, что они определяют степень приближения отдельных частей гидрогеохимических систем к состояниям частичного равновесия. Установлено [7], что чем меньше скорость фильтрации подземных вод и чем больше величина Т:Ж, тем большее число частных гидрогеохимических систем оказываются приближенными к состояниям химического равновесия. Причина заключается в том, что изменения этих факторов в указанных направлениях ведут к выравниванию градиента химического потенциала в системе "вода – порода". Соответственно увеличивается и степень сходимости расчетных и реальных распределений компонентов. При этом каждая частная гидрогеохимическая система имеет свои оптимальные геохимические и гидродинамические условия приближения к равновесным состояниям. Следовательно, возможности прогноза изменения химического состава подземных вод, основанного на методах равновесной химической термодинамики, ограничены только определенными геохимическими и гидродинамическими условиями, различными для разных частных гидрогеохимических систем.

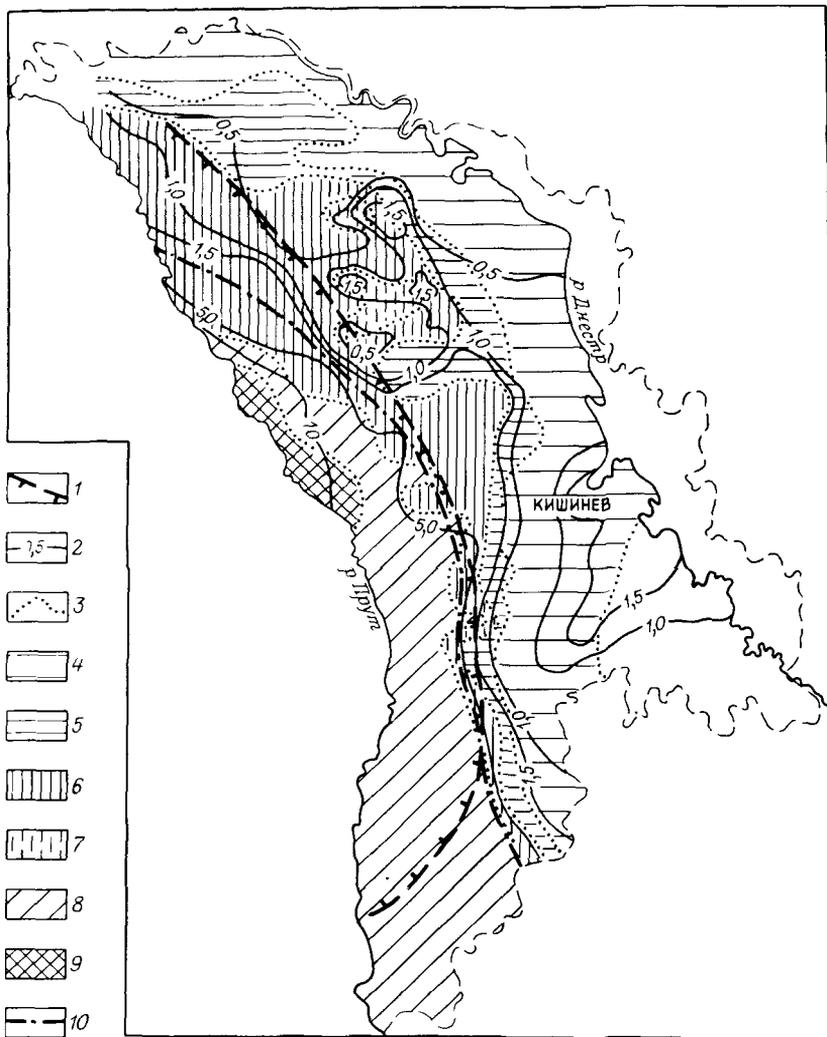


Рис. 30. Схема нижесарматского водоносного горизонта, в пределах которого соблюдаются приближения к частичному равновесию в системе " $\text{CaF}_2 - (\text{HCO}_3\text{-Na}) - \text{подземные воды}$ ".

1 - граница Восточного борта Предкарпатского прогиба; 2 - изолинии концентраций фтора в подземных водах (мг/л); 3 - границы гидрогеохимических зон. Минерализация, г/л (химический состав) подземных вод: 4 - 0,5-1 ($\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$); 5 - 1-1,5 ($\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$); 6 - 1,5-2 ($\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$); 7 - 1,5-2 ($\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$); 8 - 2-3 ($\text{HCO}_3\text{-Na}$); 9 - >3 ($\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$); 10 - восточная граница площади, в пределах которой соблюдается условие приближения к частичным равновесиям в системе

Массовое сопоставление результатов равновесного физико-химического моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" с реальными распределениями компонентов в подземных водах верхних горизонтов земной коры показало, что для гидрогеохимических систем, близких к химическим равновесиям, на основании расчетов, выполненных при таком моделировании, можно определить близкий порядок ожидаемых концентраций нормируемых компонентов при различных существующих или ожидаемых вариациях химического состава подземных вод. Для неравновесных систем такие расчеты дают тот предел концентраций, к которому будет стремиться система в ее эволюции к равновесному состоянию. Последнее немаловажно, поскольку частой задачей гидрогеохимических прогнозов при решении вопросов хозяйственно-питьевого водоснабжения является определение тех предельных концентраций нормируемых компонентов, которые могут установиться в данной системе при заранее планируемых геохимических и гидродинамических ситуациях.

