

К. Е. ПИТЬЕВА

# ГИДРОГЕОХИМИЯ

Издание второе, дополненное  
и переработанное

Допущено Государственным комитетом СССР  
по народному образованию в качестве  
учебного пособия для студентов вузов,  
обучающихся по специальности «Гидрогеология  
и инженерная геология»

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1988

ББК 26.326

ПЗ4

УДК 551.491.8

Рецензенты:

кафедра гидрогеологии и инженерной геологии  
Воронежского университета,  
доктор геолого-минералогических наук, профессор  
В. М. ШВЕЦ

ПЗ4      **Питьева К. Е.**

Гидрогеохимия: Учеб. пособие. — 2-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1988. — 316 с.

ISBN 5-211-00130-3.

В учебном пособии (1 изд. — 1978 г.) рассматриваются естественно-исторический, экспериментальный и классификационный методы изучения химического состава подземных вод. Особое внимание уделяется миграции элементов, особенностям процессов формирования состава вод в различных геологических условиях, в частности грунтовых вод гумидных и аридных областей и пластовых вод терригенных, карбонатных и сульфатных отложений. Приведены сведения о гидрогеохимической зональности и гидрогеохимическом районировании.

Для студентов геологических и географических факультетов вузов и специалистов, занимающихся вопросами гидрогеохимии.

П 1904060000—(4309000000)—152  
077(02)—88 130—88

ББК 26.326

© Издательство Московского университета, 1978 г.

ISBN 5-211-00130-3

© Издательство Московского университета, 1988 г., с изменениями

Планомерные гидрогеохимические исследования получили развитие в России в начале XVIII в., когда был предпринят ряд экспедиций для изучения гидрогеологических условий и химического состава подземных вод. В XIX в. Геологическим комитетом экспедиции были усилены. В это время изучаются и глубокие подземные воды; дается характеристика химического состава подземных вод ряда областей России. Это период становления основ физико-химического изучения подземных вод; начались работы по систематизации геохимических свойств подземных вод. Основоположителем теории гидрогеохимической науки является В. И. Вернадский. Им создан фундаментальный труд об истории формирования природных вод, в котором нашли отражение систематизация подземных вод по химическим свойствам и представлены основные гидрогеохимические закономерности развития подземных вод. С появлением работ В. И. Вернадского и развитием прикладных вопросов гидрогеохимии она превращается в самостоятельный раздел гидрогеологии.

В советское время возникают многие отрасли народного хозяйства, успешное развитие которых потребовало всесторонних и глубоких знаний в области геохимии подземных вод. Первый в мире Гидрохимический институт был создан при Академии наук СССР в 1921 г. Вопросы гидрогеохимии разрабатываются сотрудниками Геологического института АН СССР. Созданы были научные центры при Министерстве геологии СССР (ВСЕГЕИ, ВСЕГИНГЕО) и союзных республик. Организуются отраслевые НИИ всесоюзного значения (ВНИИнефть, ВНИИгаз и др.). Обширную гидрогеохимическую тематику разрабатывают научные учреждения Министерства здравоохранения СССР. Большой вклад в развитие учения о химическом составе подземных вод вносят ученые вузов (МГУ, ЛГУ, ЛГИ, ТПИ, МГРИ и др.).

В настоящее время гидрогеохимические исследования получили наиболее широкое распространение при: 1) изысканиях для водоснабжения; 2) использовании подземных вод в качестве минерального сырья, для термоустановок, а также в лечебных целях; 3) поисках рудных и нерудных полезных ископаемых; 4) подземном выщелачивании из пород ценных компонентов; 5) подземном захоронении биологически вредных стоков промышленных предприятий; 6) изысканиях для подземных хранилищ газа; 7) мелиоративных работах; 8) закачке воды в пласты для поддержания давления в процессе эксплуатации месторождений нефти и газа; 9) разработке рудных полезных ископаемых, 10) решении различных инженерных задач; 11) решении проблем охраны геологической среды.

Гидрогеохимия опирается на историческую и динамическую геологию, литологию, петрографию, минералогию. Она тесно переплетается с другими разделами гидрогеологии: гидродинамикой, региональной гидрогеологией, геохимией, химией, физикохимией, математикой.

К настоящему времени по гидрогеохимии изданы монографии М. Е. Альтовского, Е. А. Барс, А. А. Бродского, М. Г. Валяшко, М. И. Зайдельсона, И. К. Зайцева, В. П. Зверева, А. И. Короткова, И. Г. Кисина, С. Р. Крайнова, В. А. Кротовой, Н. А. Маринова, А. М. Овчинникова, А. И. Перельмана, Е. В. Пиннекера, Е. В. Посохова, К. Е. Питьевой, С. И. Смирнова, Г. М. Сухарева, Н. И. Толстихина, В. М. Швеца, А. В. Щербакова и др.

Вопросы химии природных вод содержатся в учебниках чл.-кор. АН СССР О. А. Алекина «Общая геохимия» и «Основы гидрохимии» (1970) и Г. А. Максимовича «Химическая география вод суши» (1956).

Формирование химического состава подземных вод рассмотрено в книгах: А. М. Овчинникова «Гидрогеохимия» (1970), К. Е. Питьевой «Основы региональной геохимии подземных вод» (1969), Е. В. Посохова «Формирование химического состава подземных вод» (1969) и «Общая гидрогеохимия» (1975) и др. Сведения о химическом составе подземных вод отдельных областей Советского Союза приведены в учебниках по региональной гидрогеологии Г. Н. Каменского (1953), М. М. Толстихиной и Н. И. Толстихина, О. К. Ланге (1953—1963), А. М. Овчинникова (1965) и др.

Изложение проблем гидрогеохимии в настоящем учебнике обосновано с позиций понятия о подземной воде как сложной природной системе, характеризующейся единством и взаимообусловленностью химических и динамических свойств, которые определяются особенностями системы, а также вмещающей и окружающей сред. Вмещающая среда — это прежде всего порода с присущими ей литолого-геохимическими особенностями, фильтрационными свойствами, характером включения вод в породы и прочими водно-физическими свойствами. Окружающие среды — атмосфера, биосфера и др. Единство и взаимообусловленность химических и динамических свойств системы «подземная вода» проявляется в изменении одного из этих свойств в результате изменения другого.

Настоящее учебное пособие содержит шесть глав. Первая посвящена общим вопросам гидрогеохимии: структуре подземных водных растворов, химическому и газовому составу подземных вод, а также классифицированию подземных вод по химическому составу. Во вторую главу вошли вопросы, относящиеся к теоретическим основам гидрогеохимии, — миграции компонентов в подземных водах, физико-химическим равновесиям, кинетике процессов миграции и формам миграции компонентов в подземных водах. В третьей главе показано формирование химического состава подземных вод с позиций источников их компонентного



состава; факторов, обуславливающих деятельное состояние источников; процессов формирования состава подземных вод. Приведены основные физико-химические модели подземных вод в виде генетических гидрогеохимических типов. В четвертой главе рассмотрены аспекты региональной гидрогеохимии в соответствии с систематизацией подземных вод по природным признакам, проведенной в целях изучения региональных гидрогеохимических условий. Выделены подземные воды артезианских бассейнов платформенных областей, межгорных впадин с учетом разнообразия условий залегания и приуроченности грунтовых вод к различным климатическим зонам, а также формирование химического состава подземных вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов, вулканогенных областей и районов с вечной мерзлотой.

Пятая глава посвящена прикладной гидрогеохимии — геохимической характеристике основных месторождений подземных вод (промышленных, лечебных, термальных, хозяйственно-питьевого назначения). Здесь рассмотрены также общие вопросы поисков гидрогеохимическим методом рудных, нефтяных и газовых месторождений. Уделено большое внимание гидрогеохимическим исследованиям в целях охраны геологической среды от загрязнения, охраны качества подземных вод в условиях эксплуатации для водоснабжения. Показаны изменения гидрогеологических и инженерно-геологических условий, происходящие в обстановке техногенезиса под воздействием физико-химических процессов в системе «подземная вода — порода».

Шестая глава включает методы гидрогеохимических исследований. Наряду с традиционными (гидрогеохимическое картирование и районирование) рассмотрены методы комплексной прогнозной оценки качества подземных вод и разработки природоохранных рекомендаций. Специально представлены принципы решения генетических и прикладных гидрогеохимических задач статистическими методами в целях прогноза качества подземных вод и прогноза гидрогеохимических аномалий загрязнения, дана развернутая методика определения фоновых и аномальных концентраций гидрогеохимических показателей.

Многочисленность и разнообразие вопросов, рассмотренных в учебнике, вызваны сложностью и многогранностью проблем гидрогеохимических закономерностей и формирования химического состава подземных вод в естественных и техногенных условиях, а также необходимостью их решения с позиций комплексного рассмотрения максимального числа задач.

Разделы II.2 и II.3 написаны кандидатом геолого-минералогических наук А. В. Леховым; раздел «Лечебные подземные воды» в V.1 составлен при участии кандидата геолого-минералогических наук В. М. Семеновой.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГИДРОГЕОХИМИИ

## 1.1. СТРУКТУРА ПОДЗЕМНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Подземная вода представляет собой сложную физико-химическую систему, состоящую из многочисленных, находящихся в подвижном равновесии минеральных, органических и газовых соединений. Вся эта система находится в сложном, часто неравновесном, взаимодействии с вмещающей и окружающей ее средами. Вмещающая среда представлена преимущественно породами; окружающая — атмосферой, нефтями, микрофлорой и др.

Вода характеризуется сложным изотопным составом. Изотопов водорода три. Из них два — протий  $H^1$  и дейтерий  $H^2$  — стабильные, а третий —  $H^3$  — радиоактивный. Они составляют соответственно 99,984; 0,016 и  $n \cdot 10^{-13}\%$ . Изотопов кислорода шесть:  $O^{14}$ ,  $O^{15}$ ,  $O^{16}$ ,  $O^{17}$ ,  $O^{18}$ ,  $O^{19}$ . Наиболее распространены первые три — 99,763; последние три — 0,036—0,202%. Литературные данные свидетельствуют о преобладании в подземных водах молекул  $H_2O^{16}$  и повышенном содержании молекул  $H_2O^{18}$ . Отношение содержания в воде  $H_2/H_1 = 0,00015$ , а отношение  $O_{18}/O_8 = 0,002$ . Значительные изменения в изотопном составе воды связаны с фазовыми преобразованиями пар—жидкость—лед.

Вода в форме  $H_2O$  обладает рядом особенных свойств. Например, максимальными величинами теплоемкости, теплоты плавления, теплоты парообразования, диэлектрической постоянной; уменьшением объема при плавлении, увеличением плотности в интервале температуры от 0 до  $+4^\circ$ , достижением в этом интервале максимальной ее величины ( $1 \text{ г/см}^3$ ), а при повышении температуры более  $+4^\circ$  — уменьшением плотности; максимальной величиной поверхности натяжения.

Молекула  $H_2O$  представляет собой тетраэдр с ядром атома кислорода в центре. Ядра атомов водорода располагаются на вершинах сторон тетраэдра. Таким образом молекула  $H_2O$  в структурном отношении является диполем; в качестве структурной единицы воды — это гидроль. Как правило, подземная вода, как и в целом природная вода, представляет собой соединение из двух, трех гидролей и более. Гидроли связаны между собой водородными и ковалентными связями. Водородные образуются за счет существования неподеленных пар электронов и атомов водорода в молекуле воды. Тетраэдрическая модель с водородными связями между молекулами предложена Дж. Берналом и Р. Фаулером в 40-х годах XIX в.

Теория строения воды, основанная на тетраэдрической модели молекулы воды и водородных связях, известна как полнигидрольная, исходя из которой вода — система полимеров гидроля ( $\text{H}_2\text{O}$ ), т. е. полигидролей. Существуют и другие теории, однако в их основе также заложено представление о водородных связях. Молекулы воды совершают тепловое движение около временных положений равновесия, в процессе которого накапливается энергия, обуславливающая скачкообразное перемещение молекул в новое положение равновесия. При этом происходит разупорядочение структуры, нарушение водородных и ковалентных связей. Явление нарушения структуры определяет взаимодействие воды с породами.

Диссоциации подвергается незначительная часть молекул воды ( $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ), что определяется малой величиной ионного произведения ( $K_w = 10^{-14}$ ). Реакция воды при  $22^\circ\text{C}$  может быть нейтральной (концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны), щелочной (концентрация ионов  $\text{OH}^-$  превышает концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), кислой (концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  превышает концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ ). Обычно щелочность и кислотность воды характеризуются через  $\text{pH}$  (показатель концентрации в воде ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  с обратным знаком); при  $\text{pH} = 7$  у воды нейтральная реакция, при  $\text{pH} < 7$  — кислая (преобладают ионы  $\text{H}^+$ ) и при  $\text{pH} > 7$  — щелочная (преобладают ионы  $\text{OH}^-$ ).

Подземные воды часто имеют реакцию, близкую к нейтральной, реже — кислую или щелочную. Кислотность подземных вод определяется наличием в них повышенных концентраций серной и соляной кислот, а также углекислоты; щелочность — повышенной концентрации карбоната натрия.

Важной характеристикой воды является окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$ . Он определяет способность воды участвовать в окислительных или восстановительных реакциях. Величина его представляет собой разность потенциалов между электродами, измеряющими потенциал ионизации водорода, и электродами, сделанными из материалов, нейтральных по отношению к окислительно-восстановительным реакциям. Положительные величины  $E_h$  характеризуют тенденцию воды к окислительным процессам, а отрицательные — к восстановительным.

В подземной воде-растворе молекулы и ионы растворенных веществ совершают, как и молекулы воды-растворителя, колебательное тепловое движение и подобно молекулам воды-растворителя, накопив необходимую энергию, перемещаются в новое положение равновесия. Около любого временного положения равновесия молекулы воды и молекулы и ионы растворенных веществ осуществляют до тысячи колебаний. Перемещение в новое положение равновесия носит трансляционный (переносный) характер; оно соответствует самодиффузии. В то же время перемещение скачкообразно, число скачков велико (до 600 млн скачков в 1 с). Скачки активированные, так как совершаются под влиянием энергии активации, достаточной для преодоления притяжения со-

седних молекул и ионов. Энергия активации накапливается в результате колебаний молекул и ионов около положений равновесия. При этом для скачков, совершаемых молекулами воды, энергия гидратации  $E$  соответствует диссоциации воды. Для характеристики трансляционного движения молекул и ионов растворенных в воде веществ употребляется энергия активации  $\Delta E$ ; это энергия, дополнительная к энергии, необходимой для скачков молекул воды. Она и определяет гидратацию в растворе. Величина  $\Delta E$  для разных молекул и ионов может быть положительной или отрицательной. Положительная ослабляет трансляционное перемещение (натрия, кальция, магния, карбоната и гидрокарбоната). Требуется большая энергия для разрушения их связей с другими ионами и молекулами воды и трансляционного их перемещения в новое положение равновесия. Отрицательная величина  $\Delta E$  усиливает трансляционное перемещение калия, хлора, сульфат-иона.

На трансляционное перемещение молекул и ионов растворенных в воде веществ оказывают влияние гравитационное, магнитное и электрическое поля Земли. Под их влиянием трансляционное перемещение молекул и ионов получает определенную направленность, так, под влиянием гравитационного поля — вертикально вниз; магнитного — также вертикально вниз. Все это значительно усложняет структуру подземных водных растворов.

## 1.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды содержат большое количество минеральных компонентов; в них обнаружено более 60 элементов таблицы Д. И. Менделеева. Но все они имеют различное распространение, частоту встречаемости, концентрации. При этом в различно залегающих подземных водах одни и те же элементы характеризуются разными концентрациями. Исходя из относительной концентрации, компоненты делятся на главные (макрокомпоненты) и второстепенные (микрокомпоненты). В целом макрокомпоненты часто достигают 95—96% суммарной минерализации подземных вод; на микрокомпоненты приходится от 5 до 10%. Такое деление компонентов обуславливается распространенностью соответствующих минеральных соединений в литосфере и их растворимостью, поскольку последние широко участвуют в формировании химического состава подземных вод. Растворимость минеральных соединений влияет на относительную концентрацию компонентов в подземных водах следующим образом: чем выше растворимость соединений, тем больше концентрация компонентов данного соединения в воде.

Возрастание минерализации подземных вод осуществляется за счет поступления в них более растворимых соединений; макрокомпонентный состав минерализованных вод обычно соответствует минеральным соединениям с высокой растворимостью.

К макрокомпонентам подземных вод относятся анионы:  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (или  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) и катионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  (или  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ). Макрокомпоненты-анионы пресных подземных вод:  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Соединения  $\text{SiO}_3^{2-}$  представлены в литосфере слаборастворимыми силикатными и алюмосиликатными минеральными соединениями, входящими в кварцевые и полевошпатовые песчаные породы. Соединения  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  формируются при выщелачивании терригенных и карбонатных пород, характеризующихся слабой растворимостью слагающих их минеральных соединений. В слабоминерализованных подземных водах макрокомпоненты-анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) формируются при растворении относительно хорошо растворимых сульфатных пород, а в минерализованных — это хлор-ионы ( $\text{Cl}^-$ ), которые формируются в подземных водах при переходе в воду ионно-солевого морского комплекса и растворения галогенных пород. Как правило, в группах вод с различной минерализацией макрокатионный состав менее постоянен и однороден, что определяется значительным разнообразием катионов в соединениях с разной растворимостью. Так, в формировании макрокомпонентного состава пресных гидрокарбонатных подземных вод принимают участие минеральные кальциевые, магниевые и натриевые соединения.

По А. П. Виноградову, к микрокомпонентам относятся элементы с кларком меньше  $10^{-3}\%$ ; содержание соответствующих компонентов в водах составляет 10 мг/л. К микрокомпонентам, наиболее часто встречающимся в подземных водах, относятся  $\text{Fe}_{\text{обш}}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др. Всего известно более 40 микрокомпонентов, из которых около 30 хорошо изучены.

Как для макро-, так и для микрокомпонентов характерно разграничение на группы, каждая из которых включает элементы, распространенные в различных гидрогеологических условиях и приуроченные к водам с различной минерализацией. Так, в пресных подземных водах широко распространены железо, медь, цинк, свинец, азотные соединения, фтор и другие, в минерализованных — бор, бром, иод, рубидий, цезий. Выделяется группа микрокомпонентов, значительно распространенных как в пресных, так и в минерализованных подземных водах; их примером является стронций, литий. Среди микрокомпонентов имеют место анионообразующие (As, Se, Mo, I), щелочные металлы (Li, Rb, Zs), халькофильные элементы (Zn, Cu, Pb, Ag), рассеянные элементы (Be) и радиоактивные (U, Ra). Фоновые концентрации микрокомпонентов различны: от тысячных и миллионных долей микрограммов до нескольких граммов в литре. В пресных водах преобладают концентрации микрокомпонентов от долей микрограммов до нескольких миллиграммов в литре; в слабоминерализованных — от единиц миллиграммов до нескольких десятков миллиграммов в литре; в минерализованных и сильноминерализованных — от десятков миллиграммов до нескольких сотен миллиграммов в литре.

### 1.3. ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды содержат в растворенном виде многие газы. Наиболее распространены в подземных водах кислород, углекислый газ, азот, сероводород, углеводородные газы, водород и гелий. Они характеризуются различными генезисом, концентрациями, приуроченностью к гидрогеологическим обстановкам и к подземным водам с различной минерализацией, размещением по вертикальному разрезу в пределах изученной части земной коры. По условиям генезиса газы, растворенные в подземных водах, подразделяются на газы атмосферного, магматогенного, биогенного, хемогенного, термометаморфического, радиолитного происхождения.

Кислород в подземных водах имеет атмосферное происхождение, в незначительных концентрациях может образовываться при радиолитизе (разложении) воды. Кислород обладает значительной химической активностью и в то же время способностью связываться. Последнее определяет ограниченное распространение кислорода в подземных водах по вертикальному разрезу, что выражается в его присутствии только в подземных водах зоны интенсивного водообмена, т. е. до глубин около 300—500 м (редко более). Таким образом, кислород присутствует в основном в пресных подземных водах. Концентрации растворенного кислорода колеблются от десятых долей до десятков кубических сантиметров в литре. Концентрация его в подземных водах зависит от проницаемости пород: чем больше проницаемость, тем выше концентрация.

Углекислый газ характеризуется большим генетическим разнообразием. В разных природных обстановках он может иметь в подземных водах атмосферное, биогенное, магматогенное, хемогенное и термометаморфическое происхождение. Углекислый газ атмосферного происхождения содержится только в водах верхней части земной коры, приуроченных к обстановке интенсивного водообмена. Концентрация его, как правило, не превышает десятых долей кубических сантиметров в литре. Углекислый газ биогенного происхождения распространен в подземных водах более широко; в верхней части земной коры, а также в глубокозалегающих водах артезианских бассейнов. В верхней части он связан в основном с абиогенным и биогенным разложением органических веществ почв, а в глубине — с разложением органических веществ водовмещающих, главным образом глинистых пород. Концентрация биогенного углекислого газа значительно превышает концентрацию углекислого газа атмосферного происхождения и достигает десятков и сотен кубических сантиметров в литре (иногда более). Углекислый газ магматогенного происхождения характерен для подземных вод горно-складчатых областей, приуроченных часто к зонам тектонического нарушения. Его концентрация достигает сотен и тысяч сантиметров в литре. Хемогенный углекислый газ формируется в малоподвижных водах, приуроченных к осадоч-

ным глинистым отложениям, в результате восстановления сульфатов: восстановительные условия преимущественно развиты в глубоких частях артезианских бассейнов, но также локально и в верхней части земной коры на участках, сложенных слабопроницаемыми отложениями. Воды со значительной концентрацией хемогенного углекислого газа имеют различную минерализацию (от пресных до сильноминерализованных) и компонентный состав.