Ограничения методов равновесного моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" при прогнозировании, первоочередные задачи их дальнейшего развития. В настоящее время можно считать, что в принципе проблема расчета равновесного химического и фазового состава природных гидрогеохимических систем решена. Тем не менее в общей системе этих расчетов имеются трудности и ограничения, связанные с субъективными и объективными причинами. Перечислим ограничения физико-химического моделирования, которые могут быть устранены в процессе его дальнейшего совершенствования.

1. Отсутствие многих термодинамических констант для расчетов, особенно констант комплексных соединений элементов с органическими веществами. Для ряда веществ используемые константы пока остаются ориентировочными, так как получены с помощью некоторых графических построений и эмпирических зависимостей (например, линейные зависимости $\lg M_{L_2}$ от $\lg M_L$ и др.), а также на основе метода аналогий (фосфаты – арсенаты, ацетаты – гидрокарбонаты и т. д.). В связи с этим достоверность расчетов взаимодействий в системе "вода – порода" заметно уменьшается из-за недостаточной надежности или даже полного отсутствия ряда термодинамических констант. Получение таких констант, особенно согласованных, – одна из важнейших задач современной теоретической геохимии подземных вод.

2. Значительная дисперсия реальных концентраций вокруг линии их расчетных значений. Наш опыт использования моделирования взаимодействий в системе "вода – порода" для познания и прогнозирования гидрогеохимических явлений показал, что даже при оптимальных скоростях фильтрации подземных вод всегда существует дисперсия реальных концентраций компонентов вокруг линии их прогнозируемых значений. Основная причина заключается в том, что физико-химическое моделирование гидрогеохимических процессов – это метод познания таких процессов на основе построения и использования их теоретически детерминированных и упрощенных физико-химических моделей, в то время как реальные гидрогеохимические явления имеют более сложный вероятност-

ный характер. Физико-химическая модель гидрогеохимического процесса — это лишь система физико-химических уравнений, характеризующих основные взаимосвязи между явлениями и представляющих упрощенное детерминированное отображение нашей вероятностной гидрогеохимической реальности. Между ними всегда существует определенное несоответствие, зависящее от степени познания существа реальных гидрогеохимических явлений и полноты их отображения в физико-химических моделях.

Другими пока недооцениваемыми причинами являются: отклонения реальных систем от модели раствора, использующей коэффициенты активности эмпирического или полутеоретического происхождения; погрешности и несогласованности стандартных термодинамических данных; несовершенство химико-аналитических методов определения компонентов в подземных водах; существование в подземных водах метастабильных состояний и др.

Путь устранения этих недостатков и ограничений лежит как в совершенствовании самих моделей и в переходе к более сложным многокомпонентным моделям, так и в статистическом анализе влияния ранее перечисленных факторов на достоверность моделирования. В результате должен быть осуществлен переход от детерминированных моделей к вероятностно-детерминированным, более соответствующим нашей гидрогеохимической реальности. В настоящее время имеется опыт учета (при физико-химическом моделировании) названных погрешностей и на основании этого получена высокая степень достоверности и сходимости расчета с реальными концентрациями.

Но моделирование, основанное на методах равновесной химической термодинамики, имеет соответственно и такие недостатки, которые при-сущи самим этим методам.

Во-первых, это рассмотрение процессов вне времени и пути протекания. Известно, что при применении методов равновесной химической термодинамики мы не располагаем координатами времени и результат независим от пути — устанавливается только направление процессов и их конечный результат. Этот недостаток отчасти компенсируется относительно высокими скоростями релаксации реальных гидрогеохимических систем (особенно гомогенных) к состояниям равновесия.

Во-вторых — необходимость приближения частных гидрогеохимических систем к состояниям химического равновесия. Осуществление такого приближения зависит от многих факторов и в особенности от гидродинамических условий конкретных гидрогеологических структур и конкретных значений $T:Ж$ в каждом водоносном горизонте (в реальных условиях величина этих отношений определяется пористостью пород). При прочих равных условиях чем больше скорость фильтрации подземных вод, тем большее расстояние они должны пройти по пласту, чтобы достичь состояния насыщения каким-либо соединением. В связи с этим в верхних горизонтах далеко не все гидрогеохимические системы являются даже квазиравновесными. В гидрогеологических структурах существуют достаточно обширные площади, в которых реальные гидрогео-

химические системы далеки от химических равновесий (см. рис. 29). В этих условиях возможности прогнозов, основанных на методах равновесной химической термодинамики, явно ограничены. На основе этих методов можно определить только направление процессов и те конечные (предельные) концентрации компонентов, которые установятся в системе "вода – порода", если эта система будет развиваться в сторону химического равновесия, но нельзя решить, какие концентрации этих компонентов установятся в реальных стадиях их пути к равновесию.

Из изложенного следует, что возможности моделирования и прогнозирования, основанного на методах химической термодинамики, далеко не безграничны. В связи с этим следует ответить на вопрос – какие же принципы должны быть положены в основу прогноза гидрогеохимических явлений, происходящих в системах "вода – порода", далеких от химического равновесия и необратимых. Совершенно очевидно, что в таких условиях должен быть осуществлен переход на другой, более высокий уровень методов прогноза, основанных на принципах физико-химической гидродинамики и кинетики.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ "ВОДА – ПОРОДА" И ПРОГНОЗЫ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕТОДАХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ГИДРОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Развитие этого вида моделирования в СССР связано с работами Н.Н. Веригина, В.С. Голубева, В.И. Лялько, Е.В. Добровольского и др. Его становлению способствовали также работы С.И. Смирнова, посвященные анализу процессов массопереноса в подземной гидросфере. Для наших конкретных задач важное значение имели результаты исследований В.И. Лялько и Е.В. Добровольского*, выполненные ими в последние годы [9, 27 и др.]. При моделировании взаимодействий "вода – порода" используют математические модели гидрогеохимических процессов. Рассматривают неравновесную гидрогеохимическую систему, потоки вещества в которой связаны с градиентами напоров, определяющих фильтрацию раствора, и градиентами химического потенциала, обуславливающими молекулярный перенос вещества и процессы взаимодействий в гетерогенных системах. Распределение концентраций растворенных веществ в водном растворе, фильтрующемся через водопроницаемые породы, в любой точке гидрогеологической структуры в любой момент времени может быть теоретически выражено математической моделью, представляющей собой уравнение или систему уравнений, которые описывают конвективное и диффузионное перемещение вещества, а также источники вещества и кинетику взаимодействий в системе "вода – порода". При

*В этом разделе в основном использованы опубликованные материалы этих авторов.

схематизации природных условий и определенных допущениях такая модель, по Н.Н. Веригину и Б.С. Шержукову, выражается уравнением:

$$D \nabla^2 c + v_{x, y, z} \text{grad } c + W = n \frac{dc}{dt}, \quad (10)$$

где D – коэффициент конвективной диффузии; c – массовая концентрация вещества в растворе; v – скорость фильтрации; ∇ – оператор Лапласа; t – время; x, y, z – прямоугольные координаты; n – пористость. Член W учитывает интенсивность появления или исчезновения вещества в объеме раствора. Он характеризует изменение концентраций вещества в жидкой фазе элементарного объема, с одной стороны, вследствие процесса массообмена между твердой и жидкой фазами этого вещества, а с другой, – в результате физико-химических реакций в самой жидкой фазе (например, при смешении растворов различного химического состава или при изменении термодинамических параметров), сопровождающихся возникновением или выпадением вещества в осадок.

Общий анализ уравнения (10) показывает, что скорость фильтрации воды влияет на распределение концентраций растворенного вещества по водоносному горизонту, изменяя градиент концентраций, а также величину коэффициента конвективной диффузии. Данные гидрогеохимических исследований подтверждают эту зависимость. Очевидно, что распределение концентраций вещества в растворе по пути фильтрации зависит также от интенсивности источника вещества в каждой точке водоносного горизонта. Зависимость параметра W от скорости фильтрации носит сложный характер. Так, для процесса растворения солей известно кинетическое уравнение

$$W = kS(c_H - c), \quad (11)$$

где c_H – концентрация насыщенного раствора при данной температуре; k – константа скорости растворения; S – удельная поверхность растворяющейся твердой фазы.

Вследствие того что распределение концентраций c вещества в растворе зависит от скорости фильтрации воды, значение W через величину недосыщения $(c_H - c)$ в каждой точке водоносного пласта также зависит от скорости фильтрации воды [9]. По данным тех же авторов, зависимость кинетической константы k от скорости фильтрации не столь однозначна. Процесс растворения твердого вещества в жидкости состоит из последовательности стадии физической и химической природы (диффузионных, адсорбционных и десорбционных реакций на поверхности твердой фазы), взаимосвязь которых составляет физико-химический механизм процесса растворения. Кинетическая константа k в уравнении (11) имеет разный физический смысл в зависимости от того, какая из элементарных стадий процесса растворения контролирует скорость всего процесса. Если такой стадией является реакция на поверхности твердой фазы, то кинетическая константа не зависит от скорости фильтрации. Не наблюдается, как правило, зависимости константы k от скорости фильтрации также в случае выщелачивания растворимых соединений из тупиковых или очень тонких

пор и трещин, по которым перенос растворенных веществ происходит путем молекулярной диффузии. В случае когда общая скорость растворения определяется скоростью диффузионного переноса в растворе от (или к) поверхности твердой фазы в объем (или из объема) раствора (внешнедиффузионный механизм растворения), константа является функцией как скорости фильтрации, так и размеров, формы и взаимного расположения растворяющихся твердых частиц [9]. В этом случае скорость фильтрации воды активно влияет на скорость растворения. Так, Е.В. Добровольский установил, что зависимость константы скорости растворения флюорита от скорости фильтрации воды можно представить в виде $k = av^{0,6}$. При скорости фильтрации воды, колеблющейся от $0,17 \cdot 10^{-3}$ до $3,9 \cdot 10^{-3}$ см/с, константа скорости растворения флюорита изменяется от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,4 \cdot 10^{-6}$. Зависимость скорости растворения от скорости фильтрации воды может меняться при приближении процесса к равновесию в связи с изменением при этом механизма растворения.