Углекислый газ термометаморфического происхождения присутствует только в высокотемпературных подземных водах, приуроченных к глубоким частям артезианских бассейнов и к зонам тектонических нарушений в горно-складчатых областях. Он формируется при разложении под влиянием высоких температур осадочных карбонатных и магматических пород. Воды артезианских бассейнов, содержащие углекислый газ термометаморфического происхождения, сильноминерализованы; воды тектонических нарушений в горно-складчатых областях пресные и слабоминерализованные.

Часто углекислый газ в подземных водах имеет сложное смешанное формирование. Например, атмосферное и биогенное в условиях зоны интенсивного водообмена; хемогенное, термометаморфическое и биогенное в глубоких частях артезианских бассейнов и др.

В целом концентрация углекислого газа в подземных водах с различными условиями залегания колеблется от десятых долей до нескольких тысяч кубических сантиметров в 1 л. В пресных водах зоны интенсивного водообмена в пределах платформенных областей концентрация углекислого газа меньше по сравнению с водами глубоких частей артезианских бассейнов и с водами зон тектонических разломов в пределах горно-складчатых областей.

Азот в подземных водах чаще всего имеет атмосферное, биогенное и магматогенное происхождение. Первый наиболее распространен в зоне интенсивного водообмена, второй — в зоне интенсивного водообмена и в глубоких частях артезианских бассейнов, третий — преимущественно в глубоких частях земной коры в результате дифференциации и дегазации магмы. Концентрация атмосферного азота в подземных водах достигает нескольких кубических сантиметров в 1 л; такие величины характерны для пресных вод зоны интенсивного водообмена. В минерализованных водах глубоких частей артезианских бассейнов концентрация азота находится в пределах от первых десятков до нескольких сотен (реже более 400—500) кубических сантиметров в 1 л.

Сероводород в подземных водах имеет главным образом биогеохимическое и термохимическое происхождение. Первое связано с восстановлением сульфатов в присутствии органического вещества при участии сульфатвосстанавливающих бактерий. Этот процесс наиболее широко распространен в восстановительных условиях погруженных и глубоких частях артезианских бассейнов и протекает там в минерализованных и высокоминерализованных подземных водах осадочных отложений; значительно реже — в

зоне интенсивного водообмена, где восстановительные условия носят локальный характер. Концентрация сероводорода биогеохимического происхождения в погруженных и глубоких частях артезианских бассейнов достигает сотен и даже первых тысяч кубических сантиметров в литре.

Угледородные газы биохимического происхождения формируются при разложении рассеянных органических веществ осадочных отложений, а также нефтей в глубоких частях артезианских бассейнов. Содержание органических веществ в осадочных отложениях около  $70 \cdot 10^{14}$  т. Разложению органических веществ нефтей водами способствуют повышенные скорости их фильтрации; при слабой подвижности вод разрушение нефтяных залежей практически отсутствует. Наиболее широко распространены среди углеводородных газов метан  $\text{CH}_4$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , а менее — другие гомологи метана. Содержание метана в подземных водах достигает десятков процентов, а его гомологов — только единиц. В целом в подземных водах концентрация углеводородных газов составляет от десятых до  $5-8 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  воды. Особенно высока концентрация углеводородных газов в водах нефтегазоносных районов.

Водород присутствует в водах в растворенном виде вследствие разложения воды, которое осуществляется под действием радиоактивных элементов, в результате химического взаимодействия воды с окислами металлов и при высоких температурах на контакте вода — порода; метаморфизации органических веществ осадочных пород органическим, радиоактивным термokatалитическим путем.

Гелий в подземных водах преимущественно радиогенного происхождения. Его концентрации колеблются от тысячных до десятых долей, иногда приближаются к  $1 \text{ см}^3/\text{л}$ . Помимо радиогенного гелия присутствует гелий атмосферного происхождения; но его концентрация очень незначительна, до  $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{л}$ .

Общая концентрация гелия в подземных водах определяется положением последних в вертикальном разрезе земной коры. Выделяются два гидрогеологических этажа с характерными концентрациями гелия. Верхний этаж, приуроченный к зоне интенсивного водообмена, с низкими (до  $n \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{л}$ ) концентрациями гелия. Его концентрация здесь повышается в тектонических нарушениях за счет поступления по ним радиогенного гелия из фундамента.

Нижний этаж приурочен к осадочной толще погруженных и глубоких частей артезианских бассейнов, в пределах которых распространены минерализованные воды, содержащие радиогенный гелий от сотых долей до  $1-5 \text{ см}^3/\text{л}$ . Концентрация его в различных водоносных комплексах этого этажа неодинакова и зависит от степени тектонической нарушенности водоносных комплексов и степени проницаемости пород. Чем больше эти величины, тем значительнее миграция радиогенного гелия. В целом концентрация гелия в водах рассматриваемого этажа возрастает с глубиной залегания водоносных комплексов. Расстояния, на которые



проникает вверх по разрезу радиогенный гелий, неодинаковы в разных частях земной коры и в каждом конкретном случае определяются условиями миграции. По данным исследований, на расстояние до 1000—1500 м вверх от фундамента в пределах земной коры радиогенный гелий распространяется регионально, а выше — только по тектоническим нарушениям.

#### 1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Классифицирование подземных вод по химическому составу — это подразделение их по гидрогеохимическим параметрам или их совокупности на виды и разновидности. Такое классифицирование осуществляется для 1) региональной характеристики гидрогеохимических условий (по площади и вертикальному разрезу) водоносных комплексов и горизонтов; 2) исследования гидрогеохимического режима, т. е. изменений химического состава вод во времени; 3) обработки и анализа гидрогеохимических данных, полученных при гидрогеологических опытных работах (откачках и др.); 4) интерпретации гидрогеохимических данных при решении прикладных задач (оценке качества подземных вод хозяйственно-питьевого назначения; поисков гидрогеохимическим методом различных месторождений полезных ископаемых; оценке загрязнения подземных вод и др.) и т. д.

Классифицируются подземные воды по минерализации и макрокомпонентам. К настоящему времени опубликовано значительное число классификаций, одни из которых позволяют классифицировать подземные воды только по минерализации, другие — только по компонентному составу.

Таблица 1

Наиболее распространенное деление подземных вод по минерализации в опубликованных классификациях

Воды	В. И. Вернадский (1936)	М. С. Гуревич, Н. И. Толстухин (1961)	М. Г. Вальяшко (1962)	А. В. Шербаков (1962)	В. А. Алексин (1970)	И. К. Зайцев (1972)
	г/л	г/л	г/л	г/л	г/кг	г/л
Пресные	1,0	0,1—1,0	1,0	0,2—1,0	до 1,0	0,5—1,0
Солоноватые	1,0—10,0	1,0—10,0	1,0—35,0	1,0—10,0	1,0—25,0	1,0—10,0
Соленые	10,0—50,0	10,1—52,0	35	10,0—50,0	25,0—50,0	10,0—50,0
Рассолы	50	52,0—500,0		50,0—320,0	50	50—270,0

В большинстве классификаций (табл. 1) выделены группы подземных вод: 1) пресных с минерализацией до 1,0 г/л; 2) солоноватых от 1,0 до 10 г/л; 3) соленых от 10 до 50 г/л; 4) рассольных свыше 50 г/л. В некоторых классификациях группы подразде-

ляются на подгруппы с более дробными диапазонами минерализации (табл. 2).

Выбор классификации в каждом конкретном случае определяется целями, задачами и масштабностью исследований. Так, при обзорных и мелкомасштабных исследованиях следует пользоваться классификацией В. И. Вернадского и близкими к ней; при крупномасштабных — более детальными. При выполнении специальных работ в особо сложных районах возникает необхо-

Таблица 2

Пример детальной классификации подземных вод по минерализации (М. С. Гуревич и Н. И. Толстухин)

Подземные воды	$\Sigma_m$ , г/л
Пресные . . . . .	0,01—1,0
Наиболее пресные . . . . .	0,01—0,03
Очень пресные . . . . .	0,03—0,1
Нормальные пресные . . . . .	0,1 —0,5
Пресноватые . . . . .	0,5 —1,0
Солоноватые . . . . .	1,0—10,0
Слабосоленые . . . . .	1,0— 3,5
Сильносолоноватые . . . . .	3,5—10,0
Соленые . . . . .	10,0—50,0
Слабосоленые . . . . .	10,0—35,0
Сильносолоноватые . . . . .	35,0—50,0
Рассолы . . . . .	50,0
Слабоконцентрированные . . . . .	50,0—100,0
Крепкие . . . . .	100,0—270,0
Очень крепкие . . . . .	270,0—350,0
Сверхкрепкие . . . . .	350,0

димость разработки новой классификации. В этом случае граничные значения минерализации подземных вод выявляются с помощью статистики (путем построения гистограмм и разграничения посредством регрессионного анализа).

При решении прикладных задач минерализация ограничивается числовыми значениями, устанавливаемыми ГОСТом или решаемой целевой прикладной задачей. Так, при оценке эксплуатационных запасов пресных подземных вод выделяются воды с минерализацией до 1 г/л — пригодные для водоснабжения; от 1,0 до 1,5 г/л — ограничено пригодные; от 1,5 до 3,0 г/л — используемые в исключительных случаях.

Классифицирование подземных вод по компонентному составу позволяет получить в обобщенно схематизированном кратком

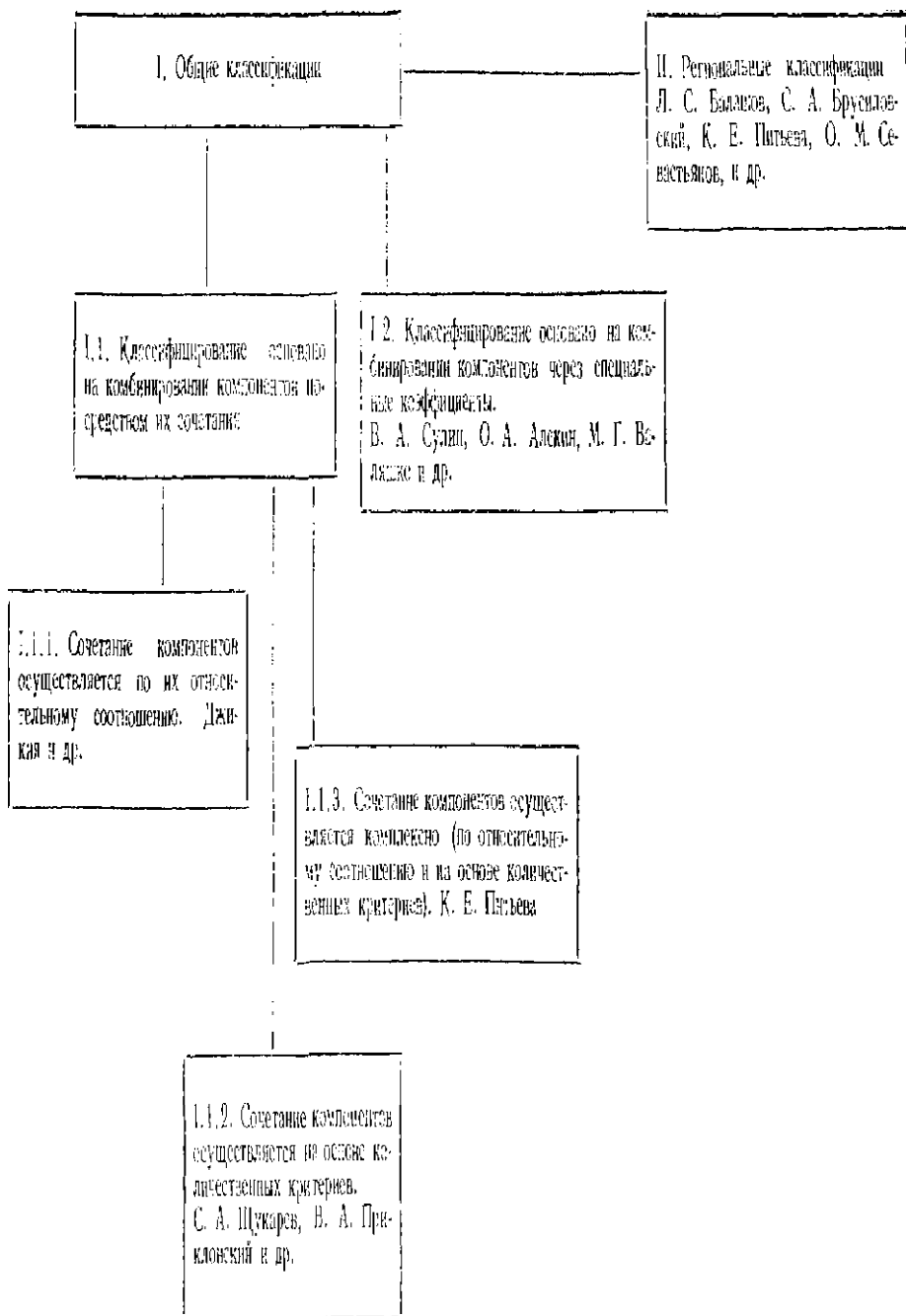


Рис. 1. Общая схема классификаций подземных вод по компонентному составу

виде представление о компонентах вод данного пункта. Классификации по компонентному составу делятся на две категории: 1) общие; 2) региональные (рис. 1).

Общие классификации употребляются для подразделения по компонентному составу подземных вод различного генезиса, приуроченных к разнообразным геолого-гидрогеологическим условиям и территориям. Выделяются две группы общих классификаций: в первую входят классификации с комбинированием компонентов посредством их сочетания (I.1); во вторую — с использованием специальных коэффициентов (I.2). В первом случае вода характеризуется по главным и второстепенным компонентам; во втором — по специфическим компонентам, содержание которых может сильно колебаться и часто быть очень малым.

Общие классификации первой группы, исходя из характера сочетания компонентов, подразделяются на три подгруппы: сочетание компонентов проводится по их соотношению (I.1.1); на основе количественных критериев (I.2.2); комплексно (I.3.3). В классификациях I.1.1 соотношение компонентов устанавливается по относительному преобладанию. В простейших классификациях преобладающими являются обычно один анион и один катион (например, гидрокарбонатная кальциевая вода имеет соотношение  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 + \text{Cl}$ ,  $\text{Ca} > \text{Mg} + \text{Na}$ ); в более сложных классификациях компонентный состав подземных вод отражается с разной степенью детальности (рис. 2, 3). В соответствии с классификациями I.1.2 в наименование воды входят компоненты, превышающие условную граничную величину, исчисляемую эквивалент-процентами. Различными авторами предложены разные значения граничной величины, например, В. А. Приклонским 75, 75—50, 50—25, 25 экв.%, С. А. Шукаревым 25 экв.% и др. (рис. 4). Классификации I.1.3 являются комплексными, потому что в них используется одновременно сочетание компонентов по соотношению и на основе количественных критериев. Примером является классификация, предложенная К. Е. Питьевой, которая содержит в

		Анионы		
Катионы		$\text{HCO}_3$	$\text{SO}_4$	Cl
	Ca			
	Mg			
	Na			

Рис. 2. Простейшая общая классификация подземных вод по компонентному составу

качестве классификационных единиц типы, классы и группы. Типы — наиболее крупные гидрогеохимические совокупности, характеризующиеся в том или ином диапазоне минерализации преобладающим анионом и преобладающим катионом. По преобладанию анионов в подземных водах выделяются гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный типы; катионов — кальциевый, магниевый и натриевый. Классы выделяются в пределах типов на основании соотношения между ионами. Гидрокарбонатный тип содержит классы  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$  и  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$ ; сульфатный —  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$  и  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ ; хлоридный —  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$  и  $\text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4$ .

Анионы	Катионы											
	Na	Na > Ca	Na > Mg	Na > Ca > Mg	Na > Mg > Ca	Ca	Ca > Na	Ca > Mg	Ca > Mg > Na	Ca > Na > Mg	Mg	Mg > Na
Cl												
Cl > SO <sub>4</sub>												
Cl > HCO <sub>3</sub>												
Cl > SO <sub>4</sub> > HCO <sub>3</sub>												
Cl > HCO <sub>3</sub> > SO <sub>4</sub>												
SO <sub>4</sub>												
SO <sub>4</sub> > Cl												
SO <sub>4</sub> > HCO <sub>3</sub>												
SO <sub>4</sub> > Cl > HCO <sub>3</sub>												
SO <sub>4</sub> > HCO <sub>3</sub> > Cl												
HCO <sub>3</sub>												
HCO <sub>3</sub> > Cl												
HCO <sub>3</sub> > SO <sub>4</sub>												
HCO <sub>3</sub> > SO <sub>4</sub> > Cl												
HCO <sub>3</sub> > Cl > SO <sub>4</sub>												

Рис. 3. Сложная общая классификация подземных вод по компонентному составу

Группа — элементарная классификационная единица, характеризующаяся количественно по анионам и катионам, содержание которых равно или превышает 10 экв.% (при общей сумме анионов и катионов 100%). Состав подземной воды записывается в виде формулы с помощью химических индексов. В практической работе достаточно именовать подземную воду по категории «группа», так как принадлежность воды к гидрогеохимическим типам и классам логически вытекает из характеристики гидрогеохимической группы. Пример работы с классификацией: в подземной воде конкретной скважины содержится 7 экв.% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 41Cl<sup>-</sup>, 9Ca<sup>2+</sup>, 4Mg<sup>2+</sup>, 37 экв.% Na; формула состава воды ClNa; типы хло-

Ионы более 25 мг-экв %	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Mg}^{2+}$	1	8	15	22	29	36	43
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	2	9	16	23	30	37	44
$\text{Ca}^{2+}$	3	10	17	24	31	38	45
$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	4	11	18	25	32	39	46
$\text{Na}^+$	5	12	19	26	33	40	47
$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	6	13	20	27	34	41	48
$\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	7	14	21	28	35	42	49

Рис. 4. Пример общей классификации подземных вод с учетом количественного критерия (С. А. Шукарев)

ридный (класс  $\text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4$ ), натриевый (класс  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ ).

К общим классификациям, основанным на комбинировании компонентов с помощью коэффициентов, относятся классификации Н. С. Курнакова (1917), В. А. Сулина (1945), О. А. Алекина (1946), С. А. Дурова (1948), М. Г. Валяшко (1958), А. Н. Павлова и В. Н. Шемякина (1967) и др.

В классификации О. А. Алекина по преобладающему аниону воды делятся на классы гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный. Каждый класс по преобладающему катиону — на группу кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, исходя из значений коэффициентов, — на разное число типов. Общее число типов четыре: I —  $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$  ( $r$  — мг-экв/л). Воды содержат характерные гидрокарбонат-ион и натрий; в гидрокарбонатных водах содержание натрия сильно варьирует — может преобладать, но может составлять незначительные концентрации на фоне других преобладающих катионов. В сульфатных и хлоридных водах натрий, как правило, преобладает над другими катионами.

II —  $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+} < r\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Характерными компонентами вод этого типа являются гидрокарбонат и сульфат натрия.

III —  $r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-} < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$  или  $r\text{Cl}^- > r\text{Na}$ . Специфические компоненты вод этого типа — хлориды кальция и магния.

IV —  $r\text{HCO}_3=0$ . Характерные компоненты — сульфаты и хлориды натрия, кальция и магния.

В классификации В. А. Сулина по коэффициентам выделяются четыре типа вод: I — сульфатно-натриевый  $\frac{r\text{Na}^+ - r\text{Cl}^-}{r\text{SO}_4^{2-}} < 1$ ; характерны соединения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; II — гидрокарбонатно-натриевый  $\frac{r\text{Na}^+ - r\text{Cl}^-}{r\text{SO}_4^{2-}}$ ; характерное соединение  $\text{NaHCO}_3$ .

В формировании вод сульфатно-натриевого типа существенна роль выщелачивания гипса, что обеспечивает те или иные концентрации сульфат-иона. В результате обмена кальция континентальных вод на натрий ионно-солевого комплекса пород морского генезиса в водах формируется сульфат натрия. При обогащенности континентальных вод углекислотой они выщелачивают полевошпатовые породы, при этом формируется гидрокарбонатно-натриевый тип вод; III — хлоридно-магниевый  $\frac{r\text{Cl}^- - r\text{Na}}{r\text{Mg}^{2+}} < 1$ ; характерны

соединения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ; IV — хлоридно-кальциевый  $\frac{r\text{Cl}^- - r\text{Na}^+}{r\text{Mg}^{2+}}$ ; характерны соединения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Формирование подземных вод этих двух типов протекает в глубинной обстановке в условиях закрытых гидрогеологических структур.

По преобладающему аниону в каждом типе выделяются группы гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных вод, а в каждой группе — по преобладающему катиону — подгруппы кальциевых, магниевых и натриевых вод.

Региональные классификации для характеристики компонентного состава подземных вод составляются по конкретным материалам регионов. Главная их цель — нахождение естественных гидрогеохимических границ генетических групп подземных вод в сложных условиях. К последним относятся условия широкого распространения монотонных по компонентному составу вод, для разграничения которых многие из общих классификаций практически неприменимы. Многие региональные классификации разрабатываются с помощью статистических методов (Брусиловский, 1966; Севастьянов, 1976; и др.). По классификации О. М. Севастьянова и других, по соотношению компонентов с минерализацией выделяются типы вод, по соотношению между компонентами — классы вод и более мелкие номенклатурные единицы.

Наименование одной и той же подземной воды по компонентному составу получается различным при использовании разных классификаций (табл. 3). При выборе классификации следует учитывать содержание классификационных единиц, устанавливающих максимально возможное соответствие с действительным составом подземных вод; простоту в обращении и минимум затрачиваемого времени; возможность установления взаимосвязи меж-

Наименование розлитых вод по компонентному составу на основе классифицирования  
с помощью различных классификаций

$\Sigma_{\text{и}}^{\text{г}}$	Согласно классификации						1.2.				
	Ca	Mg	Na	$\text{HCO}_3$	g/l	С	1.1.1. По преоб- ладанию одного веще- ства	1.1.2. С. А. Шу- вакова	1.1.3. К. В. Пасте- рова	2. А. Су- ряев	М. Г. Зо- ловко
							$\text{HCO}_3\text{Ca}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMgNa}$	преобла- датель- ный тип	карбонат- ный тип
0,6	94,0*	26,7	18,4	445,3	9,0	7,1	$\text{HCO}_3\text{Ca}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMgNa}$	преобла- датель- ный тип	карбонат- ный тип
	4,7	2,08	0,8	7,3	0,18	0,2					
	30,6	14,2	5,2	47,5	1,2	1,3					
0,4	76,0	17,6	1,8	390,8	13,6	7,1	$\text{HCO}_3\text{Ca}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	преобла- датель- ный тип	карбонат- ный тип
	3,8	1,44	0,08	4,8	0,32	0,20					
	36,7	13,5	0,8	45,1	3,0	1,9					
0,9	94,2	34,4	0,96	334,6	87,0	12,6	$\text{HCO}_3\text{Ca}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	преобла- датель- ный тип	карбонат- ный тип
	4,71	2,82	0,26	5,6	1,81	0,38					
	30,2	18,1	1,7	35,0	11,6	2,5					
1,2	108,0	116,2	66022,4	122,0	4251,0	107,000	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	карбонат- ный тип	карбонат- ный тип
	24,1	2,58	2370,54	2,0	38,02	2386,6					
	0,96	0,04	40,0	0,00	1,5	48,5					

\* Среднее значение, мг/л; среднее, (мг-экв-л); литры (мг-экв-л).



Схема соотношения минерализации и анионного состава пресных подземных вод естественного формирования по классификации К. Е. Питьевой

$\Sigma_{\text{м.}}$ г/л	Анионный состав		
	тип	класс	группа
До 0,1—0,2	гидрокарбонатный ( $\text{HCO}_3$ )	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$	гидрокарбонатная ( $\text{HCO}_3$ ); гидрокарбонатная с повышенным сульфат-ионом ( $\text{HCO}_3\text{п. SO}_4$ )
		$\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$	гидрокарбонатная ( $\text{HCO}_3$ ); гидрокарбонатная с повышенным хлор-ионом ( $\text{HCO}_3\text{п. Cl}$ )
От 0,1 до 0,7	гидрокарбонатный ( $\text{HCO}_3$ )	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$	гидрокарбонатно-сульфатная ( $\text{HCO}_3\text{Cl}$ )
		$\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$	гидрокарбонатно-хлоридная ( $\text{HCO}_3\text{Cl}$ )
От 0,5 до 1,0	сульфатный ( $\text{SO}_4$ )	$\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$	сульфатно-гидрокарбонатная ( $\text{SO}_4\text{HCO}_3$ ); сульфатная с повышенным гидрокарбонат-ионом ( $\text{SO}_4\text{п. HCO}_3$ )
	хлоридный ( $\text{Cl}$ )	$\text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4$	хлоридно-гидрокарбонатная ( $\text{ClHCO}_3$ ); хлоридная с повышенным гидрокарбонат-ионом ( $\text{Clп. HCO}_3$ )

ду минерализацией и компонентами и выявление взаимопереходов вод одного состава в другой, а также их сравнения в разных районах.

Региональные классификации практически не отвечают этим требованиям. Кроме того, разработка региональной классификации — трудоемкая задача, и ее составление необходимо только при решении сугубо специальных вопросов в специфических гидрогеохимических условиях. При стандартных условиях затраты на составление региональной классификации не оправданы.

Использование общих классификаций, основанных на комбинировании компонентов с помощью коэффициентов, мало целесообразно из-за слабого соответствия номенклатурного классификационного положения подземной воды реальному ее состоянию. Как было показано выше, в этих классификациях очень широк диапазон числовых значений компонентов — от следов до 100%. Поэтому, когда подземная вода, исходя из любой рассмотренной классификации, относится к конкретному типу или классу, например хлоркальциевому типу (по В. А. Сулину), неизвестно, будет

ли хлористый кальций специфическим компонентом или преобладающим.

Наиболее полно отвечает требованиям классифицирования подземных вод по компонентному составу классификация автора. Она обоснована с физико-химических позиций и содержит группы вод с компонентным составом, характеризующиеся конкретным диапазоном минерализации (табл. 4).

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИИ

## II.1. ПОНЯТИЕ О МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Понятие о миграции элементов геохимиками трактуется как распространение элементов в пространстве и времени. Гидрогеологами — как перенос вещества и тепла (массотеплоперенос) в подземных водах при участии процессов массообмена. В гидрогеохимии это пространственно-временное перемещение компонентов в системах, образуемых подземными водами с различными средами, протекающее под воздействием свойств компонентов и сред и приводящее к качественным изменениям состава вод. Водная миграция компонентов осуществляется при двух процессах: массообмена и массопереноса. Подземные воды с вмещающими и окружающими их средами образуют миграционные системы. Наиболее распространены в природе такие системы, как подземная вода, подземная вода—порода, подземная вода—порода—газ, подземная вода—порода—газ—органическое вещество. Подземная вода как раствор является подвижной равновесной физико-химической системой, представленной растворителем и растворенным веществом. Миграционные системы, образованные подземной водой с другими средами, — неравновесные подвижные системы.

Компоненты миграционных систем разнообразны и многочисленны, но главных компонентов немного. Из анионов это углерод, сера, хлор, а из катионов — магний, кальций, натрий. Для некоторых типов подземных вод важную роль играют также кремний, фосфор, железо и калий.

Характер компонентов в подземных водах и их концентрация зависят в значительной степени от их химических свойств, которые определяют наряду с их содержанием в породах и другими факторами миграционную способность. Химические свойства компонентов А. Е. Ферсман относил к внутренним факторам миграции. Это прежде всего валентность, ионный радиус, атомная масса. При большей валентности компонента он прочнее удерживается породой и слабее переходит в подземную воду. Исходя из этого интенсивность протекания сорбционных процессов (адсорбции, катионного обмена), определяемая степенью удерживания компонентов породой, сильнее у компонентов с большей валентностью. Интенсивность процессов кристаллизации, определяемая растворимостью, тем сильнее, чем меньше растворимость и, следовательно, чем больше валентность. И наоборот, интенсивность протекания процессов растворения и выщелачивания сильнее у компонентов с меньшей валентностью, т. е. они с большей интен-

сивностью переходят в подземную воду и мигрируют с подземной водой (участвуют в процессах массопереноса).

Валентность для многих элементов определяет растворимость их соединений. Чем больше валентность элементов, тем ниже их растворимость и хуже миграционная способность. Так, малорастворимы соединения трехвалентных  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; больше растворимы соединения двухвалентных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; хорошо растворимы соединения одновалентных  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  и др.

Зависимость водной миграции компонентов от атомной массы подобна зависимости от валентности: компоненты с большей атомной массой сильнее связаны с породой и хуже переходят из породы в подземную воду. Интенсивность процессов растворения и выщелачивания и процессов массопереноса значительнее для компонентов с меньшей атомной массой, а сорбционных процессов и процессов кристаллизации — для компонентов с большей атомной массой. Подобная зависимость существует и между интенсивностью миграции и величинами ионных радиусов: компоненты с большим ионным радиусом интенсивнее участвуют в процессах сорбционных и процессах кристаллизации, а с меньшим — в процессах растворения и выщелачивания и в процессах массопереноса. Ряд, образуемый компонентами-катионами с учетом валентности, атомной массы и ионного радиуса, по убыванию интенсивности сорбционных процессов и кристаллизации и возрастанию интенсивности процессов растворения и выщелачивания (с обратным знаком):  $\text{H}^{+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$  (атомные массы  $\text{Ca} 40,08$ ,  $\text{Mg} 24$ ,  $\text{K} 39$ ,  $\text{Na} 23$ ; ионные радиусы  $\text{Ca} 1,06$ ,  $\text{Mg} 0,78$ ,  $\text{K} 1,33$ ,  $\text{Na} 0,98$ ). По убыванию интенсивности участия в процессах растворения и выщелачивания анионы образуют следующий ряд:  $\text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ .

Большую роль в миграции элементов играет щелочно-кислотный характер водной среды, определяемый особенностями ее состава, в частности величиной  $\text{pH}$ . Выделяются группы элементов, по-разному мигрирующие при различных значениях  $\text{pH}$ . Многие из макрокомпонентов хорошо мигрируют и в щелочной и в кислотной средах (хлор, сульфат, натрий, калий, кальций); из микроэлементов (бром, йод, фтор, литий, рубидий, цезий и др.). Магний в сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 10,5$ ) образует осадок гидроокиси магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; бор лучше мигрирует в щелочной среде. Медь неустойчива при  $\text{pH} > 5,3$ ; при достижении этой величины она начинает выпадать в осадок. Поэтому в подземных водах с нейтральной и щелочной средой медь содержится в едва ощутимых количествах. Свинец наиболее миграционен в водах с  $\text{pH} < 7$ ; наибольшее его количество содержится в водах с  $\text{pH} < 5,5$ .

Помимо щелочно-кислотных условий большое влияние на миграцию компонентов в подземных водах оказывают окислительно-восстановительные процессы. Например, железо и марганец в окислительной среде образуют труднорастворимые соединения  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$  и имеют в связи с этим малую миграционную способность. В окислительной обстановке хорошо мигрируют сера, хром, вана-

дий, образующие растворимые сульфатные, хроматные и ванадатные соединения. В восстановительных условиях  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  переходят в двухвалентную форму; сульфаты переходят в сульфидную форму.

Из газов в восстановительных условиях широко развиты  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ; в окислительной — кислород. Окислительная обстановка в земной коре ограничена верхней частью и распространяется до определенной глубины, ниже которой кислород в подземных водах отсутствует. Глубина распространения кислорода в подземных водах достигает нескольких (четырех, пяти) сотен метров, а в условиях значительной подвижности вод и тысячи метров. Восстановительная обстановка преобладает от глубин 400—500 м, распространяясь ниже по разрезу; но в виде отдельных участков — выше кислородной поверхности, будучи прнуроченной к слабопроницаемым глинистым, обогащенным органическим веществом породам. По данным А. И. Перельмана, в окислительной обстановке величина  $E_h$  колеблется от +700 до —500 мВ.

Миграция компонентов в подземных водах оценивается качественно и количественно. Ее качественная оценка заключается в фиксации химического состава подземных вод разных районов или разных водоносных комплексов одного района, что позволяет делать заключения о перемещении элементов в подземных водах. Изменения в химическом составе подземных вод служат также основанием для выводов относительно участия пород, газов и других источников в миграции компонентов. Количественно миграция компонентов оценивается с помощью численных показателей их перемещения в подземных водах и образуемых миграционных системах. Для этой характеристики широко используются математические приемы, позволяющие решать задачи по ряду гидрогеохимических процессов (сорбции, растворения), известных в гидродинамике как процессы сорбции и десорбции.

На современном этапе при решении миграционных задач особое значение имеет учет миграционных форм компонентов, особенно для минерализованных подземных вод глубоких частей артезианских бассейнов. В пресных и очень слабоминерализованных водах основные компоненты состава практически полностью диссоциированы, а в минерализованных они имеют форму свободных ионов, но чаще сложную (ионных пар др.), находящихся в динамическом равновесии со свободными ионами. Учет миграционных форм вносит существенные коррективы в представления о закономерностях миграции в минерализованных водах карбоиатных и сульфатных компонентов, являющихся основными компонентами широко распространенных в подземной гидросфере карбонатного и сульфатного равновесий. Существенное перепасыщение подземных вод по этим компонентам, полученное без учета миграционных форм, часто оказывается объяснимо с позиций форм миграции. Учет миграционных форм позволяет также правильно оценивать ионную силу минерализованных растворов. Так, неучет незаряженных частиц типа  $\text{HCO}_3^0$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$  приво-

дит к завышению величины ионной силы минерализованных подземных вод.

В гидрогеологии часто пользуются относительной количественной характеристикой миграции компонентов в системе «подземная вода — порода», используя для этого коэффициент водной миграции (Перельман, 1972)

$$K_x = \frac{m_x 100}{an_x},$$

где  $m_x$  — содержание компонента  $x$  в воде, г/л;  $a$  — минерализация воды, г/л;  $n_x$  — содержание компонента  $x$  в породе, %. Это отношение содержания компонента в минеральном остатке воды к его содержанию в водовмещающих породах. Относительная интенсивность миграции компонента  $x$  ( $P_x$ ) по отношению к компоненту  $g$  ( $P_g$ ) равна отношению коэффициентов их водной миграции  $\frac{P_x}{P_g} = \frac{K_x}{K_g}$ . Приведенная формула Перельмана не учитывает продолжительность миграции и позволяет определять интенсивность миграции по количеству перешедших в воду веществ в целом, а не в единицу времени. Интенсивность же миграции компонента  $P_x$  в единицу времени определяется

$$P_x = \frac{1}{b_x} \cdot \frac{db_x}{dt},$$

где  $b_x$  — содержание компонента в изучаемой системе;  $t$  — время.

Применительно к физико-химическим процессам массообмена в системе «вода — порода» интенсивность миграции следует понимать как скорость протекания процесса (например, выщелачивания 1 г компонента  $x$ ). С помощью коэффициентов водной миграции сравнивается миграция одного или ряда одноименных компонентов в различных районах или миграция разных компонентов в одном районе. Обязательным условием использования коэффициента водной миграции является формирование компонентов подземных вод за счет породы. Второе условие — расчет водной миграции компонентов производить для подземных вод с близкой минерализацией; в этом случае, чем больше подвержена порода разложению подземными водами, тем выше коэффициент миграции. В целом большая величина коэффициента миграции свидетельствует о большей интенсивности миграции компонента из породы в подземную воду. Как правило, интенсивность миграции того или иного компонента в различных условиях неодинакова, в связи с чем А. И. Перельманом выделены ряды миграции, характерные для разных геохимических обстановок.

Цель этого раздела — дать понятие о физико-химических равновесиях и их расчетах в подземных водах при контакте с минералами и газами<sup>1</sup>. Подземные воды представляют собой растворы электролитов, газов и органических веществ. Взаимодействуя с газами и породами, они получают или отдают вещества своего состава, стремясь к достижению равновесия.

**Вещество** представляет собой реальную химическую сущность (ион, молекула, твердый осадок и т. д.).

**Система** — группа химических веществ, подлежащих рассмотрению. Границы системы определяются задачей исследования. Например, при растворении кальцита в чистой воде рассматривают систему  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , т. е. все химические вещества, получающиеся в результате реакции кальцита с водой. При растворении кальцита в воде, имеющей или имевшей контакт с углекислым газом, рассматривают систему  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$ . Система называется открытой при условии обмена веществом с окружающей средой. В противном случае система закрыта.

**Фаза** — физически однородная часть системы или совокупность тождественных частей системы, которые могут быть отделены от других фаз механическим способом. В рассматриваемых системах основные фазы — твердая (минералы), жидкая (подземная вода), газовая (воздух).

**Независимые компоненты системы** — минимальный набор химических соединений, достаточный для описания системы. Одна и та же система может быть описана разными наборами независимых компонентов, набор которых однозначно определяет свойства системы. Так, растворение кальцита в воде, контактирующей с углекислым газом, может быть записано:  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$  или  $\text{CaO—H}_2\text{O—CO}_2$ .

Подземная вода по пути фильтрации постоянно обменивается веществом с другими фазами — пороодообразующими минералами и газовыми смесями, чаще всего с воздухом. При этом происходит как поступление, так и вывод вещества, находящегося в растворенном состоянии. Основные прямые и обратные процессы, определяющие химическую сторону обмена веществом, — это: 1) растворение — осаждение; 2) выщелачивание — осаждение; 3) десорбция — адсорбция; 4) ионный обмен. Здесь мы не касаемся микробиологических процессов, которые даже независимо от состава пород могут преобразовывать одни вещества в другие. Наиболее существенны первые два процесса.

**Растворение** — химическая реакция подземной воды с другой фазой, приводящая к ее полному переходу в раствор. Для подземных вод другими фазами будут газы и минералы. Иногда растворение одной фазы может сопровождаться образованием другой фазы, например, растворение кальцита соляной кислотой вы-

<sup>1</sup> Более подробно см. работы [2, 4].

зывает отделение углекислого газа. Растворение обычно происходит на поверхности раздела фаз (частиц минералов, поверхностях раздела газ—вода). Для сложно составленных растворяющихся фаз различают конгруэнтное и инконгруэнтное растворение.

Конгруэнтное растворение сохраняет молярные отношения компонентов раствора, полученных из растворяющейся фазы, равными молярным отношениям тех же компонентов в растворяющейся фазе. Так, для твердого раствора, состоящего из  $N$  молей соли  $A$  и  $M$  молей соли  $B$ , на каждый перешедший в раствор моль соли  $A$  должно перейти  $M/N$  молей соли  $B$ . Если твердую фазу растворять полностью, то растворение солей  $A$  и  $B$  закончится одновременно. При инконгруэнтном растворении вещества входят в раствор с разными скоростями, вследствие чего отношение солей в воде не будет равно отношению солей в растворяющемся веществе, а само вещество будет постепенно изменять состав и нерастворившаяся еще часть будет отличаться по этому отношению от исходной. Примером того и другого растворения могут служить магнезиальные карбонаты, которые при низкой магнезиальности растворяются конгруэнтно, а при высокой (например,  $N_{MgCO_3}$  больше 0,12) — инконгруэнтно, хотя доломиты растворяются конгруэнтно [4].

Выщелачивание — такое же растворение, но не всей твердой фазы, а только ее части. Не всегда можно четко сказать, где растворение, а где выщелачивание. Условно считается, что если нерастворимая часть твердой фазы сохраняет структуру и форму, то это выщелачивание. В противном случае, при разрушении нерастворимой части, ее оседании и переносе частиц во взвешенном состоянии, происходит растворение.

Осаждение — химическая реакция, обратная растворению, происходит в пересыщенных осаждающимся веществом растворах. Причинами пересыщения могут быть изменения термодинамических условий (температуры и давления), смешение вод различного состава, каждая из которых может не быть пересыщенной. Осаждение из чистых растворов, абсолютно не содержащих других фаз, требует довольно больших перенасыщений, но подземные воды практически всегда пребывают в контакте с твердой фазой.

Адсорбция для подземных вод — процесс поглощения растворенных веществ (адсорбатов) породами (адсорбентами) на поверхности раздела фаз. Десорбция — обратный процесс. Различают физическую и химическую адсорбцию. При физической адсорбции вещество не теряет индивидуальных свойств в адсорбированном состоянии и накапливается на поверхности адсорбента в виде мономолекулярного слоя, при химической адсорбции вещество вступает в реакцию с веществом адсорбента. Наибольшее значение адсорбция имеет при изучении движения загрязняющих веществ в подземных водах.

Ионный обмен — замещение одних ионов поверхности твердой фазы другими. Преимущественно рассматривается обменная



адсорбция, т. е. замена одного адсорбата другим на поверхности адсорбента. По знаку заряда ионов различают катионный и анионный обмен.

В реальных растворах между заряженными ионами возникает электростатическое взаимодействие. Кроме того, ионы и нейтральные молекулы взаимодействуют с дипольными молекулами воды, образуя гидратные оболочки, структура которых отличается от структуры чистой воды. Для учета этих явлений используют так называемую термодинамическую концентрацию или активность ( $a$ ), характеризующую эффективную для реакций концентрацию веществ в растворе. Отношение активности вещества к его концентрации называют коэффициентом активности ( $\gamma$ ).

Активность — величина безразмерная, так как ее истинное определение пошло от мольных долей. Вследствие этого при употреблении молярности коэффициент активности должен иметь размерность, обратную концентрации, т. е. моль<sup>-1</sup> кг H<sub>2</sub>O.

Коэффициент активности ионов описывается теорией Дебая-Хюккеля, представляющей собой модель взаимодействия ионов. В первом приближении, моделируя ионы точечными зарядами и считая взаимодействие чисто электростатическим, коэффициент активности иона определяется (1 приближение теории)

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I};$$

$$A = 1,825 \sqrt{\rho/(\epsilon T)} / (\epsilon T);$$

$$I = 0,5 \sum_i m_i z_i^2;$$

$$I < 0,005 \text{ моль/кг H}_2\text{O},$$

где  $z_i$  — заряд иона  $i$ ;  $\rho$  — плотность воды;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  $I$  — ионная сила раствора;  $T$  — температура, К.

Так, ионная сила 0,02 молярного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 $I = 0,5 [m_{\text{Na}^+} 1^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} (-2)^2] = 0,5 (0,04 + 0,024) = 0,06 \text{ моль/кг H}_2\text{O}.$

а коэффициенты активности ионов при нормальном давлении 0,1 МПа и температуре 25° С (298,15 К) ( $A = 0,5094 \text{ моль}^{1/2} \text{ кг H}_2\text{O}^{1/2} \text{ град}^{3/2}$ )

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,5094 \cdot 1^2 \sqrt{0,06}} = 0,7503 \text{ моль}^{-1} \text{ кг H}_2\text{O},$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,5094 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,06}} = 0,3169 \text{ моль}^{-1} \text{ кг H}_2\text{O}.$$

При учете размеров ионов коэффициент активности определяется из выражения (2-е приближение теории Дебая-Хюккеля)

$$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}}; \quad I < 0,2 - 0,5;$$

$$B = 50,29 \sqrt{\rho/(\epsilon T)},$$

где  $a_i^0$  — теоретическая величина радиуса гидратированного иона, см.