Как следует из теории дифференциальных уравнений с частными производными, для решения приведенной системы уравнений необходимо задать определенные начальные и граничные условия рассматриваемой задачи. Эти условия определяются гидрогеохимическими и геолого-гидрогеологическими данными. Граничным условием в отношении прогнозируемых концентраций вещества в подземных водах является равновесный химический состав подземных вод. Отсюда следует, что первым этапом прогноза в любом случае является расчет равновесного состава подземных вод в изучаемой системе. Он должен отражать то предельное состояние, к которому стремится данная система. Таким образом, решения на основе методов химической термодинамики, которые для равновесных или квазиравновесных систем оказываются вполне достаточными, в данном случае являются лишь первой стадией решения задачи прогноза.

Для решения прогнозных задач применяется динамическое моделирование на ЭВМ. Этим способом на данном этапе могут быть решены только те задачи, для которых:

- определены необходимые гидродинамические характеристики водоносных горизонтов (скорость фильтрации, коэффициент конвективной диффузии, эффективная пористость и т. д.);
- имеются данные о термодинамике, физико-химическом механизме и кинетике процессов.

Таких материалов для решения конкретных гидрогеохимических задач пока мало, но тем не менее подобные задачи уже решаются. Для массового применения такого пути прогноза в практике гидрогеологических работ необходимо наличие материалов по кинетике процессов взаимодействий в системе "вода – порода". Следует отметить, что кинетика природных процессов стала объектом исследований только в последние годы и в настоящее время существует острый недостаток кинетических параметров. Прогресс в прогнозировании зависит от того, насколько быстро будут получены эти параметры. В настоящее время имеется достаточно много материалов по кинетике конгруэнтного растворения, зна-

чительно меньше — по кинетике инконгруэнтного и совсем мало — по кинетике окислительно-восстановительных взаимодействий. Выполнены основательные исследования по изучению кинетики растворения и осаждения кальцита, флюорита сульфидов и сульфатов. Несмотря на многолетнюю историю экспериментальных исследований сорбции, играющей важную роль в различных процессах взаимодействий в системе "вода — порода", кинетика сорбции в природных системах изучена слабо. Согласно имеющимся данным, поверхностная сорбция протекает быстро, равновесие достигается в пределах часов, максимум суток. Объемная сорбция и десорбция породами может быть весьма длительной, так как ее скорость определяется скоростью диффузии сорбируемого вещества пород.

Основным путем получения кинетических констант является эксперимент. Но при этом всегда существуют трудности в переносе опытных экспериментальных параметров на реальные гидрогеохимические процессы вследствие: 1) частой несоизмеримости скоростей потока в экспериментальных и реальных природных условиях; 2) несоответствия состава растворителей реальному химическому составу подземных вод; 3) влияния микробиологических процессов на реальные процессы взаимодействий в системе "вода — порода"; 4) многокомпонентности химического состава подземных вод и взаимовлияния этих компонентов. Все это не позволяет иногда непосредственно переносить определяемые в лабораторном эксперименте константы скоростей химических реакций на соответствующие гидрогеохимические процессы. В действительности константы скорости реальных гидрогеохимических процессов имеют эффективный характер и поэтому их следует находить не только из лабораторных экспериментов, но и на основе рассмотрения обратных задач — путем сопоставления результатов математического моделирования с геологическими данными. Совершенно очевидно, что разные методы определения кинетических параметров должны быть взаимодополняющими.

ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Физико-химическое и математическое моделирование в гидрогеохимии открыло возможности не только прогноза изменений качества подземных вод, но и управления этим качеством, являющегося важнейшей задачей современной гидрогеохимии. Управление — это любое изменение состояния объекта, системы или процесса, ведущее к достижению поставленной цели, а в нашем случае — это такие направленные инженерные изменения гидрогеохимической ситуации, которые ведут к формированию или (и) к сохранению требуемого химического состава подземных вод. Действительно, зная конечные требования к концентрациям нормируемых элементов (определяемых их ПДК по ГОСТ 2874–82), можно на основе решения обратных задач моделирования устанавливать те гидрогеохимические условия, которые необходимы для получения и удержания этих концентраций. В наших реальных гидрогеологических ситуациях

это создание таких гидрогеохимических условий, которые ведут к снижению (или увеличению) концентраций нормируемых компонентов. Имеются два основных пути такого изменения химического состава подземных вод: а) смешение подземных вод различных горизонтов; б) создание геохимических барьеров для отдельных компонентов путем закачки искусственно созданных растворов или привлечения из смежных водоносных горизонтов таких подземных вод, химический состав которых обладает свойством создавать эти барьеры. Оба пути уже используются в практике водохозяйственных работ. Чаще применяют смешение, гораздо реже создают геохимические барьеры. Но создание таких барьеров – один из перспективных путей гидрогеохимического направления управления качеством подземных вод. Данный раздел посвящен рассмотрению именно этого гидрогеохимического направления. Как известно, если увеличить приток кислорода к железосодержащим бескислородным и бессульфидным водам, то концентрации железа в этих водах можно уменьшить до кондиционных. Это послужило основой для создания и разработки так называемого метода "Виредокс", уже используемого для уменьшения концентраций железа в подземных водах непосредственно в пласте. При этом могут быть использованы не только закачка кислородсодержащих подземных вод, но и привлечение их из смежных водоносных горизонтов или поверхностных вод.