Для ранее рассмотренного примера получим при тех же условиях

$$(B = 0,3284 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1/2} \text{ кг H}_2\text{O}^{1/2} \text{ град}^{1/2})$$

$$a_{\text{Na}^+}^0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{-0,5094 \cdot 1^2 \sqrt{0,06}}{1 + 0,3284 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-8} \sqrt{0,06}} = -0,09440;$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0,8046.$$

Аналогично получим

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,4192.$$

Видно, что коэффициенты активности, рассчитанные по первому и второму приближению теории, значительно разнятся, особенно для сульфат-иона (24% относительно второго приближения).

Для высоких значений ионной силы используют третье приближение теории Дебая-Хюккеля, учитывающее наблюдаемое экспериментально повышение коэффициентов активности в солевых водах

$$\lg \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} + C I,$$

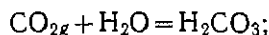
где  $C$  — эмпирическая константа для каждого электролита, определяется экспериментально.

Поведение коэффициентов активности основных ионов в зависимости от ионной силы раствора при стандартных условиях ( $P=0,1$  МПа и  $t=25^\circ\text{C}$ ) показано на рис. 5, значения  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $a$  приведены в табл. 5, 6.

### Гомогенные и гетерогенные равновесия

Гомогенные равновесия рассматриваются между веществами, определяющими состав раствора (подземной воды), т. е. ионами и молекулами (например,  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ).

Гетерогенные равновесия рассматриваются между веществами, входящими в состав разных фаз, например между минералом и подземной водой, газом воздуха и подземной водой:



где  $g$  — газ,  $s$  — твердое вещество.

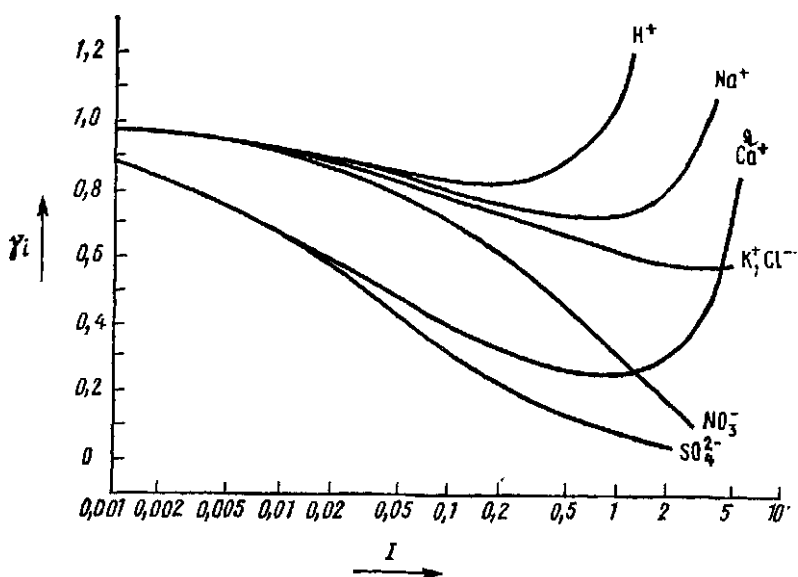
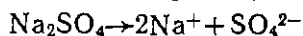


Рис. 5. Зависимость коэффициента активности ионов от ионной силы раствора [2]

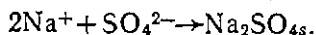
Таблица 5  
Коэффициенты уравнения Дебая-Хюккеля

t, °C	A		B · 10 <sup>-8</sup>		C для NaCl
	0,1 МПа	10 МПа	0,1 МПа	10 МПа	
0	0,4912	0,4885	0,3247	0,3246	0,017
5	0,4942	0,4915	0,3254	0,3253	0,022
10	0,4976	0,4949	0,3261	0,3260	0,027
15	0,5012	0,4985	0,3268	0,3267	0,032
20	0,5052	0,5025	0,3276	0,3275	0,037
25	0,5094	0,5067	0,3284	0,3282	0,041
30	0,5139	0,5111	0,3292	0,3290	0,045
35	0,5186	0,5158	0,3300	0,3299	0,047

В подземных водах, контактирующих с минералами и газами, протекают химические реакции. Многие из этих реакций обратимы. Например, при растворении тенардита происходит реакция растворения (прямая)



и реакция осаждения (обратная)



Обе реакции происходят одновременно, но если раствор недонасыщен солью (не достиг состояния равновесия), то скорость пря-

мой реакции выше, чем обратной. Выбор направления реакции обычно зависит от того, что мы рассматриваем — растворение или осаждение. Растворение записывают:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ; осаждение наоборот:  $2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

В случае равновесия системы скорость реакции растворения равна скорости реакции осаждения и соотношение термодинамических концентраций или активностей веществ определяется законом действия масс:

Таблица 6

Эффективные диаметры ионов  
в растворе

Ион	$\frac{r}{a} 10^8$ см	Ион	$\frac{r}{a} 10^8$ см
$\text{H}^+$	9,0	$\text{CaOH}^+$	4,5
$\text{Na}^+$	4,0	$\text{MgOH}^+$	6,5
$\text{K}^+$	3,0	$\text{CaHCO}_3^+$	6,0
$\text{Ca}^{2+}$	5,0	$\text{MgHCO}_3^+$	5,5
$\text{Mg}^{2+}$	6,5	$\text{NaCO}_3^-$	4,5
$\text{OH}^-$	3,5	$\text{HSO}_4^-$	4,0
$\text{Cl}^-$	3,0	$\text{NaSO}_4^-$	4,3
$\text{HCO}_3^-$	5,4	$\text{KSO}_4^-$	3,5
$\text{CO}_3^{2-}$	5,4		
$\text{SO}_4^{2-}$	4,0		

Примечание. Для  $\frac{r}{a}$  прочих ионных пар можно считать  $a 10^8 = 4$  см.

где большие буквы обозначают вещества, а малые — их стехиометрические коэффициенты.

Так, для реакции диссоциации иона гидрокарбоната  $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  можно записать

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Иногда эту величину называют константой диссоциации. Для минералов (если их активность равна 1) используют произведение активностей ионов (IAP) как показатель насыщения раствора, например для тенардита

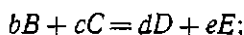
$$\text{IAP} = a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

$$K_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}.$$

Соотношение записано для гетерогенной реакции. В случае чистого минерала при  $P=0,1$  МПа активность минерала  $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1$ . Константа равновесия в этом случае называется произведением растворимости

$$L_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Для гомогенных реакций константу равновесия обычно обозначают  $K$ , и для реакции, записанной в общем виде



$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c},$$

при  $IAP < L_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  раствор недонасыщен, при  $IAP = L_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  — равновесен, при  $IAP > L_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  — пересыщен.

Обычно химические реакции рассматриваются как энергетические процессы. Система в состоянии равновесия обладает минимальной энергией. Неравновесная система будет самопроизвольно изменяться с освобождением энергии. Мерой энергии системы при постоянных  $P$  и  $T$  является свободная Гиббса ( $G$ )

$$G = H - TS,$$

где  $H$  — энтальпия, Дж/моль;  $S$  — энтропия, Дж/(моль·град). Единицами энергий в термодинамике обычно являются термодинамические калории. Хотя эта единица не входит в систему СИ, мы будем ее использовать, так как большинство справочников по термодинамическим расчетам составлены с ее применением.

Для работы с энергетическими величинами всегда выбираются некоторые стандарты.

В стандартном состоянии активность любого чистого вещества равна единице. Для твердых веществ и для воды (в нашем случае разбавленных водных растворов) за стандартное состояние принимается чистое вещество, например чистая вода. Для растворенных веществ стандартным состоянием является гипотетический идеальный ( $a_i = m_i$ ) одномолярный раствор.

Для описания равновесий необходимо знать величины свободной энергии различных веществ, при этом достаточно знать величину стандартной свободной энергии образования вещества, т. е. свободную энергию реакции при образовании 1 моля вещества в стандартном состоянии из стабильных элементов. Эту энергию условились считать равной нулю. Так, стандартная свободная энергия образования ромбической модификации серы (стабильной) при 298,15 К равна нулю, однако моноклиальная модификация серы при тех же условиях нестабильна (метастабильна) и ее стандартная свободная энергия образования больше нуля. Активности той и другой модификации тем не менее равны единице. Так же приравнивается к нулю стандартная свободная энергия образования водородного иона в водном растворе. Обозначают стандартную свободную энергию образования  $\Delta G_f^0$  при 0,1 МПа давления, а температуру обычно записывают нижним индексом, например  $\Delta G_f^0_{298}$ .

Для системы, находящейся в равновесии, стандартная свободная энергия реакции равна сумме стандартных свободных энергий образования продуктов реакции за вычетом стандартных свободных энергий образования реагентов

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ продуктов} - \sum \Delta G_f^0 \text{ реагентов}.$$

В свою очередь стандартная свободная энергия реакции связана с константой равновесия реакции

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K,$$

где  $K$  — константа равновесия;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R=8,314$  Дж/(моль·град). При  $298,15$  К  $\Delta G_R^0 = -8,314$  Дж/(моль·град)  $298,15$  К,  $\ln 10 \cdot \lg K = -5708 \lg K$  Дж. Принято обозначение для отрицательного десятичного логарифма  $p$ , например  $pK = -\lg K$ . Тогда

$$\Delta G_R^0 = 5708 pK.$$

Сумма

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$$

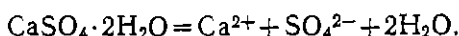
показывает энергию реакции. Если  $\Delta G_R = 0$ , то система равновесна

$$\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} = K;$$

если  $\Delta G_R \neq 0$ , то система неравновесна.

Значения стандартных свободных энергий некоторых веществ приведены в табл. 7.

Рассчитаем произведение растворимости гипса при стандартных условиях.



Тогда

$$L_{GY} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{GY}},$$

где индекс GY обозначает гипс.

Активность гипса равна единице, так как он находится в стандартном состоянии, — чистое твердое вещество. Активность воды в достаточно разбавленных растворах с точностью практических

расчетов можно считать единицей. Следовательно,  $L_{GY} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$ .

Стандартные свободные энергии образования реагентов и продуктов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  (см. табл. 7). Тогда  $\Delta G_R^0 = -553\,913 - 745\,125 - 1\,074\,697 - 1\,800\,043 = 26\,331$  Дж/моль. Следовательно,

$$pL_{GY} = -\lg L_{GY} = \frac{\Delta G_R^0}{5708} = \frac{26\,331}{5708} = 4,61;$$

$$L_{GY} = 10^{-4,61} = 2,451 \cdot 10^{-5}.$$

Стандартные свободные энергии некоторых веществ в стандартном состоянии  
( $T = 298,15 \text{ }^\circ\text{K}$ ;  $P = 0,1 \text{ МПа}$ )

Вещество	Формула	Атомная масса	$-\Delta G_f$ , кДж/моль	Источник
1	2	3	4	5
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	18,015	237,337	1
Газы				
Углекислый газ	$\text{CO}_2$	44,010	394,568	4
Водяной пар	$\text{H}_2\text{O}$	18,015	-228,72	1
Сероводород	$\text{H}_2\text{S}$	34,082	33,58	1
Растворенные вещества				
	$\text{Al}^{3+}$	29,98	485,7	1
	$\text{Ba}^{2+}$	137,36	561,11	1
	$\text{Ca}^{2+}$	40,080	553,913	1
	$\text{CaOH}^+$	57,090	719,29	4
	$\text{CaHCO}_3^+$	101,097	1147,48	4
	$\text{CaCO}_3^0$	100,089	1100,571	4
	$\text{CaSO}_4^0$	136,142	1312,247	2
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	62,025	623,519	4
	$\text{HCO}_3^-$	61,017	587,240	4
	$\text{CO}_3^{2-}$	60,009	528,248	4
	$\text{Cl}^-$	35,453	131,38	1
	$\text{Fe}^{2+}$	55,85	78,92	1
	$\text{FeOH}^+$	72,858	277,6	1
	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	106,874	615,5	1
	$\text{Fe}^{3+}$	55,85	4,6	1
	$\text{FeOH}^{2+}$	72,858	229,56	1
	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	89,866	438,4	1
	$\text{K}^+$	39,102	282,65	1
	$\text{KSO}_4^-$	135,164	1030,41	1
	$\text{Mg}^{2+}$	24,312	455,1	1
	$\text{MgOH}^+$	41,319	627,2	1
	$\text{MgSO}_4^0$	120,374	1213,3	1

1	2	3	4	5
	$MgCO_3^0$	84,321	1000,39	3
	$MgHCO_3^+$	85,329	1048,46	3
	$NH_4^+$	18,040	79,42	1
	$NO_3^-$	78,008	111,41	1
	$Na^+$	22,989	262,05	1
	$NaSO_4^-$	119,052	1010,61	1
	$OH^-$	17,007	157,42	1
	$H_2S_{\text{водн}}$	34,082	27,88	1
	$HS^-$	33,074	-12,06	1
	$HSO_4^-$	97,070	756,26	3
	$SO_4^{2-}$	96,062	745,12	1
	$Sr^{2+}$	87,63	559,82	1

## Минералы, окислы и гидроокислы

Гиббсит	$Al(OH)_3$	78,001	1156,27	1
Портландит	$Ca(OH)_2$	74,095	898,99	2
Магнетит	$Fe_3O_4$	231,55	1118,92	2
Гематит	$Fe_2O_3$	159,70	745,92	2
Брусит	$Mg(OH)_2$	58,327	835,89	2
Кварц	$SiO_2$	60,09	856,83	2
	$SiO_2$ аморфн	60,09	849,46	2

## Карбонаты

Кальцит	$CaCO_3$	100,089	1130,56	4
Арагонит	$CaCO_3$	100,089	1129,77	4
Фитерит	$CaCO_3$	100,089	1127,25	4
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	184,411	2162,84	2
Хантит	$CaMg_3(CO_3)_4$	353,052	4206,52	2
Магнезит	$MgCO_3$	84,321	1028,52	2
Несквегонит	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	138,367	1725,11	2
Гидромагнезит	$Mg_6(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	467,671	5868,58	2
Сидерит	$FeCO_3$	115,859	667,12	1
Стронцианит	$SrCO_3$	147,639	1138,4	1
Нахколит	$NaHCO_3$	84,007	852,4	1



1	2	3	4	5
Сульфиды				
Пирит	FeS <sub>2</sub>	119,982	160,4	1
Сульфаты				
Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	136,142	1322,71	2
Гипс	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	172,173	1800,03 <sub>1</sub>	2
Целестин	SrSO <sub>4</sub>	183,692	1341,9	1
Темардит	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	1270,7	1
Мирабилит	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	322,190	3648,8	1
Хлориды				
Галит	NaCl	58,442	384,47	1
Сильвин	KCl	74,555	408,84	1

Теперь можно оценить степень равновесия с гипсом любого раствора, содержащего ионы кальция и сульфата. В последнее время наиболее применяемой величиной является индекс насыщения

$$SI = \lg \frac{IAP}{L}.$$

При недонасыщенном растворе  $SI < 0$ , при пересыщенном  $SI > 0$ .

Пусть известно  $a_{Ca^{2+}} = 0,01$ ;  $a_{SO_4^{2-}} = 0,02$ , тогда

$$IAP_{GY} = a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда

$$SI_{GY} = \lg \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2,451 \cdot 10^{-5}} = 0,91,$$

т. е. раствор пересыщен относительно гипса и система гипс — подземная вода неравновесна. Если

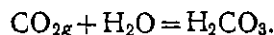
$$a_{Ca^{2+}} = 0,03 \text{ и } a_{SO_4^{2-}} = 0,005,$$

то

$$SI_{GY} = \lg \frac{0,003 \cdot 0,005}{2,451 \cdot 10^{-5}} = -0,21$$

и раствор недонасыщен гипсом.

Равновесие раствора с газовой фазой определяется теми же соотношениями. Так, при растворении углекислого газа имеем



Следовательно,

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2g} a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

или, считая

$$a_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1, a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} a_{\text{CO}_2g}.$$

Активность газа определяется его парциальным давлением, т. е. той долей давления, которую создает этот газ в смеси всех газов. Например, в воздухе, содержащем 1%  $\text{CO}_2$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 0,001$  МПа при стандартном давлении 0,1 МПа, а при повышенном давлении 1 Па  $P_{\text{CO}_2} = 0,01$  МПа. Кроме того, его активность определяет коэффициент активности газа, тогда

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2g},$$

но так как для углекислого газа воздуха  $\gamma_{\text{CO}_2g}$  близко к единице<sup>1</sup> с точностью практических расчетов, то выражение, определяющее его растворимость, будет

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2},$$

где  $K$  — константа Генри (иногда  $K_{\text{HCO}_2}$ ), зависящая от температуры и давления. Это закон Генри для идеальных газов.

Следует отметить, что для многокомпонентных растворов постоянного состава и разной степени разбавления иногда применяются кажущиеся или концентрационные константы равновесия. Этот прием обычно используют для расчетов морской воды. Так, для реакции равновесия гипса термодинамическое произведение растворимости запишется в виде

$$L_{\text{GY}} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}},$$

а кажущееся (концентрационное) произведение растворимости

$$L'_{\text{GY}} = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{L_{\text{GY}}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

## Равновесия карбонатов

Равновесие в системе чистая вода—углекислый газ ( $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ ). В условиях контакта воды с воздухом при сохранении парциального давления углекислого газа можно описать равновесное состояние раствора с позиций химической термодинамики.

<sup>1</sup> Для газов коэффициент активности называется коэффициентом летучести, или коэффициентом фугитивности, соответственно активность газов называется летучестью, или фугитивностью.

Углекислый газ взаимодействует с водой, образуя угольную кислоту



В свою очередь угольная кислота диссоциирует на ион водорода и ион гидрокарбоната  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , а гидрокарбонат-ион диссоциирует на ион водорода и ион карбоната  $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .

Равновесие каждой из этих реакций определяется законом действия масс:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Вода также диссоциирует на ионы водорода и гидроксила

$$K_W = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Кроме того, в растворе должно выполняться уравнение электро-нейтральности (баланса зарядов)

$$m_{\text{H}^+} = 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-}.$$

Для определения концентраций всех пяти веществ мы имеем систему из пяти уравнений. Для решения все члены уравнения обычно выражают через концентрацию одного из веществ, в данном случае удобнее через ион водорода, а затем разрешают полученную форму уравнения электро-нейтральности (метод исключения). Считая  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , запишем

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2},$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-}},$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

$$m_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}},$$

$$a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}.$$

Теперь подставим написанные соотношения в уравнение электронейтральности, но так как для определения коэффициентов активности ( $\gamma$ ) надо знать ионную силу раствора, а концентрации ионов не известны, то в первом приближении полагаем  $\gamma_i=1$  или  $m_i=a_i$ . Теперь имеем

$$m_{H^+}^3 - (K_1 K_{CO_2} P_{CO_2} + K_W) m_{H^+} - 2K_1 K_2 K_{CO_2} P_{CO_2} = 0.$$

Оценим коэффициенты уравнения при  $T=298,15$  К,  $P=0,1$  МПа и  $P_{CO_2}=3,2 \cdot 10^{-5}$  МПа, условный случай равновесия чистой воды с атмосферным воздухом (табл. 8)

$$K_1 K_{CO_2} P_{CO_2} + K_W = 10^{-6,352} \cdot 10^{-1,468} \cdot 10^{-3,495} + 10^{-13,994} = 4,852 \cdot 10^{-12}.$$

Таблица 8

Отрицательные десятичные логарифмы основных констант равновесия для расчета карбонатной системы при  $P=0,1$  МПа

$t, ^\circ\text{C}$	$pK$	$pK_1$	$pK_2$	$pK$	$pL_C$
0	14,938	6,579	10,629	1,108	8,381
5	14,726	6,516	10,554	1,192	8,394
10	14,527	6,463	10,488	1,269	8,410
15	14,339	6,419	10,428	1,341	8,430
20	14,162	6,382	10,376	1,407	8,453
25	13,994	6,352	10,329	1,468	8,480
30	13,835	6,328	10,288	1,524	8,510
35	13,684	6,312	10,253	1,575	8,543

Очевидно, что при данных и более высоких парциальных давлениях углекислого газа константой диссоциации воды, а следовательно, и ионом гидроксила можно пренебречь (ошибка 0,2%).

Свободный член  $2K_1 K_2 K_{CO_2} P_{CO_2} = 2 \cdot 10^{-6,352} \cdot 10^{-10,392} \cdot 10^{-1,468} \cdot 10^{-3,495} = 4,540 \cdot 10^{-22}$ . Он может играть какую-либо роль только при  $pH > 7$ , а в нашем случае  $pH$  должен понижаться от нейтрального и стать меньше 7. Таким образом, приближенно полученное уравнение электронейтральности может быть записано в виде

$$m_{H^+}^2 = K_1 K_{CO_2} P_{CO_2} = 4,852 \cdot 10^{-12} = 10^{-11,315},$$

$$m_{H^+} = 10^{-5,658},$$

т. е. здесь  $pH=5,66$ .