Рассмотрим типичные задачи такого управления.

1. Задача установления таких Eh–pH-условий, которые необходимо создать в подземных водах, чтобы снизить концентрации железа в водах конкретного продуктивного водоносного горизонта до концентраций, регламентируемых ГОСТом. На первых стадиях этот вопрос может быть принципиально решен путем анализа положения фигуративных точек данного водоносного горизонта на Eh–pH-диаграмме системы Fe–H₂O. Но конкретное решение этого вопроса требует расчета условий осаждения железа во взаимодействующих комплексобразующих и окислительно-восстановительных системах, ибо в присутствии органических веществ, характерных для отдельных типов подземных вод, существуют процессы не только окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ и гидролиза $Fe^{3+} + nOH^- = Fe(OH)_n^{3-n}$, но и комплексобразования в системе Fe^{3+} –ФК. Последний процесс предохраняет железо от осаждения и поэтому при искусственном его окислении в подземных водах можно не получить желаемого результата. Очевидно, что в данном случае необходимо увеличить pH подземных вод и разрушить комплексы Fe–ФК путем образования $Fe(OH)_3$ (ТВ). Эта задача решена Г.А. Соломиным. Из данных, приведенных на рис. 31, следует, что для того чтобы снизить концентрации Fe(III) в присутствии ФК, необходимо увеличить pH до разных значений, зависящих от концентраций ФК.

2. Задача установления таких концентраций кальция в подземных водах, которые необходимы для снижения концентраций фтора до определенных значений и уменьшения концентраций бериллия. Эта задача может быть решена на основании физико-химического моделирования сложных систем (Ca–F–Be) с учетом реальных условий комплексобразо-

Рис. 31. Кривые зависимости концентраций Fe(III) (в равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (тв)) в растворах, содержащих различные концентрации фульвокислот (ФК) от рН (расчет Г.А. Соломина для 25 °С, программа MIF-I).

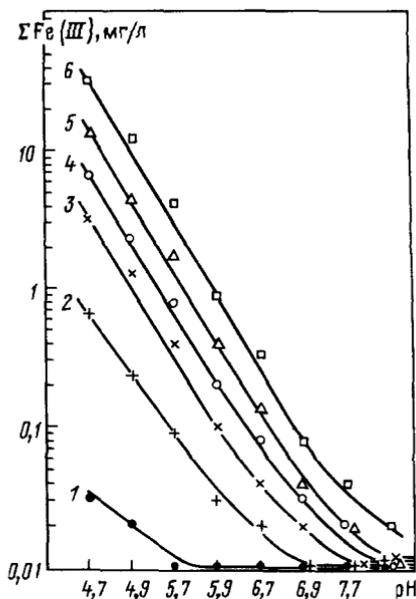
Концентрации ФК в растворе, мг/л: 1 – нет; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 50

вания в конкретных подземных водах.

3. Задача установления тех рН подземных вод и тех концентраций в них $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, которые необходимо создать в зоне эксплуатируемого месторождения, чтобы снизить концентрацию марганца до кондиционной. Эта задача относительно проста и может быть решена на основе моделирования системы $\text{Mn}-(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ с учетом вариаций комплексообразования в общей гомогенной системе подземных вод данного или ожидаемого химического состава.

Перечень подобных задач можно продолжить. Задачи такого рода в настоящее время являются принципиально решаемыми, особенно при моделировании гидрогеохимических явлений, основанном на методах химической термодинамики. Эти методы удобны тем, что, сохраняя возможность познания физико-химической сущности процессов, они дают те предельные (максимально возможные) концентрации компонентов, которые должны установиться в данных реальных гидрогеохимических ситуациях.

В то же время ясно, что проблему управления качеством подземных вод нельзя рассматривать только как гидрогеохимическую. Это в целом гидрогеологическая проблема, при решении которой должен быть осуществлен синтез трех направлений гидрогеологии – гидрогеохимического, гидрогеодинамического и экономического. Задачей гидрогеодинамических исследований является определение тех объемов воды, которые должны быть привлечены к данному месторождению для установления требуемых параметров химического состава; экономических – выбор наиболее оптимальных мероприятий среди предполагаемого комплекса решений (закачка вод с поверхности, привлечение подземных вод из смежных водоносных горизонтов, построение установок для технологического улучшения качества отбираемых вод (дефторирующих, обезжелезивающих и др.). В настоящее время для различных промышленных районов с нарушенным режимом формирования химического состава подземных вод должны быть созданы постоянно действующие модели, объединяющие комплекс взаимосвязанных гидрогеодинамических и гидрогеохимических переменных и параметров гидрогеологических струк-



тур. Результаты исследования таких моделей должны заранее определять те инженерные мероприятия, которые необходимы для сохранения подземных вод оптимального химического состава.

Задачи управления в геохимии подземных вод на основе моделирования гидрогеохимических процессов и явлений только начинают решаться. В этой проблеме еще далеко не все ясно. Тем не менее, можно сформулировать некоторые положения методологии такого управления.

Задачи управления химическим составом подземных вод являются оптимизационными, т. е. сводятся к нахождению оптимума рассматриваемой функции или соответственно оптимальных условий проведения данного процесса. Иными словами, следует не просто достичь определенной цели, а обеспечить ее достижение самым наилучшим образом. Проблема оптимизации возникает в тех случаях, когда необходимо решать компромиссные задачи преимущественного улучшения двух или более количественных характеристик, различным образом влияющих на переменные процессы. Например, эффективность процесса очищения балансирует против производительности, качество — против количества и т. д. В связи с этим для оценки оптимума должны быть выбраны критерии оптимизации. При решении наших задач в зависимости от конкретных условий в качестве критериев оптимизации могут быть взяты гидрогеодинамические (например, производительность водозабора) или экономические (стоимость определенного объема воды) критерии. На основании выбранного критерия оптимизации составляется так называемая целевая функция, представляющая собой зависимость критерия оптимизации от параметров, влияющих на его значение. Задача оптимизации сводится к нахождению экстремума (максимума или минимума) целевой функции.

Наши задачи управления могут быть определены путем решения прямых (в меньшей степени) и обратных (в большей степени) задач физико-химического и математического моделирования. Принципиально решение обратных задач для гидрогеохимических приложений не представляет особых трудностей, но следует иметь в виду, что обратные задачи имеют более сложную структуру, точность их решения ниже точности решения прямых задач. При этом чем универсальнее программа, тем меньше может быть эта точность и больше неопределенность результатов решения. Поэтому решение обратных задач требует специального подхода, а иногда и составления специальных программ. Это самостоятельная задача моделирования гидрогеохимических процессов и явлений [13].

Далее рассмотрим те вопросы современной геохимии подземных вод, которые возникают в связи с решением проблемы управления их качеством.

1. Решение задач управления химическим составом подземных вод имеет такую последовательность: цель — информация — решение. Эти задачи требуют четкого представления цели и информации высокого качества. Последнее для нас очень важно, поскольку гидрогеохимическая информация до настоящего времени страдает значительным числом недостатков — не определяется Eh подземных вод, концентрацию карбонатов определяют по титруемой щелочности, концентрацию натрия и калия —

по разности, а концентрации железа — некачественным роданидным методом и т. д. При такой ситуации физико-химическое моделирование может привести только к неточным рекомендациям. Следовательно, должна быть высокая точность и достоверность аналитического определения всех компонентов химического состава в водах, предполагаемых для использования в управляющих мероприятиях. При этом, если в состав моделируемых систем входят элементы с переменной валентностью, необходимы достоверные и максимально точные данные об окислительно-восстановительных состояниях подземных вод и об их пространственных и временных изменениях.

2. При решении задач управления должны быть осуществлены система обратной связи и постоянная корректировка используемых моделей и решений. Поэтому следует регистрировать временные изменения химического состава, происходящие до управляющих мероприятий и в ходе их осуществления. Это определяет особые требования к качеству режимных наблюдений за временными изменениями химического состава подземных вод, происходящими в ходе работы водозабора, и основательно увеличивает их значимость.

3. И, наконец, решение прикладных задач управления качеством подземных вод уже сейчас требует познания кинетики процессов, происходящих на геохимических барьерах. Необходимы модельные экспериментальные исследования для установления скорости осаждения элементов в противоборствующих взаимодействующих системах комплексообразования и осаждения (типа $\text{Fe}-\text{ФК}-\text{ОН}$, $\text{Ca}-\text{F}-\text{Be}$ и др.), а также в сорбционных системах соосаждений ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ (тв) — Se , As и т. д.).

Таким образом, в настоящее время геохимия подземных вод располагает не только общими идеями в отношении управления изменениями химического состава подземных вод, но и средствами такого управления. Имеется в виду уровень физико-химической и математической разработанности такого моделирования, особенно физико-химического, основанного на методах химической термодинамики. Гораздо более сложным делом является реализация такого управления, поскольку управление изменениями химического состава подземных вод требует перевода аналитических и геохимических исследований в производственных организациях на совершенно новый качественный уровень.