Оценим концентрации остальных веществ при  $\gamma_i=1$ :

$$m_{H_2CO_3} = K_{CO_2} P_{CO_2} = 10^{-1,468} \cdot 10^{-3,495} = 10^{-4,963} = 1,089 \cdot 10^{-5};$$

$$m_{HCO_3^-} = K_1 m_{H_2CO_3} / a_{H^+} = 10^{-6,352} \cdot 10^{4,963} / 10^{-5,658} =$$

$$= 10^{-5,657} = 2,303 \cdot 10^{-6};$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = K_2 m_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}^+} = 10^{-10,392} \cdot 10^{-5,657} / 10^{-5,658} = \\ = 10^{-10,391} = 4,064 \cdot 10^{-11}.$$

Суммарное содержание углекислого газа (суммарный карбонат или валовой карбонат) будет

$$\Sigma C = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,309 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O} \cong 5,76 \text{ г/л},$$

т. е. практически весь углекислый газ пребывает в растворе в форме  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (83 %).

Из уравнений закона действия масс видно, что соотношение форм карбоната зависит от величины  $a_{\text{H}^+}$  или pH:

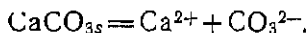
$$\frac{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{\Sigma C} = \left( 1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right)^{-1};$$

$$\frac{m_{\text{HCO}_3^-}}{\Sigma C} = \left( 1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} + \frac{K_2}{a_{\text{H}^+}} \right)^{-1};$$

$$\frac{m_{\text{CO}_3^{2-}}}{\Sigma C} = \left( 1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_2} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{K_1 K_2} \right)^{-1}.$$

**Равновесие в системе  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$ .** Рассмотрим расчет равновесий при растворении кальцита в двух крайних случаях: 1) открытая к углекислому газу система при  $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$  и 2) закрытая к углекислому газу система при постоянном валовом карбонате ( $\Sigma C = \text{const}$ ). Здесь под открытой к углекислому газу системой подразумевается постоянный контакт с газовой смесью, содержащей углекислый газ. Соответственно закрытая система вообще не имеет этого контакта с газовой фазой.

1. Открытая к  $\text{CO}_2$  система. Решение вопроса о равновесии в этом случае аналогично решению вопроса о растворении углекислого газа. Добавляется реакция растворения кальцита



Следовательно, имеем систему уравнений

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \frac{1}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}};$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-}};$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}};$$

$$m_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{w}}}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{OH}^-}};$$

$$L_{\text{C}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}};$$

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{L_{\text{C}}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{L_{\text{C}} a_{\text{H}^+}^2}{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение электронейтральности

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} = 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-}$$

и считая в первом приближении  $\gamma_i = 1$ , получим уравнение 4 степени относительно  $a_{\text{H}^+}$ :

$$\frac{2L_{\text{C}}}{K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}} a_{\text{H}^+}^4 + a_{\text{H}^+}^3 - (K_1 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{w}}) a_{\text{H}^+} - 2K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} = 0;$$

при  $T = 298,15 \text{ К}$  и  $P_{\text{CO}_2} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}$  (см. табл. 8)

$$2,918 \cdot 10^{13} a_{\text{H}^+}^4 + a_{\text{H}^+}^3 - 4,852 \cdot 10^{-13} a_{\text{H}^+} - 4,540 \cdot 10^{-23} = 0.$$

Решая методом подбора, находим  $a_{\text{H}^+} = 10^{-8,258} = 5,521 \cdot 10^{-9}$ . Равновесный раствор будет иметь  $\text{pH} = 8,26$ . Концентрации других компонентов раствора:

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,089 \cdot 10^{-5}; \quad m_{\text{HCO}_3^-} = 8,770 \cdot 10^{-4}; \quad m_{\text{CO}_3^{2-}} = 7,447 \cdot 10^{-6};$$

$$m_{\text{OH}^-} = 1,837 \cdot 10^{-6}; \quad m_{\text{Ca}^{2+}} = 4,446 \cdot 10^{-4}.$$

Однако мы предполагали, что  $\gamma_i = 1$ . Сделаем следующее приближение расчета, для чего определим ионную силу раствора

$$I = 0,5 [m_{\text{CO}_3^{2-}} (-2)^2 + m_{\text{Ca}^{2+}} 2^2 + m_{\text{HCO}_3^-} 1^2 + m_{\text{H}^+} 1^2 + m_{\text{OH}^-} (-1)^2] = 1,344 \cdot 10^{-3}.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов по формуле второго приближения Дебая-Хюккеля (коэффициент активности  $\text{H}_2\text{CO}_3$  будем считать равным 1):

$$\lg \gamma_{Ca^{++}} = \frac{-Az_{Ca^{++}}^2 \sqrt{I}}{1 + B_a^0 Ca^{++} \sqrt{I}} = \frac{-0,5094 \cdot 2^2 \sqrt{1,344 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0,3284 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \sqrt{1,344 \cdot 10^{-3}}} =$$

$$= -7,044 \cdot 10^{-2};$$

$$\gamma_{Ca^{++}} = 0,850.$$

Аналогично получим

$$\gamma_{CO_3^{2-}} = 0,851; \quad \gamma_{HCO_3^-} = 0,960; \quad \gamma_{H^+} = 0,962;$$

$$\gamma_{OH^-} = 0,960.$$

Теперь уравнение электронейтральности с учетом  $\gamma_i$  будет

$$\frac{2L_C}{K_1 K_2 K_{CO_2} P_{CO_2}} \cdot \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{Ca^{++}}} a_{H^+}^4 + a_{H^+}^3 \frac{1}{\gamma_{H^+}} - \left( K_1 K_{CO_2} P_{CO_2} \frac{1}{\gamma_{HCO_3^-}} + \right.$$

$$\left. + \frac{K_W}{\gamma_{OH^-}} \right) a_{H^+} - 2K_1 K_2 K_{CO_2} P_{CO_2} \frac{1}{\gamma_{HCO_3^-} \gamma_{CO_3^{2-}}} = 0$$

или

$$3,294 \cdot 10^{13} a_{H^+}^4 + 1,040 a_{H^+}^3 - 5,056 \cdot 10^{-12} a_{H^+} - 5,559 \cdot 10^{-22} = 0$$

и решением его будет  $a_{H^+} = 10^{-8,268}$ , т. е.  $pH = 8,27$ . Концентрации всех веществ:

$$m_{H^+} = 5,395 \cdot 10^{-9}; \quad m_{OH^-} = 1,958 \cdot 10^{-6}; \quad m_{H_2CO_3} = 1,089 \cdot 10^{-5};$$

$$m_{HCO_3^-} = 9,351 \cdot 10^{-4}; \quad m_{CO_3^{2-}} = 9,549 \cdot 10^{-6}; \quad m_{Ca^{++}} = 4,794 \cdot 10^{-4}.$$

Ионная сила раствора  $I = 1,446 \cdot 10^{-3}$ , соответственно коэффициенты активности ионов

$$\gamma_{Ca^{++}} = 0,845; \quad \gamma_{CO_3^{2-}} = 0,846; \quad \gamma_{HCO_3^-} = 0,959;$$

$$\gamma_{H^+} = 0,961; \quad \gamma_{OH^-} = 0,958.$$

Дальнейшими приближениями (итерациями) мы постепенно добьемся правильного результата  $pH = 8,269$  и  $m_{Ca^{++}} = 4,803 \cdot 10^{-4}$ . В 1 кг, или приблизительно в 1 л воды, растворилось  $4,803 \cdot 10^{-4}$  моль кальцита, или 0,048 г (молекулярная масса кальцита 100,089) при равновесии с атмосферным воздухом.

2. Закрытая к  $CO_2$  система. Предположим, что первоначально чистая вода уравнивается с  $CO_2$  атмосферного воздуха, а затем связь с воздухом и другими газами закрывается (закрытая и полностью заполненная водой емкость) и вода вступает в контакт с кальцитом. Для расчета равновесия в этом случае

надо рассчитать количество карбонатов, накопившееся в воде при ее контакте с воздухом. Этот случай был рассчитан ранее и выяснено, что при стандартных условиях вода будет содержать  $1,309 \cdot 10^{-5}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  валового карбоната и ее  $\text{pH} = 5,66$ .

Система уравнений для описания равновесия, как и в предыдущем случае, открытой системы включает уравнения закона действия масс, электронейтральности и, кроме того, балансы массы карбонатов

$$m_{\text{Ca}^{++}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} - \Sigma C,$$

которое показывает, что суммарное количество карбонатов в растворе, равновесном с кальцитом, будет определяться валовым карбонатом, образовавшимся при предыдущем контакте с воздухом и выходом карбонатов в раствор при растворении кальцита (каждая молекула кальцита даст в растворе ион кальция и одну из форм карбоната).

Для решения умножим на 2 все члены уравнения баланса массы карбонатов и вычтем его из уравнения электронейтральности. Получим

$$m_{\text{H}^+} = -2m_{\text{H}_2\text{CO}_3} - m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-} + 2\Sigma C.$$

Отсюда можно определить соотношение между  $m_{\text{H}^+}$  и  $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ . Из уравнения закона действия масс

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2} \cdot \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}};$$

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_1 K_2} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}; \quad m_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{OH}^-}}$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} = & -2 \frac{a_{\text{H}^+}^2 m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_1 K_2} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \frac{a_{\text{H}^+} m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2} \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \\ & + \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}} \frac{1}{\gamma_{\text{OH}^-}} + 2\Sigma C. \end{aligned}$$

Отсюда выражение для  $m_{\text{CO}_3^{2-}}$

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_3^{2-}} = & \left( \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} + \frac{K_W}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} - 2\Sigma C \right) / \left[ \left( 2 \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right) \frac{a_{\text{H}^+}}{K_2} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \right]. \end{aligned}$$



Концентрацию кальция определим из произведения растворимости

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{L_c}{m_{CO_3^{2-}} \gamma_{CO_3^{2-}} \gamma_{Ca^{2+}}}.$$

Таким образом, определены все члены уравнения электронейтральности через концентрацию ионов водорода. Решая его подбором, получим в первом приближении ( $\gamma_i = 1$ )

$$pH = 10,294; \quad m_{Ca^{2+}} = 1,37 \cdot 10^{-4}; \quad m_{CO_3^{2-}} = 2,416 \cdot 10^{-5};$$

$$m_{HCO_3^-} = 2,617 \cdot 10^{-5}; \quad m_{OH^-} = 1,996 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, растворилось кальцита примерно 0,0137 г/л. Более точные значения можно получить, используя теорию Дебая-Хюккеля путем последовательных приближений, как в предыдущем случае.

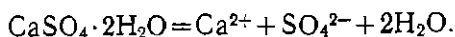
### Комплексные ионы

Предыдущие расчеты равновесий строились без учета комплексообразования. Однако уже в карбонатной системе существует простой ион карбоната  $CO_3^{2-}$ , его ассоциация с ионом водорода  $HCO_3^-$  и ассоциация ионов водорода и гидрокарбоната  $H_2CO_3^0$ . Такие ассоциации принято называть комплексами — комплексные ионы и нейтральные комплексы. Так, в случае растворения кальцита в растворе будут находиться следующие заряженные и нейтральные комплексы ( $HCO_3^-$ ;  $H_2CO_3^0$ ;  $CaHCO_3^+$ ;  $CaCO_3^0$ ;  $CaOH^+$ ), концентрация и активность которых определяется законом действия масс:

$$a_{CaHCO_3^+} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{K_{CaHCO_3^+}}.$$

С учетом комплексообразования равновесный раствор кальцита в условиях открытой к  $CO_2$  системы (рассмотренный ранее случай) будет иметь  $pH = 8,28$  и  $m_{Ca^{2+}} = 4,92 \cdot 10^{-4}$ , т. е. без учета комплексообразования мы получим заниженное значение растворимости кальцита. В условиях закрытой к  $CO_2$  системы, аналогичной описанной ранее, получим с учетом комплексообразования и коэффициентов активности для равновесного раствора  $pH = 9,83$  и  $m_{Ca^{2+}} = 1,237 \cdot 10^{-4}$ , что на 10% отличается от полученного ранее результата без учета комплексообразования и неравенства молярности и активности ионов.

Продemonстрируем значение комплексообразования на расчете растворимости гипса



При равновесии в чистой воде (система  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ) образуются следующие основные ионы и молекулы:  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{H}^+$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{CaSO}_4^0$ ;  $\text{CaOH}^+$ ;  $\text{HSO}_4^-$ . При  $T=298,15$  К и  $P=0,1$  МПа,  $pL_{\text{CY}}=4,610$ ,

$$pK_{\text{CaSO}_4^0} = 2,312, \quad pK_{\text{CaOH}^+} = 1,391, \quad pK_{\text{HSO}_4^-} = 1,950.$$

Очевидно, что при таких величинах констант диссоциации и при близких к нейтральным pH воды, концентрации комплексных ионов  $\text{CaOH}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$  будут ничтожными. Поэтому можно записать сокращенное уравнение электронейтральности

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = 2m_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

При этом выполняется равенство

$$L_{\text{GY}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Тогда

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \sqrt{\frac{L_{\text{GY}}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} + \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}}$$

и

$$I \cong 0,5(4m_{\text{Ca}^{2+}} + 4m_{\text{SO}_4^{2-}}) = 4m_{\text{Ca}^{2+}}.$$

В свою очередь

$$m_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{CaSO}_4^0} \gamma_{\text{CaSO}_4^0}} = \frac{L_{\text{GY}}}{K_{\text{CaSO}_4^0}}.$$

при

$$\gamma_{\text{CaSO}_4^0} = 1 \text{ и } m_{\text{CaSO}_4^0} = 5,035 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, общее количество гипса, перешедшего в растворенное состояние,  $0,01536$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , что примерно равно  $2,64$  г/л. В виде незаряженного комплекса  $\text{CaSO}_4^0$  пребывает около  $33\%$  растворенного сульфата кальция. Полученная величина растворимости гипса достаточно точно соответствует справочным данным, хотя мы не учли второстепенные комплексные ионы.

Оценим примерно моляльности комплексных ионов

$$m_{\text{CaOH}^+} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{CaOH}^+} \gamma_{\text{CaOH}^+}} \cong \frac{1,032 \cdot 10^{-2} \cdot 0,489 \cdot 10^{-7}}{10^{-1,397} \cdot 0,471} = 2,67 \cdot 10^{-8};$$

$$m_{\text{HSO}_4^-} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-}} \cong \frac{10^{-7} \cdot 1,032 \cdot 10^{-2} \cdot 0,471}{10^{-1,950} \cdot 0,471} = 9,20 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда видно, что существенных погрешностей в расчет не внесено. Поведение системы  $\text{CaSO}_4\text{—H}_2\text{O—NaCl}$  показано на рис. 6, где видно, что с увеличением концентрации хлористого

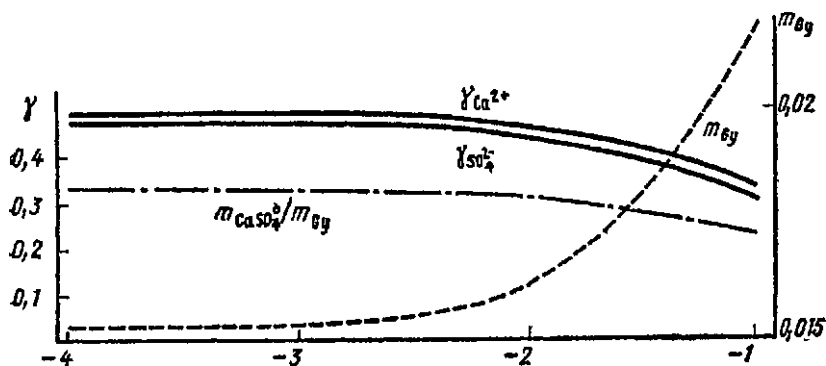


Рис. 6. Растворимость гипса в присутствии NaCl ( $m_{\text{gy}}$  — общее количество молей растворенного гипса на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ )

натрия возрастает растворимость гипса, что объясняется увеличением ионной силы раствора, приводящей к уменьшению коэффициентов активности и тем самым к снижению термодинамических концентраций относительно истинных.

Одной из важных задач является расчет степени насыщения подземной воды минералами, для чего необходимо определить произведение активностей ионов, на которые диссоциирует минерал ( $\text{IAP}$ ), и сравнить его с произведением растворимости минерала. Химический анализ обычно позволяет получить валовые концентрации основных ионов ( $m_{\text{IT}}$ ). Так, определяя концентрацию иона кальция титрованием трилоном Б, мы получаем суммарную концентрацию всех его форм ( $m_{\text{Ca}^{2+}\text{T}}$ )

$$m_{\text{Ca}^{2+}\text{T}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaSO}_4^0} + \dots;$$

и это практически для всех основных ионов, за исключением иона водорода  $\text{H}^+$ , для которого обычно получаем активность непосредственным измерением pH раствора.

Для расчета необходимо получить активности и концентрации свободных (незакомплексированных) минералообразующих ионов. Учитывая закон действия масс, можно записать, например, для кальция

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \left[ 1 + \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \left( \frac{a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{CaOH}^+} \gamma_{\text{CaOH}^+}} + \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{K_{\text{CaHCO}_3^+} \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \dots \right) \right]$$

и отсюда определить значение  $m_{\text{Ca}^{2+}}$ , аналогичные уравнения записываются для всех свободных ионов. Решение осуществляется последовательным приближением (итерациями):

1. Полагаем полное отсутствие комплексных частиц, рассчитываем ионную силу раствора и коэффициенты активности всех частиц, в том числе и комплексных.

2. Рассчитываем концентрации комплексных частиц на основе закона действия масс и концентрации свободных ионов по уравнению баланса.

3. Рассчитываем ионную силу раствора и коэффициенты активности. Переходим к п. 2.

Критерием окончания расчета обычно служит равенство левой и правой частей уравнения электронейтральности или равенство ионной силы раствора в двух последующих приближениях с заданной ошибкой расчета.

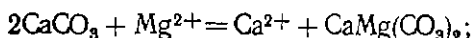
## Диаграммы минеральных равновесий

В зависимости от условий, а именно от содержания в растворе разных веществ, внешних параметров (температура, давление, парциальное давление газов, участвующих в реакции) в твердой фазе будут устойчивыми те или иные минералы. Рассмотрим построение диаграммы минеральных равновесий для карбонатов кальция и магния при  $T=298,15$  К,  $P=0,1$  МПа в условиях открытой к углекислому газу системы. Для этого предполагается, что минералы находятся в контакте с равновесным раствором и при перемене условий может происходить растворение одного минерала и осаждение другого, например кальцит перейдет в доломит или обратно.

Наиболее существенным в данной системе ( $\text{CaO—MgO—H}_2\text{O—CO}_2$ ) является внутреннее условие для раствора — отношение активностей ионов кальция и магния и внешнее условие — парциальное давление углекислого газа. Диаграмма строится в координатах  $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{Mg}^{2+}}) — \lg P_{\text{CO}_2}$ . Для полного анализа необходимо перебрать все соотношения минералов в системе, однако мы ограничимся стабильными минералами и не будем рассмат-

ривать поведение метастабильных. Минералы для простоты записи обозначены буквами.

1. Граница кальцит — доломит ( $C-D$ )



$$K_{C-D} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_D}{a_{\text{C}}^2 a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}.$$

В дальнейшем полагаем, что в стандартных условиях активность чистого минерала равна единице. Определим значение константы равновесия этой реакции  $K_{C-D}$  по значениям свободной энергии образования вещества Гиббса (табл. 7):

$$\Delta G_{C-D}^0 = \Delta G_{f\text{Ca}^{2+}}^0 + \Delta G_{fD}^0 - 2\Delta G_{fC}^0 - \Delta G_{f\text{Mg}^{2+}}^0 =$$

$$= -553914 - 2162838 + 2 \cdot 1130595 + 455105 = -457 \text{ Дж/моль};$$

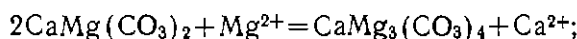
$$\lg K_{C-D} = -\Delta G_{C-D}^0 / 5708 = 0,08;$$

следовательно,

$$\lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = \lg K_{C-D} = 0,08.$$

Таким образом, границей между полями устойчивости кальцита и доломита является горизонтальная линия, определяемая отношением активностей ионов кальция и магния.

2. Граница доломит — хантит ( $D-H$ )



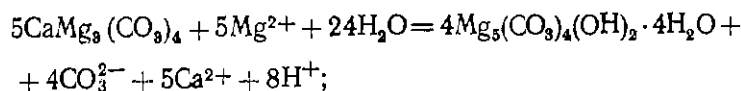
$$K_{D-H} = \frac{a_H a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_D^2 a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}};$$

$$\Delta G_{D-H}^0 = \Delta G_{fH}^0 + \Delta G_{f\text{Ca}^{2+}}^0 - 2\Delta G_{fD}^0 - \Delta G_{f\text{Mg}^{2+}}^0 = 20348 \text{ Дж/моль}.$$

$$\lg (a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{Mg}^{2+}}) = \lg K_{D-H} = -3,56.$$

Эта граница также определяется только отношением активностей ионов кальция и магния.