ОБЩИЕ ЗАДАЧИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ "ВОДА — ПОРОДА"

Прежде всего необходим синтез рассмотренных количественных методов моделирования и прогнозирования. В настоящее время методы, основанные на химической термодинамике, с одной стороны, и методы, основанные на физико-химической гидродинамике и кинетике, — с другой, развиваются только параллельно и практически не пересекаются, хотя это лишь разные стадии решения задач гидрогеохимических прог-

нозов, выполняемых с учетом взаимодействий в системе "вода – порода". Необходим синтез их положительных качеств, ибо методы химической термодинамики, давая возможность познавать и моделировать физико-химическую сущность гидрогеохимических процессов и явлений и их конечный результат, рассматривают эти явления и процессы вне времени и движения подземных вод. Наоборот, методы физико-химической гидродинамики и кинетики рассматривают временные процессы на фоне движения подземных вод, но на современном этапе их использования они испытывают значительные трудности в математическом и кинетическом описании физико-химической сущности реальных гидрогеохимических процессов. Несомненно, должен быть создан алгоритм, сочетающий принципы химической термодинамики, химической кинетики и физико-химической гидродинамики. Это вполне реальная задача и первые попытки ее решения уже сделаны.

Модели гидрогеохимических процессов следует совершенствовать с позиций наиболее полного адекватного отражения оптимальной совокупности явлений, пронсходящих при формировании химического состава подземных вод. В частности, при физико-химическом моделировании авторы рассматривают только отдельные, преимущественно частные гидрогеохимические системы. Но такой подход не всегда гарантирует адекватность модели всей совокупности сложных явлений, происходящих в реальных гидрогеохимических системах. В этом отношении очень важно использовать при построении моделей оптимальное число факторов, характеризующих гидрогеохимические явления и процессы: малое их число определяет высокую степень несовершенства модели, а слишком большое – увеличивает погрешность модели, так как суммируются погрешности каждого из многочисленных факторов. Критерии в данном случае определяются реальной гидрогеологической сущностью объекта и его геохимическими особенностями.

Следует продолжать развитие математического аппарата моделирования и программирования. При этом необходимо подчеркнуть, что при разработке алгоритмов и составлении программ должно быть разумное сочетание универсальности и специализированности [13]. Соотношения между ними должны определяться при участии специалистов в области геохимии подземных вод.

Кроме того, необходим статистический анализ эффективности и погрешности разных методов моделирования и прогноза гидрогеохимических явлений на основе сопоставления расчетных и реальных распределений элементов в подземных водах. Главным критерием пригодности моделей для решения вопросов прогноза гидрогеохимических явлений и процессов является гидрогеохимическая практика. Поэтому неотъемлемыми составными частями гидрогеохимического моделирования должны быть сопоставления результатов моделирования с реальными распределениями компонентов в подземных водах, а также постоянная корректировка "на природу" исходных посылок, закладываемых в модели (система обратной связи). Только такой анализ может гарантировать дальнейший прогресс в моделировании и прогнозировании.

1. Анисимова Н.П. Криогидрогеохимические особенности мерзлой зоны. Новосибирск, Наука, 1981. 152 с.
2. Белицкий А.С. Охрана природных ресурсов при удалении промышленных жидких отходов в недра Земли. М., Недра, 1976. 144 с.
3. Гавич И.К. Теория и практика применения моделирования в гидрогеологии. М., Недра, 1980, 358 с.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968. 368 с.
5. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией / С.Р. Крайнов, Г.А. Соломин, И.В. Василькова и др. – Геохимия, 1982, № 3, с. 400–419.
6. Геохимия селена в подземных водах / С.Р. Крайнов, З.Г. Гудзь, В.П. Закутин и др. – Геохимия, 1983, № 3, с. 359–374.
7. Гидродинамические условия приложения машинного моделирования физико-химических взаимодействий в системе "вода – порода" для прогнозирования гидрогеохимических явлений / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, Ю.В. Шваров и др. – Геохимия, 1980, № 5, с. 545–659.
8. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М., Недра, 1984. 262 с.
9. Добровольский Е.В., Лялько В.И. Динамика формирования фторидной составляющей химического состава подземных вод: модель влияния кинетических и фильтрационных факторов. – Геохимия, 1983, № 7, с. 1050–1065.
10. Европейские стандарты питьевой воды. Женева, Всемирная организация здравоохранения, 1972. 60 с.
11. Изотопные исследования природных вод. Под ред. В.И. Ферронского. М., Наука, 1979. 224 с.
12. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кошчева, И.С. Сироткина и др. – Геохимия, 1979, № 4, с. 598–607.
13. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981. 247 с.
14. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Недра, 1973. 295 с.
15. Крайнов С.Р., Соколов И.Ю., Галицын М.С. Современные проблемы геохимии питьевых подземных вод. – Сов. геология, 1978, № 12, с. 28–41.
16. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М., Недра, 1980. 286 с.
17. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Шваров Ю.В. Возможности и ограничения физико-химического моделирования на ЭВМ взаимодействий "вода – порода" при решении вопросов формирования химического состава подземных вод. – Геохимия, 1983, № 9, с. 1342–1359.
18. Крайнов С.Р., Соколов И.Ю., Галицын М.С. Геохимический анализ ГОСТ 2874–73 "Вода питьевая", пути его совершенствования. – Водные ресурсы, 1981, № 2, с. 109–119.
19. Лаптев Ф.Ф., Соколов И.Ю. Сведения по химии подземных вод. – В кн.: Справочник гидрогеолога. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 165–229.
20. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971. 238 с.
21. Плотников Н.А. Микроорганизмы в пресных подземных водах. – Экспресс-информация ВИЭМС. Гидрогеология и инженерная геология. 1981, вып. 4, с. 1–9.
22. Попова Т.П. Определение окислительно-восстановительного потенциала природных вод. – В кн.: Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. М., Недра, 1975, с. 245–248.