3. Граница хантит — гидромагнезит ( $H-Hm$ )



$$K_{H-Hm} = \frac{a_{Hm}^4 a_{\text{CO}_3^{2-}}^4 a_{\text{Ca}^{2+}}^5 a_{\text{H}^+}^8}{a_M^5 a_{\text{Mg}^{2+}}^5 a_{\text{H}_2\text{O}}^{24}} = \left( \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \right)^5 (a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}})^4.$$

В этой реакции участвуют ионы карбоната и водорода. Необходимо выразить их через  $P_{\text{CO}_2}$ . Из закона действия масс для карбонатных составляющих раствора получим

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} = K_2 a_{\text{HCO}_3^-};$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = K_1 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} / a_{\text{H}^+};$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2};$$

подставляя в обратном порядке, имеем

$$a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CO}_3^{2-}} = K_1 K_2 K_{\text{CO}_2} = 10^{-6,35} 10^{-10,39} 10^{-1,47} P_{\text{CO}_2} = 10^{-18,15} P_{\text{CO}_2};$$

таким образом,

$$K_{\text{H-Hm}} = \left( \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \right)^5 (10^{-18,15})^4 P_{\text{CO}_2}^4,$$

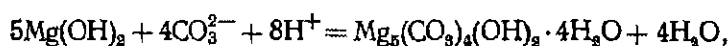
или

$$\lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = 0,2 \lg K_{\text{H-Hm}} + 14,52 - 0,8 P_{\text{CO}_2},$$

$$\Delta G_{\text{H-Hm}}^0 = 647321 \text{ Дж/моль}; \lg K_{\text{H-Hm}} = -113,35,$$

$$\lg \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = -8,15 - 0,8 \lg P_{\text{CO}_2}.$$

4. Граница брусит — гидромагнезит ( $\text{B-Hm}$ )



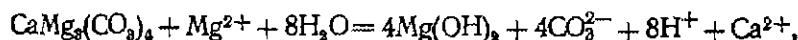
$$K_{\text{B-Hm}} = \frac{a_{\text{Hm}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{a_{\text{B}}^5 a_{\text{CO}_3^{2-}}^4 a_{\text{H}^+}^8} = \frac{1}{(10^{-18,15} P_{\text{CO}_2})^4},$$

$$\Delta G_{\text{B-Hm}}^0 = -525464 \text{ Дж/моль}; \lg K_{\text{B-Hm}} = 92,01,$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -4,85,$$

т. е. эта граница определяется только значением парциального давления углекислого газа.

5. Граница хантит — брусит ( $\text{H-B}$ )

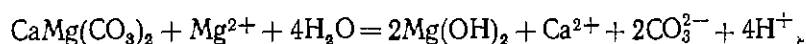


$$K_{\text{H-B}} = \frac{a_{\text{B}}^4 a_{\text{CO}_3^{2-}}^4}{a_{\text{H}^+}^8 a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^8} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} (10^{-18,15} P_{\text{CO}_2})^4,$$

$$\Delta G_{H-B}^0 = 549836 \text{ Дж/моль}, \lg K_{H-B} = -96,28,$$

$$\lg (a_{Ca^{2+}}/a_{Mg^{2+}}) = -23,68 - 4 \lg P_{CO_2}.$$

#### 6. Граница доломит—брусит (D—B)



$$K_{D-B} = \frac{a_B^2 a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}^2 a_{H^+}^4}{a_D a_{Mg^{2+}} a_{H_2O}^4} = \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} (10^{-18,15} P_{CO_2})^2,$$

$$\Delta G_{D-B}^0 = 285092 \text{ Дж/моль}; \lg K_{D-B} = 49,92;$$

$$\lg \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} = -13,62 - 2 \lg P_{CO_2}.$$

#### 7. Граница брусит—кальцит (B—C)



$$K_{B-C} = \frac{a_C a_{Mg^{2+}} a_{H_2O}^2}{a_B a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} a_{H^+}^2} = \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} \cdot \frac{1}{10^{-18,15} P_{CO_2}},$$

$$\Delta G_{B-C}^0 = -142318 \text{ Дж/моль}, \lg K_{B-C} = 24,92,$$

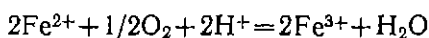
$$\lg \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} = -6,77 - \lg P_{CO_2}.$$

По диаграмме устойчивости (рис. 7) видно, что в диапазоне атмосферных парциальных давлений углекислого газа и при обычных отношениях активностей ионов кальция и магния стабильными минералами будут кальцит и доломит. При резком возрастании концентрации ионов магния относительно ионов кальция могут образовываться хантит и даже гидромагнезит, однако для последнего необходимо, чтобы активность ионов магния почти в 1 млн раз превышала активность ионов кальция. Следует учесть, что вопрос поиска стабильного минерала для данной диаграммы не рассматривался, а были выбраны минералы, устойчивые по литературным данным.

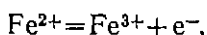
### Окислительно-восстановительные равновесия

Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) широко распространены в подземных и поверхностных водах, особенно в условиях связи с кислородом воздуха или генерации его за счет микробиологических процессов. Обычно редокс-реакции

рассматриваются как реакции с участием электронов. Так, реакция



может быть записана:



где  $e^-$  — электрон.

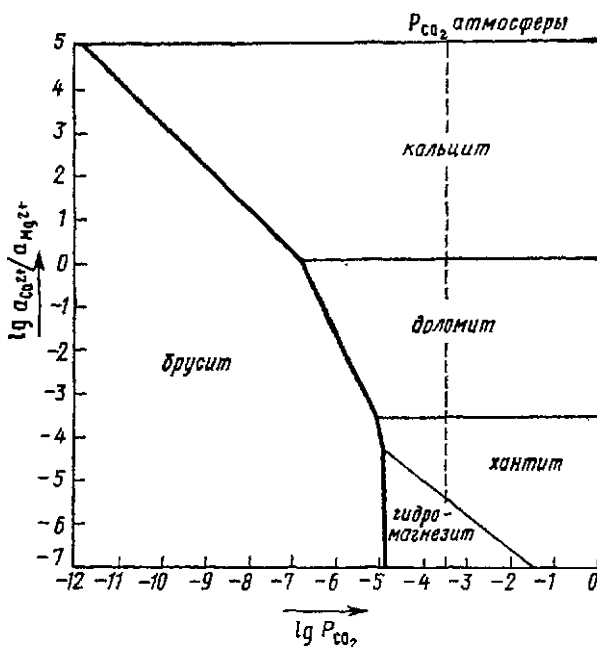
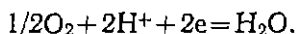


Рис. 7. Диаграмма устойчивости карбонатных минералов при  $t=25^\circ$  и  $P=0,1$  МПа в условиях открытой к  $\text{CO}_{2g}$  системе

Последнее уравнение представляет собой полуреакцию, и к нему в дополнение надо записать другую полуреакцию:



Таким образом, одна полуреакция записана только для железа, а вторая — для кислорода.

Константа равновесия для общей реакции (сбалансированной) будет

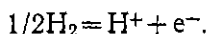
$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2},$$



а для полуреакций

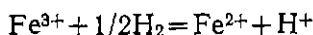
$$K_I = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{e^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}; \quad K_{II} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}^+}^2 a_{e^-}^2}.$$

Однако можно записать и другую полуреакцию в пару к предыдущей:



Принято, что стандартная свободная энергия образования электрона, так же, как и иона водорода, равна нулю.

Для реакции



свободная энергия Гиббса запишется

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

При условии  $a_{\text{H}^+} = 1$  и  $a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} = 1$  (равновесие раствора с водородной атмосферой) получим

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

В свою очередь свободную энергию реакции можно связать с величиной  $Eh$ :

$$\Delta G_R = -nFEh,$$

где  $n$  — число электронов в реакции (должно быть записано в первой части полуреакции);  $F$  — число Фарадея, равное 96552 Дж/(В·г-экв);  $Eh$  — потенциал, возникающий в растворе на контакте с платиной, измеренный относительно стандартного водородного электрода. Потенциал стандартного водородного электрода условно считают равным нулю и используют как эталон. Подробнее о водородном электроде написано в работе Дж. Дривера [4].

Теперь получим

$$Eh = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

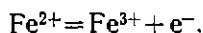
где  $E^0 = -\Delta G_R^0/(nF)$  — стандартный, электродный потенциал, т. е. потенциал при стандартных состояниях веществ, участвующих в реакциях ( $a_i = 1$ ). При  $t = 25^\circ \text{C}$  и  $P = 0,1 \text{ МПа}$

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Для любой редокс-реакции удобно записать

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{произведение активности окисленных форм}}{\text{произведение активности восстановленных форм}}.$$

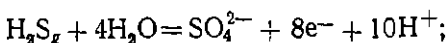
Для полуреакции



Стандартный электродный потенциал

$$E^0 = -(\Delta G_{f\text{Fe}^{3+}}^0 - \Delta G_{f\text{Fe}^{2+}}^0)/(nF) = -(-4605 + 78921)/(1 \cdot 96552) = -0,77\text{В}.$$

Для полуреакции



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{H}^+}^{10}}{a_{\text{H}_2\text{S}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4};$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{f\text{SO}_4^{2-}}^0 - \Delta G_{f\text{H}_2\text{S}}^0 - 4\Delta G_{f\text{H}_2\text{O}}^0}{nF} = \\ = \frac{-745125 + 27884 + 4 \cdot 237337}{8 \cdot 96552} = -0,30\text{В}.$$

По аналогии с  $pH = -\lg a_{\text{H}^+}$  используют единицу  $pe = -\lg a_{e^-}$ :

$$pe = \frac{F}{RT \cdot 2,303} E_h.$$

Смысл этой единицы понятен из рассмотрения реакции



$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{e^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}; \quad a_{e^-} = K \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}};$$

$$pe = -\lg K - \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

Константу равновесия реакции можно определить по свободным энергиям образования веществ, как показано в II.2.2. В общем случае можно записать

$$pe = -\frac{1}{n} pK - \frac{1}{n} \lg \frac{\text{произведение активности окисленных форм}}{\text{произведение активности восстановленных форм}}.$$

## Сорбция и ионный обмен

Сорбция и ионный обмен играют важную роль при формировании химического состава подземных вод, происходящем при замене вод одного состава водами другого состава. Особенно важно учитывать эти процессы при исследованиях загрязнения подземных вод, когда происходит быстрое вытеснение вод естественного состава водами с растворенными загрязняющими веществами. При этом рассматриваемые процессы замедляют, иногда существенно, перенос загрязняющих веществ, конденсируя их на поверхностях минеральных частиц.

При сорбции между концентрацией вещества в растворе и на поверхности устанавливается равновесие, так как одновременно идут два процесса — адсорбции и десорбции. Объяснение процесса можно дать с помощью активных центров адсорбции на поверхности адсорбента. Каждый активный центр может присоединять некоторое число молекул адсорбата (сорбируемого вещества). Плотность или концентрация таких центров на поверхности и является характеристикой поверхности.

Пусть каждый активный центр ( $l$ ) присоединяет по одной молекуле адсорбата ( $A$ ):  $A + l = Al$ . Тогда константа равновесия этого процесса будет

$$K = \frac{N_A}{m_A N_l},$$

а полная эффективная концентрация активных центров на единице поверхности ( $L$ )

$$L = N_A + N_l.$$

Отсюда

$$N_l = L - N_A.$$

Подставляя в уравнение для константы равновесия, получим

$$K = \frac{N_A}{m_A (L - N_A)}, \text{ или } N_{Al} = \frac{KLm_A}{1 + Km_A}.$$

Это выражение называется изотермой сорбции Лэнгмюра.

Таким же образом можно рассмотреть различные случаи адсорбции, например:  $A_2 + l = A_2l$ ,  $A + 2l = Al_2$  и др. Все случаи можно описать общей изотермой сорбции

$$N_A = \frac{KLm_A^n}{1 + Km_A^n},$$

где  $K$  и  $L$  — коэффициенты;  $m_A$  — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в растворе;  $n$  — показатель степени, который может быть больше и меньше единицы.

Отсюда при  $n=1$  получаем уже выведенную изотерму сорбций Лэнгмюра. При малых концентрациях адсорбата — изотерму сорбций Фрейндлиха запишем:

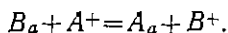
$$N_A = KLm_A^n,$$

а из нее при  $n=1$  получим изотерму сорбции Генри

$$N_A = KLm_A,$$

знакомую по поглощению углекислого газа водой. Коэффициент  $KL$  называется коэффициентом распределения.

Ионный обмен также можно рассматривать как адсорбцию одного иона совместно с десорбцией другого. Для ионов  $A^+$  и  $B^+$  в растворе и  $A_a$  и  $B_a$ , адсорбированных на активных центрах, можно представить уравнение обмена



Тогда константа равновесия этого процесса будет

$$K_{AB} = \frac{a_{A_a} a_{B^+}}{a_{B_a} a_{A^+}},$$

или, как это обычно записывается для данного процесса,

$$\frac{a_{A_a}}{a_{B_a}} = K \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}}.$$

Заменяя активности сорбированных ионов их мольными долями в твердой фазе и считая коэффициенты активности веществ равными единице, что экспериментально проверено для примесей, получим

$$\frac{N_A}{N_B} = K \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}}.$$

Иногда для макрокомпонентов раствора полагают степенное соотношение, связанное с неидеальным поведением ионно-обменников (твердой фазы). Так для глин и ионов кальция и магния:

$$\frac{N_{Ca-глина}}{N_{Mg-глина}} = K \left( \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} \right)^n,$$

где  $n = 0,7 + 0,9$ .

### II.3. КИНЕТИКА И ДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Рассмотрим процессы, приводящие к достижению физико-химических равновесий. Более подробно они изложены в работах В. С. Голубева, К. Беннета и Дж. Майерса, Дж. Дривера и в специальных работах по физической химии.

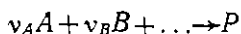
Гетерогенные химические реакции и процессы сорбции и ионного обмена происходят на границе раздела фаз (минерал — подземная вода или газ — подземная вода) и при слабом перемешивании в преобладающих ламинарных потоках могут привести только к локальному гетерогенному равновесию в тонком слое воды вблизи границы раздела фаз. Однако этот слой будет неравновесен с окружающей водой, и одновременно с гетерогенным процессом начнутся процессы массопереноса, например диффузия за счет разности концентраций. Скорость установления равновесия во всем объеме подземной воды в рассматриваемом элементе поровой среды будет определяться скоростями перемешивания и переноса реагентов и продуктов гетерогенных реакций. Таким образом, общий процесс установления равновесия, к чему стремится любая система, определится, с одной стороны, собственно гетерогенными процессами, с другой — процессами массопереноса.

В самой подземной воде также происходят гомогенные химические реакции диссоциации и ассоциации ионов и молекул, однако скорость этих реакций обычно намного превосходит скорости гетерогенных процессов и процессов массопереноса, они не определяют общую скорость установления равновесия и здесь рассматриваться не будут.

Протекание гетерогенных процессов во времени при условии идеального перемешивания или бесконечно больших скоростей массопереноса будем называть **кинетикой**, а с учетом скорости массопереноса — **динамикой**. **Скорость химической реакции ( $R$ )** — это количество молей данного вещества, возникающих или исчезающих в единицу времени в единице объема системы. При постоянном количестве воды можно записать ее через концентрацию вещества ( $C$ ):

$$R = \frac{dC}{dt}.$$

Показано, что для реакции



ее мгновенная скорость в изотермических условиях определяется равенством

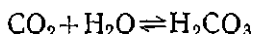
$$R = k a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots,$$

где  $k$  — константа скорости реакции или число молей вещества, образующихся в единицу времени в единице объема системы при активности реагентов, равных единице. Показатель степени, в которую необходимо возвести концентрацию какого-либо вещества, называется **порядком реакции по данному веществу** ( $\nu_A$  — порядок реакции по веществу  $A$ ). Полный порядок реакции представляет сумму порядков реакции по каждому веществу:

$$\nu = \nu_A + \nu_B + \dots$$

Экспериментально наблюдаемые порядки реакций — первый и второй. Более высокие наблюдаемые порядки объясняются протеканием реакции через промежуточные стадии, в которых образующийся продукт сам становится реагентом для следующей стадии. При многостадийных реакциях всегда находится так называемая лимитирующая или самая медленная стадия, которая обычно определяет скорость реакции.

Реакции бывают обратимые и необратимые. Необратимая реакция, если один из ее продуктов исчезает из системы, например выделяется в виде газа и обратно раствориться не может в силу каких-либо причин. Реакция, идущая слева направо, от продуктов к реагентам, и справа налево, от реагентов к продуктам, называется обратной и в конце концов приводит к равновесию. Так реакция



имеет скорость прямой реакции

$$R_f = k P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}},$$

обратной

$$R_b = k' a_{\text{H}_2\text{CO}_3}.$$

Эти реакции имеют первый порядок по каждому веществу, а прямая реакция — общий второй порядок. Суммарная скорость реакции ( $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )

$$R = R_f - R_b = k P_{\text{CO}_2} - k' a_{\text{H}_2\text{CO}_3},$$

и при равновесии ( $R = 0$ ) получим закон Генри для растворения углекислого газа в воде:

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K P_{\text{CO}_2}; \quad K = k/k'.$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры обычно подчиняется уравнению Аррениуса

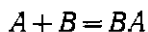
$$R = A_{\text{exp}} \left( -\frac{E_a}{RT} \right),$$

где  $E_a$  — энергия активации реакции;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — газовая постоянная.

Основная идея теории Аррениуса в том, что только активированные молекулы могут вступать в реакции, тогда энергия активации — это разность энергий исходного состояния и промежуточного активированного. Обычно скорость реакции изменяется в 3—4 раза при изменении температуры на  $10^\circ$ .

На скорость реакции влияют некоторые вещества, содержащиеся в системе и на первый взгляд не имеющие отношения к реакции. Эти вещества называются ингибиторами (замедлителями) и катализаторами (ускорителями). Объяс-

няется это тем, что в присутствии этих веществ реакция приобретает новые стадии и ускоряется или замедляется в зависимости от скорости реакции промежуточных веществ. Например, реакция



в присутствии ингибитора может идти по схеме



Первая стадия проходит быстрее основной реакции, а вторая — значительно медленнее. Кроме того, существует так называемое механическое ингибирование в случае реакций с твердой фазой, когда на поверхности реакции накапливается какой-либо нерастворимый продукт реакции. Это может быть новообразованная соль или нерастворимый остаток породы, не удаляющийся потоком, а оседающий на стенки пор.

Перенос массы в процессе установления физико-химического равновесия может происходить за счет диффузии и конвекции.

**Диффузия** — перенос химического вещества в системе, состоящей из двух и более компонентов, из областей с более высокой концентрацией в данной фазе к областям с более низкой концентрацией; для неидеальных растворов — из областей с более высокой активностью к областям с более низкой. Движущей силой диффузии в одной фазе является химический потенциал. В системе все вещества участвуют в процессе диффузии, но скорости переноса веществ различны. Для процессов массопереноса введено понятие единичный поток массы ( $J$ ) — количество вещества, переносимое через единицу площади ( $S$ ) сечения перпендикулярного направлению потока ( $l$ ). Иногда его называют массовой скоростью. Координата  $l$  — положительная и однонаправлена с потоком массы, т. е. в сторону убывания концентрации при диффузии.

Поток массы вещества  $i$  за счет диффузии описывается законом Фика

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dl},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $dC/dl$  — градиент концентрации. Размерность коэффициента диффузии  $L^2T^{-1}$ . Знак минус означает падение концентрации по направлению потока массы. В настоящее время для электролитов применяют закон Фика [8]:

$$J_i = -D_i^0 \left( 1 - \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln m_i} \right) \frac{\partial m_i}{\partial l} = -D_i \frac{\partial m_i}{\partial l}.$$

Тогда обычный коэффициент диффузии можно представить в виде

$$D_i = D_i^0 B_i,$$

где

$$B = 1 - \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln m_i}.$$

Эти отношения доказаны экспериментально. Зависимость коэффициента диффузии от температуры может быть описана уравнением Аррениуса. Диапазон значений коэффициентов диффузии в воде в условиях, близких к стандартным  $[(0,1-10)10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} \text{ } 1 \text{ см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} = 8,64 \text{ м}^2/\text{сут}]$ .

Значения коэффициентов диффузии основных ионов в воде при бесконечном разбавлении приведены в табл. 9.

Таблица 9

Коэффициенты диффузии основных ионов в воде при бесконечном разбавлении (в  $10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ ) при  $P = 0,1 \text{ МПа}$   $D_0$  [8]

Ион	Температура, °С		
	0	15	25
$\text{H}^+$	5,34	8,22	9,34
$\text{Na}^+$	0,63	1,12	1,34
$\text{K}^+$	0,97	1,67	1,96
$\text{Ca}^{2+}$	0,37	0,66	0,79
$\text{Mg}^{2+}$	0,34	0,59	0,71
$\text{OH}^-$	2,49	4,46	5,28
$\text{Cl}^-$	0,97	1,72	2,04
$\text{SO}_4^{2-}$	0,49	0,89	1,07
$\text{HCO}_3^-$	0,56	1,00	1,18
$\text{CO}_3^{2-}$	0,34	0,74	0,92

Диффузия в водонасыщенной пористой среде происходит только по порам, так как коэффициент диффузии в твердой фазе на несколько порядков ниже. Следовательно, площадь поперечного сечения потока массы уменьшается пропорционально величине пористости. Путь диффузии по порам не прямолинеен, а извилист, следовательно, истинная длина пути, на котором существует разность активностей, больше, чем длина, измеренная непосредственно по прямой. Поэтому предложено выражение для коэффициента диффузии в пористой среде:

$$D_i^* = n\chi D_{i0},$$

где  $n$  — пористость,  $\chi$  — коэффициент извилистости. Для несцементированных песков  $\chi = 0,5-0,7$ , для песчаников  $\chi = 0,2-0,5$  [7]. Можно ожидать уменьшения

коэффициента диффузии в пористой среде в 10—20 раз относительно сплошной жидкой фазы

**Конвекция** — это перенос вещества при физическом перемещении среды (макроскопических частиц жидкости). Конвекция разделяется на вынужденную и естественную (свободную). Вынужденная конвекция — это обычное течение жидкостей под действием градиента напоров. Естественная конвекция — перемещение жидкости, вызванное изменениями ее плотности в пространстве. Причинами естественной конвекции могут быть неравномерное распределение концентрации или температуры в пространстве, занятом жидкостью.

В порах и трещинах при течении по ним жидкости могут совместно идти все вышеописанные процессы. Так, внутри поры,



согласуясь с законом вязкого трения Ньютона, при ламинарном движении жидкости течет подземная вода, содержащая растворенные вещества. Концентрация веществ может не быть равновесной с минералами, из которых выполнены стенки поры или трещины. В этом случае на границе раздела фаз происходит один или несколько гетерогенных процессов (растворение, сорбция и др.). Вследствие этого в пристеночном слое воды концентрация убывает или возрастает, что приводит к диффузии, а если при этом существенно изменяется плотность воды, то к естественной конвекции. Кроме того, при фильтрации по трещинам подземной воды, неравновесной с водой порового пространства блоков, начинается диффузионный массообмен между блоками и трещинами.

Неравномерность размеров пор и трещин, по которым движется подземная вода, вызывает неравномерность массопереноса по объему пород. Это явление обычно называют **гидродинамической дисперсией**. В первом приближении дополнительный поток массы за счет гидродинамической дисперсии описывается уравнением, аналогичным закону Фика.

Для исследования динамики физико-химических процессов всегда необходимо рассматривать одномасштабные явления. Можно условно выделить три уровня изучения процесса.

1. Микроуровень. Объекты рассмотрения — кристаллы, частицы минералов и прилегающий непосредственно к ним объем воды. Характеристиками его являются местный коэффициент сопротивления течению, характер и константы скоростей гетерогенных процессов, коэффициент диффузии и местная массовая скорость.

2. Мезоуровень. Объекты — трещины и крупные поры или пористый блок породы. Характеристики — коэффициент сопротивления течению, поток массы, коэффициент массообмена, расход воды всей поры или трещины.

3. Макроуровень. Объекты — элементы массива пород в пределах неизменности свойств. Характеристики проницаемости или коэффициент фильтрации, коэффициент массообмена всего элемента, скорость фильтрации, пористость, коэффициент гидродинамической дисперсии.

Переход от параметров и характеристик одного уровня к параметрам и характеристикам другого уровня осуществляется с помощью осреднения. Процессы микро-, иногда мезоуровня исследуют лабораторными методами, а макроуровня — полевыми.

## Кинетика гетерогенных процессов

Гетерогенные химические реакции определяют процессы растворения, выщелачивания и осаждения. Как и все гетерогенные процессы, они сильно зависят от характера поверхности твердой фазы. Гетерогенные реакции можно условно разделить на две

основные стадии: 1) перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз или от нее; 2) собственно межфазовый процесс реакции. Здесь будем рассматривать только собственно межфазовый процесс реакции. На границе жидкой и твердой фаз выделяют особый слой толщиной около одной молекулы и отличный по свойствам от минерала. Он соответствует поверхности контакта между растворяющимся минералом и подземной водой. В этом слое происходят реакции и перемещения молекул и ионов реагирующих веществ. Назовем его реакционной поверхностью.

Поверхность кристалла можно схематично представить состоящей из правильно расположенных молекул. Для отрыва молекул из определенного положения и перемещения ее в бесконечность необходимо совершить некоторую работу против молекулярных сил. Эта работа равна полной энергии связи молекулы. Пренебрегая всеми межмолекулярными взаимодействиями, за исключением ближайших соседей, обозначим работу по разрыву связей ближайших соседей энергией связи символом ( $\phi$ ). На рис. 8 схематично показана поверхность кристалла с простой

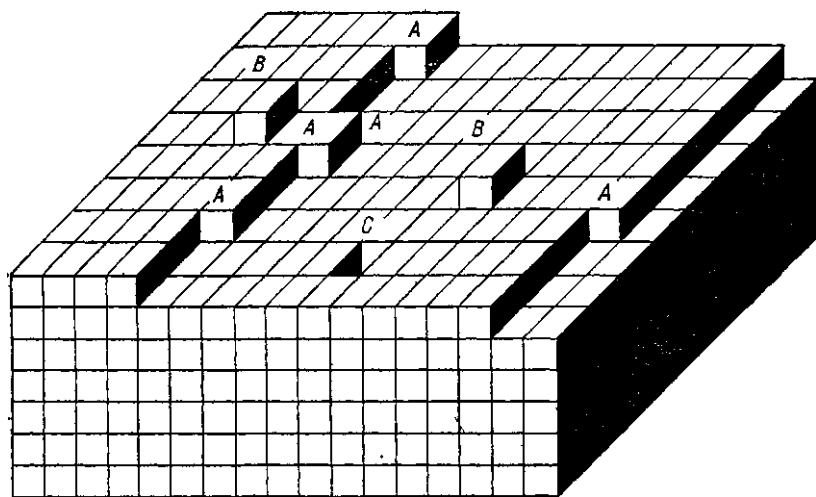


Рис. 8. Модель грани кристалла с простой кубической решеткой (каждый кубик соответствует молекуле).  
А — зубец, В — адсорбированная молекула, С — вакансия [4]

кубической решеткой. На ней выделяются следующие элементы: ступени с полной энергией связи молекул  $4\phi$ , зубцы (А) с полной энергией связи  $3\phi$ , адсорбированные молекулы (В) с полной энергией связи  $\phi$  и вакансии (С) с полной энергией связи  $5\phi$ .

Следовательно, наиболее легко будут отрываться и выходить в раствор адсорбированные молекулы. Основной же выход моле-

кул из кристалла будет от зубцов, в результате чего образуется новый зубец (повторимый шаг) и процесс продолжается дальше до добегаания зубца до конца ступени или встречи с другим зубцом, перемещающимся в обратном направлении. Сама ступень отодвигается на один шаг. Так как вакансии ( $C$ ) могут существовать в разных местах поверхности и в объеме кристалла, то образуются так называемые эшелоны ступеней. Обычно кристаллы имеют дефекты кристаллических решеток, наиболее важные из них для растворения — дислокации, в которых одна часть кристалла смещена относительно другой. Благодаря дислокациям обеспечиваются места с пониженной полной энергией связи молекул, т. е. скорость растворения будет зависеть от числа дислокаций или степени идеальности кристалла. При осаждении, процессе, обратном растворению, присоединение молекул также происходит на зубцах ступеней. Здесь должны присоединяться и адсорбируемые примеси. Реакции растворения и осаждения в подземных водах обычно обратимые, т. е. происходит отрыв молекул от ступеней и присоединение молекул к ним. Однако, если в положении зубца присоединится молекула примеси, она может блокировать движение зубца по ступени и замедлить скорость реакции. Молекула, отрываясь от зубца, не обязательно сразу выходит в раствор, она может сначала мигрировать по грани кристалла в промежутке между соседними ступенями, чтобы затем выйти в раствор, либо присоединиться к одной из ступеней. При осаждении молекулы могут сначала попадать в промежутки между ступенями, а затем после миграции — присоединяться в положение зубца.

Кинетику гетерогенных реакций, независимо от того обратима она или нет, обычно стараются записывать в виде балансового интегрируемого уравнения приращения концентрации во времени как функции от концентрации

$$\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V} k_e (C_m - C)^r,$$

где  $k_e$  — коэффициент скорости растворения;  $C_m$  — равновесная концентрация растворяющегося или осаждающегося вещества;  $C$  — текущая концентрация;  $S$  — площадь поверхности растворения;  $V$  — объем воды;  $r$  — формальный порядок реакции.

Однако параметры этого уравнения соответствуют чаще всего только условиям эксперимента. При смешанном механизме реакции диагностика порядка довольно слабая.

С позиций основного постулата химической кинетики можно приближенно записать

$$R = k \prod_r a_r^{\nu_r} - k' \prod_p a_p^{\nu_p},$$

где  $\prod_r a_r^{\nu_r}$  — произведение активностей реагентов в степени их

стехиометрических коэффициентов;  $\prod_p a_p^\nu$  — произведение активностей продуктов реакции в степени их стехиометрических коэффициентов;  $k$  и  $k'$  — константы прямой и обратной скоростей реакции.

Тогда при равновесии  $R=0$

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{\prod_p a_p^\nu}{\prod_r a_r^\nu},$$

т. е. получается обычное уравнение закона действия масс. На основании расчетов гомогенных равновесий можно, исследовав реакцию с применением второго выражения, перейти к уравнению в балансовой форме. Гетерогенные реакции могут быть осложнены промежуточными процессами сорбции реагентов и продуктов, а также тем, что реакция может происходить не только на поверхности твердой фазы, но и внутри ее.

Кинетику сорбции рассмотрим применительно к самому простому случаю малых концентраций адсорбата, когда для равновесия выполняется уравнение изотермы сорбции Генри. Пусть вещество  $A$  сорбируется в форму  $A_a$ , т. е.  $A \rightleftharpoons A_a$ , тогда скорость прямой реакции

$$R_f = k a_A$$

и скорость обратной реакции

$$R_b = k' N_{A_a},$$

результатирующая скорость реакции

$$R = R_f - R_b = k a_A - k' N_{A_a}$$

при  $R=0$ , константа равновесия (коэффициент распределения)

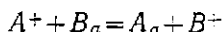
$$K = k/k' = N_{A_a}^0/a_A^0;$$

индекс  $^0$  указывает на равновесное состояние, тогда

$$R = k a_A^0 \left( \frac{a_A}{a_A^0} - \frac{N_{A_a}}{N_{A_a}^0} \right).$$

Соответственно для более сложных случаев сорбции будут и более сложные выражения кинетики.

Ионный обмен можно рассматривать как разновидность сорбции. Так, в предпосылке выполнения при равновесии изотермы сорбции Генри для ионно-обменной реакции



получим

$$R_f = k a_{A^+} N_{B_a};$$

$$R_b = k' N_{A_a} a_{B^+}.$$

Следовательно,

$$R = R_f - R_b = k a_{A^+} N_{B_a} - k' a_{B^+} N_{A_a};$$

при равновесии  $R = 0$ , тогда

$$\frac{N_{A_a}^0}{N_{B_a}^0} = K \frac{a_{A^+}^0}{a_{B^+}^0}; \quad K = \frac{k}{k'},$$

т. е. получили уравнение равновесного распределения. Подставляя это уравнение в выражение для результирующей скорости реакции, получим

$$R = k \left( a_{A^+} N_{B_a} - \frac{a_{B^+} N_{A_a}}{K} \right).$$

При исследованиях гетерогенных процессов, особенно реакций растворения—осаждения, следует помнить, что чаще всего все три процесса могут протекать совместно.

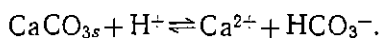
### Примеры кинетики растворения некоторых минералов

В этом разделе рассмотрим примеры исследования кинетики растворения кальцита, гипса и некоторых силикатов. Обычно исследование кинетики растворения проводят в термостатированной цилиндрической ячейке с частицами минерала одинаковых размеров просто насыпанными в воду, или с образцами мономинеральных пород в виде диска или цилиндра. При этом обязательной является такая высокая скорость перемешивания, чтобы полученные результаты от нее не зависели. Перемешивание осуществляется мешалками (погруженными и магнитными) или вращением образца. Если реакция идет с активным участием газовой фазы, например растворение кальцита, то обычно задаются условиями открытой к газу системы с постоянным парциальным давлением газа, что достигается продуванием газовой смеси через воду в ячейке. Регистрация процесса растворения осуществляется прямо или косвенно. Под прямыми методами подразумевается непосредственное измерение концентрации или активности одного из ионов растворяющегося минерала либо отбором проб во времени на химический анализ, либо ион-селективным электродом. Косвенные методы — это регистрация параметра, функционально связанного с растворяющимся минералом, например рН раствора при растворении кальцита или электропроводность раствора при растворении гипса.

Существуют две основные методики проведения экспериментов — свободного течения реакции (свободного дрейфа) и измерение скорости при фиксации его параметров (статирование). При свободном течении реакции измеряют во времени изменяющиеся параметры химического состава растворов с автоматической записью характеристики или дискретным отбором проб. При фиксации скорости, измеряя один из параметров опыта, например электропроводность раствора при растворении гипса, добавляются его неизменности добавками какого-либо реактива, например чистой воды в случае гипса. В случае растворения кальцита измеряют рН раствора, для его стабилизации необходимо добавлять кислоту, т. к. рН в процессе растворения увеличивается. Для этого существует специальная аппаратура, называемая в комплексе рН-стат.

**Растворение кальцита.** При растворении кальцита в условиях открытой к  $\text{CO}_2$  системы происходят гомогенные реакции перераспределения концентраций основных ионов по комплексным соединениям, из которых главные — переходы между ионами карбоната, гидрокарбоната и молекулами угольной кислоты. Гетерогенные реакции происходят между жидкой и твердой фазами (вода—кальцит) и между жидкой и газообразной (вода — углекислый газ). Исследованиями показано, что скорость растворения углекислого газа много больше скорости растворения кальцита. Эффекты неравновесности системы по гомогенным реакциям и по растворению  $\text{CO}_2$  существенны только при слабонасыщенном относительно кальцита растворе. В более насыщенных растворах скорость процесса определяет только кинетика растворения кальцита.

Наиболее вероятной является сорбция иона водорода на поверхности кристалла, миграция его по поверхности, реакция с молекулой карбоната кальция и выход в раствор ионов кальция и гидрокарбоната. Соответственно имеет место обратная реакция. Таким образом подразумевается выполнение уравнения



Если пренебречь скоростями сорбции и миграции ионов по реакционной поверхности, то можно записать для скорости реакции выражение при ( $a_{\text{CaCO}_{3s}} = 1$ ).

$$R = k a_{\text{H}^+} - k' a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}.$$

Гидрокарбонат-ион в растворе вступает в реакцию с ионами карбоната и водорода, тогда на основе закона действия масс

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2}$$

и можно записать, учитывая, что  $L_c = K_2 k/k'$ ,

$$\frac{R}{a_{H^+}} = k \left( 1 - \frac{IAP_c}{L_c} \right); \quad IAP_c = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}},$$

т. е. график для выходных данных, построенный в координатах  $R/a_{H^+}$ — $IAP_c$ , должен быть прямолинейным. На рис. 9 показаны результаты одного из экспериментов [6] с известняком, состоя-

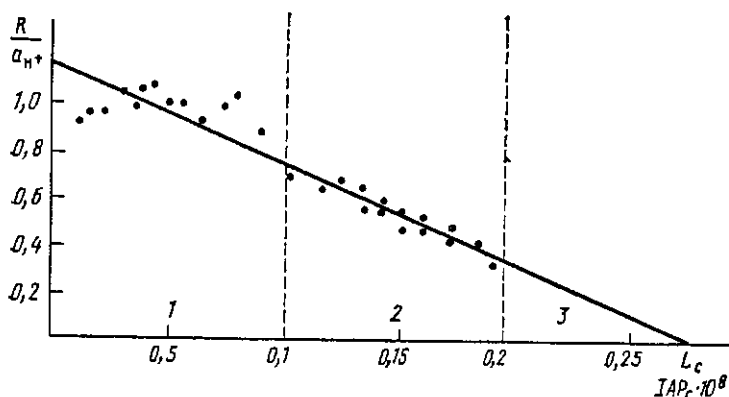


Рис. 9. Результаты опыта по исследованию кинетики растворения кальцита в условиях открытой к углекислому газу системы при  $P_{CO_2} = 0,1$  МПа,  $t = 25^\circ$  [6]

щим из чистого кальцита. Видно, что в области раствора, насыщенного карбонатом кальция более чем на 40%, данная модель выполняется. Для учета обменно-миграционных процессов реакционного слоя в модель вводят свободный член [11], однако при росте насыщения раствора, анализируя отдельные участки выходных кривых, можно показать стремление к нулю этого члена. На основе представленной модели вычисляют параметры балансового уравнения скорости реакции — коэффициента скорости растворения и формального порядка реакции

$$R = k a_{H^+} \left( 1 - \frac{IAP_c}{L_c} \right) = k_e (m_m - m)^r.$$

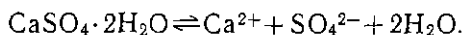
Расчетами гомогенных равновесий получены выражения  $m_m$ ,  $m$ ,  $IAP_c$  при известных  $a_{H^+}$  (величины регистрируемой и стоящей в модели), а затем рассчитаны коэффициент скорости растворения и формальный порядок реакции. Формальный порядок реакции по мере насыщения раствора карбонатом кальция убывает и стабилизируется на значении 1 при более чем 80%-ном насыщении раствора. Такое и большее насыщение характерно для подземных вод, пребывающих обычно в квазиравновесном состоянии. На рис. 10 показано поведение коэффициента скорости растворе-

ния  $k_e$  при  $r=1$  в условиях открытой и закрытой к  $\text{CO}_2$  систем в зависимости от  $P_{\text{CO}_2}$ , температуры, концентрации посторонней соли. Основной вывод отсюда — коэффициент скорости растворения не является физико-химической константой, и прямое его определение по экспериментальным данным невозможно. Рассчитывать надо константы скоростей прямой и обратной реакций, однако следует помнить, что характер поверхности растворения влияет на определяемые константы.

Исследованиями кинетики растворения кальцита в морской воде [4] показано, что основным ингибитором этого процесса

являются ортофосфаты, содержание которых в первых микромолях на литр заметно уменьшает скорость реакции.

Растворение гипса. При растворении гипса [5] реакции с веществами, поступающими из воздуха, мало влияют на свойства раствора и их можно не учитывать. Растворение предполагается по схеме



Следовательно, для скорости реакции можно записать ( $a_{\text{GY}} = 1$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )

$$R = k - k' a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = k \left( 1 - \frac{IAP_{\text{GY}}}{L_{\text{GY}}} \right).$$

Графики в координатах  $R - IAP_{\text{GY}}$  должны быть прямыми. На рис. 11 показан результат одного из опытов, обнаруживается хорошее совпадение с предполагаемой моделью. Можно представить кинетику растворения балансовым уравнением с формальным порядком реакции  $r=1$ . Константа скорости прямой реакции  $k = 1,2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с) при  $t=25^\circ \text{C}$ , а  $k_e = 0,01$  см/с.

Растворение кремнезема и кварца. При  $t=25^\circ \text{C}$  и стандартном давлении метастабильный аморфный кремнезем является более растворимым, чем кварц [9]. При увеличении pH раствора ско-

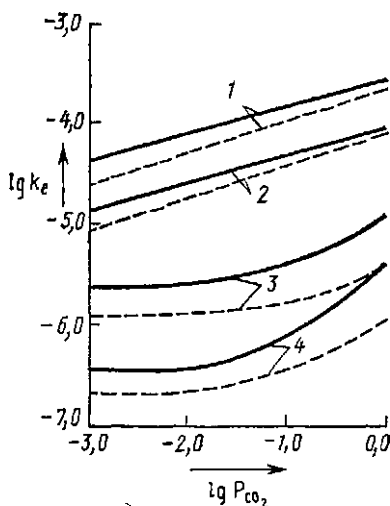
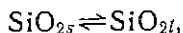


Рис. 10. Поведение коэффициента скорости растворения ( $k_e$ ) в зависимости от температуры и содержания хлорида натрия (0,1M NaCl);

1 — открытая к  $\text{CO}_2$  система,  $t=25^\circ$ ;  
2 — открытая к  $\text{CO}_2$  система,  $t=5^\circ$ ;  
3 — закрытая к  $\text{CO}_2$  система,  $t=25^\circ$ ;  
4 — закрытая к  $\text{CO}_2$  система,  $t=5^\circ$   
(сплошная линия — без NaCl, штриховая — в растворе 0,1M NaCl) [6]



рость растворения увеличивается. Схематически это представлено в виде



где индексы  $s$  и  $l$  соответствуют твердой фазе и всем растворенным формам. Выяснено, что прямая реакция нулевого порядка

$$R_f = k,$$

а обратная первого порядка

$$R_b = k'C.$$

Общая скорость реакции записывается уравнением

$$R = k - k'C.$$

Имеются данные для повышенных температур и давлений при выражении концентрации в процентах  $k = 0,058\%$  ч,  $k' = 0,311$  ч<sup>-1</sup> при 400°C и 100 МПа.

**Растворение силикатов магния.** Растворение силикатов магния [4] показывает пример более сложной реакции, при которой происходит выход ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и форм  $\text{SiO}_2$  в раствор с разными скоростями, при этом минерал вблизи поверхности претерпевает перестройку химического состава (инконгруэнтное растворение). Так, для серпентина  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и энстатита  $\text{MgSiO}_3$  в дистиллированной воде валовые концентрации изменялись во времени следующим образом:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = k_{\text{Mg}} \sqrt{t} + C_{0\text{Mg}^{2+}};$$

$$C_{\text{SiO}_2} = k_{\text{SiO}_2} \sqrt{t} + C_{0\text{SiO}_2},$$

где  $C_0$  — концентрация вещества в растворе, экстраполированная на нулевое время ( $t=0$ ), введение ее необходимо для отбрасывания эффектов начала реакции. Магний выделяется в раствор значительно быстрее форм  $\text{SiO}_2$ , вследствие чего твердая фаза, по-видимому, обогащалась  $\text{SiO}_2$ . Около реакционной поверхности в твердой фазе создается слой, обедненный магнием.