23. *Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования.* М., Минздрав СССР, 1983. 61 с.
24. *Рыженко Б.Н.* Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М., Наука, 1981. 191 с.
25. *Рыженко Б.Н., Мельникова Г.Л., Шваров Ю.В.* Моделирование на ЭВМ формирования химического состава природных растворов при взаимодействии в системе "вода – порода". – *Геохимия*, 1981, № 4, с. 481–495.
26. *Смирнов С.И.* Методологические проблемы в гидрогеологических прогнозах. – В кн.: *Формирование подземных вод как основа гидрогеологических прогнозов.* Т. 1. М., Наука, 1982, с. 53–67.
27. *Современное состояние и пути развития гидрогеохимического прогнозирования / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.И. Ляпко и др.* – *Сов. геология*, 1983, № 9, с. 115–123.
28. *Соломин Г.А., Бейсова М.П.* Сравнительная характеристика различных типов электродов для измерения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. – *Гидрохимические материалы*, 1973, с. 134–140.
29. *Соломин Г.А.* К расчету миграционных форм тяжелых металлов в подземных водах. – *Тр. ВСЕГИНГЕО*, 1973, вып. 63, с. 104–120.
30. *Состояние фтора в подземных водах с околонейтральной и щелочной реакцией.* / С.Р. Крайнов, В.К. Кирюхин, И.В. Василькова и др. – *Геохимия*, 1978, № 1, с. 102–110.
31. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды.* Ч. I / Л.А. Купский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. Киев, Наукова думка, 1980. 680 с.
32. *Стащук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., Недра, 1968. 208 с.
33. *Тютюнова Ф.И.* Физико-химические процессы в подземных водах. М., Наука, 1976. 127 с.
34. *Тютюнова Ф.И.* Прогноз осаждения – растворения ингредиентов в загрязненных подземных водах. – В кн.: *Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения.* М., 1978, с. 86–125.
35. *Фрид Ж.* Загрязнение подземных вод. М., Недра, 1981. 304 с.
36. *Хелгесон Г.К.* Массообмен между минералами и гидротермальными растворами. – В кн.: *Геохимия гидротермальных рудных месторождений.* М., Мир, 1982, с. 451–480.
37. *Шваров Ю.В.* Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. – *ДАН СССР*, 1976, т. 229, № 5, с. 1224–1226.
38. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1978. 288 с.
39. *Швец В.М.* Органические вещества подземных вод. М., Недра, 1973. 192 с.
40. *Язвин Л.С., Боровский Б.В.* Типизация месторождений подземных вод. – В кн.: *Гидрогеология СССР. Сводный том*, вып. 3. М., Недра, 1977, с. 15–20.
41. *Fried J.J.* Groundwater pollution mathematical modelling. Improvement or stagnation. – *Sci. total. Environ.*, 1981, v. 21, p. 283–298.
42. *Movement and interaction of nitrates and pesticides in the vegetation coversoil-ground water-rock system.* Mem., v. XVI, pt 2, proc. (Praque congr.) 1982. 395 p.
43. *Smith R., Martell A.* Critical stability constants. V. 4. 1977. 251 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Состав подземных вод	6
Глава 2. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод, принципы их изучения.	36
Глава 3. Процессы формирования химического состава подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	54
Глава 4. Региональная геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения	83
Глава 5. Геохимия нормируемых элементов в подземных водах	106
Глава 6. Временные изменения химического состава подземных вод	171
Глава 7. Моделирование взаимодействий в системе "вода – порода", прогноз изменений химического состава подземных вод под влиянием таких взаимодействий.	200
Список литературы	235

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Станислав Романович Крайнов
Владимир Михайлович Швец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Редактор издательства *С.Г. Бароянц*
Обложка художника *А.Л. Толмачева*
Художественный редактор *Г.Н. Юрчевская*
Технический редактор *Н.С. Анашкина*
Корректор *Е.В. Мухина*
Оператор *И.В. Волкова*
ИБ № 5002

Подписано в печать 22.01.87. Т-01627. Формат 60x90 ¹/₁₆. Бумага офсетная № 2.
Набор выполнен на наборно-пишущей машине. Гарнитура "Пресс-роман". Печать
офсетная. Усл. печ. л 15,0. Усл.кр.-отт. 15,25. Уч.-изд. л. 17,90. Тираж 3400 экз.
Заказ 6016 /9016-4. Цена 1 р. 10 к.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра",
125047, Москва, пл. Белорусского вокзала, 3

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО "Пер-
вая Образцовая типография имени А.А. Жданова" Союзполиграфпрома при Государ-
ственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
113054, Москва, Валовая, 28.