Механизм реакции предполагается следующий. Представим твердую фазу в виде неограниченной пластины. Предположим, что концентрация ионов магния в твердой фазе у поверхности пластины постоянна и равна  $N_s$ . Это довольно произвольная предпосылка, справедливая на некоторое время после начала реакции. Концентрация магния в твердой фазе до начала реакции

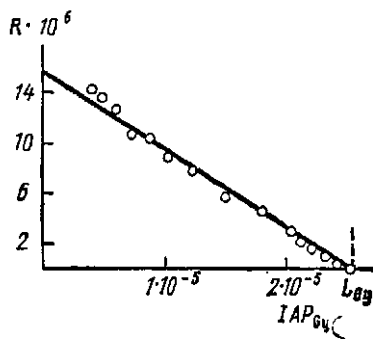


Рис. 11. Результаты опыта по исследованию кинетики растворения гипса при  $t=25^\circ$  [5]

была равна  $N_0$ . Перенос магния в твердой фазе происходит за счет диффузии, тогда этот процесс описывается уравнением

$$N(x, t) = (N_0 - N_s) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right),$$

где  $\operatorname{erf}$  — специальная функция ошибок Гаусса. Поток массы ионов магния в раствор будет

$$J = -D \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=0} = (N_0 - N_s) \sqrt{\frac{D}{\pi t}};$$

следовательно,

$$C = \int_0^t D \frac{\partial N}{\partial t} dt = 2(N_0 - N_s) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \operatorname{const} \sqrt{t}.$$

Если предположить, что эта модель верна, то отсюда следует и объяснение медленной скорости реакции, так как коэффициент диффузии в твердой фазе значительно ниже, чем в жидкой.

### Динамика растворения стенок трещин

При рассмотрении растворения пород в трещинах, объектах мезоуровня неудобно пользоваться картиной потока в трещине и кинетикой растворения. На этом уровне желательно ввести интегральные характеристики, с тем чтобы впоследствии перейти на следующий макроуровень совокупности трещин или элемента массива.

В направлении потока для трещины можно записать интегральное уравнение баланса массы вещества, обменивающегося в результате гетерогенной реакции со стенками трещины. Считая приближенной моделью трещины щель с параллельными стенками, запишем

$$q \frac{\partial C_b}{\partial x} + b \frac{\partial C_b}{\partial t} = \alpha_x (C_m - C_b),$$

где  $q$  — расход воды по трещине;  $q = u_b b$ ;  $b$  — раскрытие трещины, равное половине расстояния между стенками;  $u_b$  — средняя по раскрытию скорость потока;  $\alpha_x$  — местный для сечения  $x$  коэффициент массообмена (в случае растворения его называют коэффициентом массоотдачи);  $C_b$  — средняя по расходу концентрация вещества;  $C_m$  — равновесная концентрация вещества. В обычных процессах изменения химического состава нестационарностью концентрации в одной трещине можно пренебречь, и тогда коэффициент массоотдачи определится в виде

$$\alpha_x = \frac{q}{C_m - C_b} \frac{dC_b}{dx}.$$

Поведение коэффициента массоотдачи можно исследовать решением уравнения массопереноса для внутреннего пространства трещины-щели. Предполагая поток ламинарным и перенос массы в направлении потока только конвективным, а поперек потока диффузионным, записываем уравнение баланса массы для элемента  $dx dy$  (рис. 12):

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = u(y) \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Распределение скоростей потока по координате  $y$  считаем параболическим (задача Гагена—Пуазейля):

$$u(y) = 1,5u_b \left[ 1 - \left( \frac{y}{b} \right)^2 \right].$$

Начальным условием является постоянство концентрации по координате  $y$  при  $x=0$

$$C(0, y) = C_0.$$

По плоскости симметрии щели ( $y=0$ ) ставим условие симметрии (отсутствие потока массы по направлению  $y$ )

$$\frac{\partial C(x, 0)}{\partial y} = 0.$$

На стенке трещины ( $y=b$ ) ставим условие гетерогенной реакции с формальным порядком  $r$ , растворенное вещество отводится диффузией и скорости процессов равны

$$D \frac{\partial C(x, b)}{\partial y} = -k_e (C_m - C(x, b))^r.$$

Таким образом, получается система уравнений, доступная для решения. Обычно такие уравнения приводят к автомодельному виду введением безразмерных координат, тогда, зная одно решение в безразмерных координатах, можно найти серию решений для размерных параметров. Введем безразмерные координаты и параметры:

$$\bar{x} = \frac{2}{3} \frac{Dx}{u_b b^2}; \quad \bar{y} = \frac{y}{b}; \quad \bar{C} = \frac{C_m - C}{C_m - C_0};$$

$$Bi = \frac{k_e b}{D} (C_m - C_0)^{r-1}; \quad Sh_x = \frac{\alpha x_b}{D}.$$

Теперь уравнение с краевыми условиями имеет вид

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{y}^2} = (1 - \bar{y}^2) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}};$$

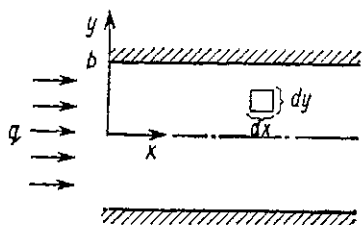


Рис. 12. Модель трещины для исследования динамики растворения

$$\bar{C}(0, \bar{y}) = 1;$$

$$\frac{\partial \bar{C}(\bar{x}, 0)}{\partial \bar{y}} = 0;$$

$$\frac{\partial \bar{C}(\bar{x}, 1)}{\partial \bar{y}} = \text{Bi } \bar{C}^r(\bar{x}, 1)$$

и для коэффициента массоотдачи запишем

$$\text{Sh } x = - \frac{1}{\bar{C}_b} \frac{d\bar{C}_b}{d\bar{x}}.$$

В этих уравнениях параметр  $\text{Bi}$  называют числом Био, а параметр  $\text{Sh}_x$  — местным числом Шервуда (для сечения  $x$ ). Для трещины конечной длины средний по длине коэффициент массоотдачи можно определить в виде

$$\frac{\alpha b}{D} = \text{Sh} = - \frac{1}{\bar{x}} \ln \bar{C}_b,$$

где  $\text{Sh}$  — число Шервуда для всей трещины.

Решив систему уравнений материального баланса для внутреннего пространства трещины, можно найти среднюю по расходу концентрацию  $\bar{C}_b$  и представить ее и ее производную по длине в выражение для коэффициента массоотдачи. Поведение коэффициента массоотдачи для первого формального порядка реакции растворения показано на рис. 13, А, откуда видно, что при больших скоростях потока и при малых расстояниях от входа трещины коэффициент массоотдачи переменной и возрастает с увеличением скорости потока:

$$\text{Sh} = f(\bar{x}, \text{Bi}).$$

Однако при уменьшении скорости или при увеличении длины трещины число Шервуда стремится к постоянной величине для каждого числа Био. По оценкам природных параметров, в естественных условиях число Шервуда для каждого числа Био должно быть постоянно.

Рассмотрим поведение числа Шервуда в области постоянных значений в зависимости от числа Био (рис. 13, Б). При малых числах Био ( $\text{Bi} < 1$ ) существует линейная зависимость

$$\text{Sh} = \text{Bi} \rightarrow \alpha = k_e,$$

т. е. коэффициент массоотдачи равен коэффициенту скорости растворения и не зависит от других параметров. Это область кинетического режима растворения. В этом режиме растворяются известняки даже при больших раскрытиях трещин.

При больших числах Био ( $\text{Bi} > 100$ ) число Шервуда постоянно:

$$\text{Sh} = \text{const} \rightarrow \alpha = \frac{D}{b} \text{Sh},$$

т. е. коэффициент массоотдачи обратно пропорционален раскрытию трещины. Это область диффузионного режима растворения. Гипс вплоть до маленьких трещин растворяется при диффузионном режиме.

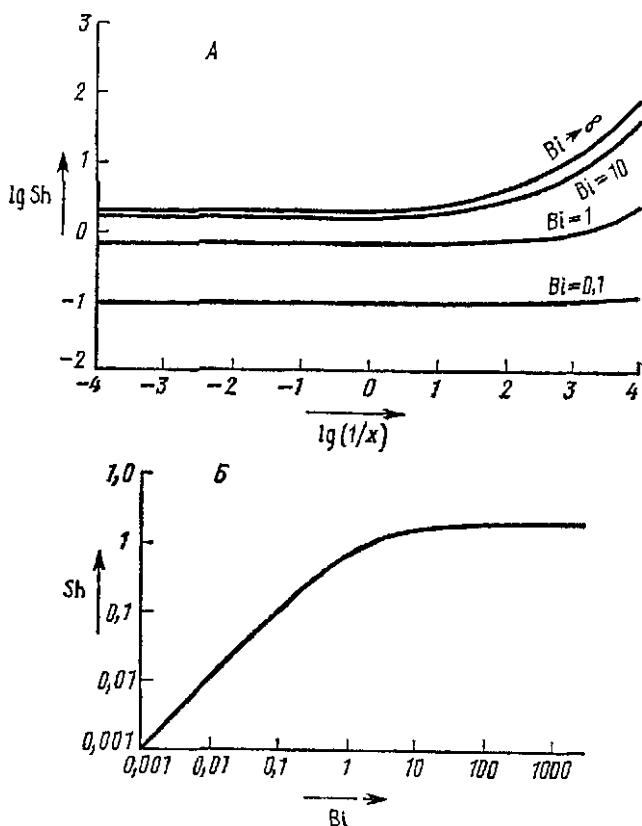


Рис. 13. А. Зависимость коэффициента массоотдачи от параметров потока, трещины и химической реакции; Б. Зависимость числа Шервуда от числа Био для массоотдачи трещины при  $x > 200$

В промежуточной области чисел Био число Шервуда сложным образом зависит от коэффициента скорости растворения, коэффициента диффузии, раскрытия трещины. Это область диффузионно-кинетического режима растворения.

Из рассмотрения этого простого случая видно, что прямые эксперименты для исследования процесса растворения в щелях и трубках, заполненных крошкой породы, могут привести к неверным результатам и практически не дают возможности определить параметры динамики растворения.

При исследованиях на уровне массива пород уже невозможно использовать уравнения кинетики гетерогенных процессов и даже динамики в отдельных порах и трещинах. Для описания процессов массопереноса и массообмена необходимы новые параметры, отвечающие за скорость изменения концентрации веществ в подземных водах.

Будем называть задачу массопереноса в подземных водах с массообменом, частично обусловленным гетерогенными химическими процессами, задачей миграции. На макроуровне решение задачи миграции возможно с применением феноменологических параметров среды аналогично решению задач фильтрации подземных вод, где независимо от структуры порового и трещинного пространств используют коэффициент фильтрации, пористость и другие, хотя понятия о структуре этих параметров нужны для правильного понимания процессов. Для выявления закономерностей миграционных процессов необходимо принять модель среды, соответствующую породе и доступную для исследования. Учитывая неоднородность и анизотропность многих свойств пород, А. А. Рашалем и В. М. Шестаковым предложена так называемая гетерогенно-блоковая модель среды, состоящая из пористых слабопроницаемых блоков и проницаемых каналов или трещин (рис. 14). Эта модель согласуется как с наблюдаемой структурой

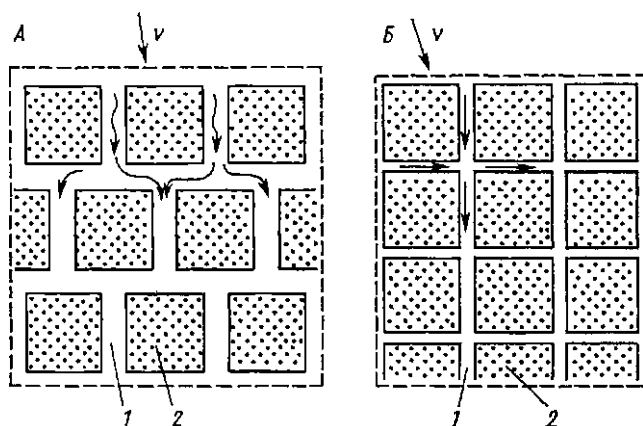


Рис. 14. Схематическое строение гетерогенно-блоковой среды:

А — неупорядоченной; Б — упорядоченной; 1 — каналы, трещины; 2 — пористые блоки [7]

массивов, так и с результатами опытных работ, например эффект двойной пористости при откачках из трещиноватых пород. Эта модель может трансформироваться в чисто пористую породу, например, при непроницаемых и непористых блоках.

Рассмотрим одномерную задачу миграции. В элемент пласта длиной  $dx$  входит массовый поток вещества  $J$ , который может быть обусловлен скоростью фильтрации и гидродинамической дисперсией. Если пористые блоки пород слабопроницаемы, что бывает чаще всего, то практически весь поток массы пойдет по проницаемым каналам или трещинам. Внутри элемента за счет различных процессов массообмена концентрация изменится, и на выходе поток получит бесконечно малое приращение  $dJ = (\partial J / \partial x) dx$ . Изменение концентрации может происходить за счет различных процессов. Во-первых, часть массы растворенного вещества уйдет в блоки, либо выйдет из них за счет диффузии (массообмен с блоками). Часть вещества либо осядет на стенках трещин за счет адсорбции, ионного обмена или реакции осаждения, либо обратными процессами поступит в раствор, а следовательно, и в поток (массообмен со стенками трещин). Обозначим скорость массообмена  $R_j$ , где  $j$  — индекс процесса, определяющего массообмен. Часть массы накопится в пространстве каналов в количестве  $ndc = n(\partial c / \partial t) dt$ . Таким образом, для каналов запишем

$$-\frac{\partial J}{\partial x} + \sum_i R_i = n \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Это уравнение для одного какого-либо вещества. Всего для описания совместной миграции надо столько таких уравнений, сколько веществ.

Рассмотрим скорости массообмена по источникам  $j$ . Часть массы растворенного вещества уйдет в пористые блоки или выйдет из них диффузионным путем, изменяя тем самым концентрацию вещества в воде, содержащейся в порах блоков. Следует учитывать, что в поровом пространстве блоков также возможны гетерогенные процессы подобно идущим в каналах. Поток массы в блоки определится законом Фика:

$$J^* = -D^* \frac{dc^*}{dy},$$

где  $y$  — координата, направленная в центр блока по нормали к осредненной поверхности стенки, верхний индекс\* показывает что данная характеристика относится к поровому пространству блоков. Для блока можно записать уравнение миграции

$$D^* \frac{\partial c^*}{\partial t} + \sum_i R_i^* = n^* \frac{\partial c^*}{\partial t}.$$

В общем виде массообмен с блоками обычно записывают в виде

$$n^* \frac{\partial c^*}{\partial t} = \alpha_D (C - C_b^*) = R_D,$$

где  $C_b^*$  — средняя по объему блока концентрация, т. е. опять

проводится осреднение параметров для перехода с одного уровня исследования на другой.

Каналы обмениваются со стенками массой вещества. Рассмотрим структуру коэффициента массообмена для элемента массива с ориентированными каналами-трещинами. Трещиноватость обычно представлена тремя — пятью системами трещин. Каждая система ( $g$ ) характеризуется своей средней ориентировкой (угол и азимут падения) и средним раскрытием и густотой трещин ( $\Gamma$ ). Густота — количество трещин, пересекающих единицу длины нормали к их плоскости. Представим уравнение динамики растворения в трещине как

$$\alpha(C_m - C) p dl = q p dC,$$

где  $p$  — периметр растворения,  $l$  — длина трещины по направлению потока. Поверхность ( $S$ ) одной трещины в элементе массива

$$2dS = p dl.$$

Поверхность всех трещин одной системы  $g$  можно определить через густоту трещин системы и объем элемента массива

$$(\Sigma dS)_g = \Gamma_g dV.$$

Таким образом, для всех трещин одной системы

$$2(C_m - C) \alpha_g \Gamma_g dV = Q_g dC,$$

где  $Q_g$  — расход всех трещин одной системы. Отсюда для всех  $G$  систем трещин

$$2(C_m - C) \sum_{g=1}^G \alpha_g \Gamma_g = Q dC/dV,$$

т. е. коэффициент массообмена элемента массива для гетерогенного процесса можно записать в виде

$$\alpha_R = 2 \sum_{g=1}^G \alpha_g \Gamma_g.$$

Здесь показан один из возможных переходов от мезоуровня к макроуровню.

По пути движения воды будет происходить изменение температуры и давления, что приведет к переходам вещества из твердой фазы в жидкую или наоборот даже при отсутствии посылок для всех других процессов. Эти изменения отображаются в модели в виде изменения равновесной концентрации ( $\hat{C}_m$ ).



#### 11.4. ФОРМЫ МИГРАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

##### Минеральные компоненты

Они мигрируют в подземных водах во взвешенной, коллоидной и растворенных формах, что определяется размером частиц.

К взвешенным относятся частицы, размер которых превышает  $n \cdot 10^{-5}$  см. Во взвешенном состоянии мигрируют компоненты, образующие слаборастворимые минеральные соединения, например золото, олово и др. Эти частицы неустойчивы и вследствие собственной тяжести удаляются из подземных вод.

В коллоидном состоянии мигрируют компоненты с частицами размером от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-7}$  см. В коллоидной форме мигрирует значительная часть соединений микрокомпонентов, таких, как Si, Al, Ti, Mn, Fe, As, Zn, Mo, V, Cr, а также Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Sn. Часто это  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и др. Коллоидные частицы оказывают значительное влияние на миграцию других компонентов, так как сорбируют их из подземных вод. Размер растворенных компонентов менее  $n \cdot 10^{-7}$  см. Они находятся в подземной воде в ионно-молекулярной форме, представленной простыми и сложными ионами и молекулами. Простые ионы состоят из простых анионов и катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и др.); сложные — из сложно построенных ионов ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  и др.), молекулы — из молекулярных ассоциатов ( $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CaCl}_2^0$ ,  $\text{CaCl}^+$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgCl}^+$  и др.). Сложные ионные и молекулярные ассоциаты представляют собой комплексные соединения.

Соотношение между различными формами миграции одноименных компонентов в подземных водах в различных геохимических и термодинамических условиях неодинаково; однако наиболее распространенной является простая элементарная ионная форма. Это характерно как для макро-, так и для микрокомпонентов. Так, для натрия, магния, кальция — наиболее распространенных катионов подземных вод — соотношения между миграционными формами следующие: 1) для натрия:  $\text{Na}^+$  96,60 — 99,95% суммарного его содержания,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,04—2,74,  $\text{NaHCO}_3^0$  0,01—0,48%; 2) для магния:  $\text{Mg}^{2+}$  52,54 — 94,60%,  $\text{MgSO}_4^0$  4,32—47,08,  $\text{MgHCO}_3^+$  0,35 — 2,63%; 3) для кальция:  $\text{Ca}^{2+}$  39,59 — 94,90%,  $\text{CaSO}_4$  2,10 — 43,18,  $\text{CaHCO}_3^+$  0,47—3,50,  $\text{CaSO}_3^+$  0,03 — 0,45%.

Миграционные формы меди представлены в подземных водах от 3,96 до 97,59% суммарного его содержания ионом  $\text{Cu}^{2+}$ ; от 2,40 до 83,70% органическими комплексами; 0,02 — 5,06%  $\text{CuOH}^+$  и 0,03 — 0,19%  $\text{CuCl}^+$ .

Миграционные формы цинка:  $\text{Zn}^{2+}$  2,11 — 88,59; органические комплексы 1,63 — 78,90;  $\text{ZnOH}^+$  1,98 — 23,70;  $\text{ZnSO}_4^0$  0,41 — 41,94%.

К растворимым компонентам относятся макро- и микрокомпоненты. Большинство их образуют в подземных водах простые ионы. При этом компоненты обладают значительной миграцион-

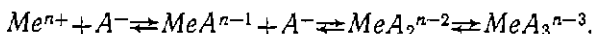
ной способностью в однородных условиях. Но они весьма чувствительны к изменению условий, что часто приводит к выводу их из подземных вод. В случае изменения природных условий комплексные ионы более устойчивы в подземных водах по сравнению с простыми.

Комплексные компоненты играют значительную роль в формировании состава подземных вод, так как целый ряд комплексных компонентов (например,  $\text{Sn}(\text{OHF})$  и др.) хорошо мигрируют в подземных водах.

Многие комплексы хорошо растворимы в воде, например  $\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $[\text{BeF}(\text{OH})_3]^{2-}$ ,  $[\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{NO}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и др.

Различные комплексы, образованные одним и тем же компонентом, имеют различные размеры, валентность и другие геохимические свойства, что определяет разнообразную миграционную способность. Комплексные соединения состоят из центрального иона-комплексобразователя (лиганда) и координированных вокруг него ионов-комплексобразователей (аддендов). В подземных водах комплексобразователи адденды часто представлены наиболее распространенными анионами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и др., а также органическими веществами.

Состав комплексных соединений того или иного конкретного компонента в подземных водах определяется количественной характеристикой комплексобразователей аддендов. При изменении концентрации в подземной воде анионов аддендов изменяется форма компонентных соединений. Комплексные соединения представляют собой систему  $\text{Me}^{n+} - \text{A}^{k-}$ , в которой  $\text{Me}^{n+}$  — это компонент-комплексобразователь с зарядом  $n+$  в незакомплексованной форме в молярной концентрации;  $\text{A}^{k-}$  — адденд  $\text{A}$  с зарядом  $k-$  в молярной концентрации. Эта система дает целый ряд комплексных соединений, которые находятся в динамическом равновесии:



Устойчивость комплексных соединений конкретного компонента-комплексобразователя в подземных водах изменяется в зависимости от активности адденда. Чем больше активность адденда, тем меньше устойчивость комплексных соединений. Наибольшей степенью устойчивости обладают комплексные соединения начальных этапов комплексобразования; она уменьшается по мере приближения к конечным этапам комплексобразования.

Свойства комплексных соединений во многом определяются строением электронных оболочек компонентов-комплексобразователей. Выделяются две группы комплексных соединений с различным строением электронных оболочек компонентов-комплексобразователей. В одну группу входят комплексные соединения восьмиэлектронных компонентов. Они характеризуются определенной устойчивостью. С компонентами-аддендами, представлен-

ными галогенами, комплексные соединения данной группы образуют ряд  $F^- > Cl^- > Br^- > J^-$ , с компонентами группы серы  $O^{2-} > S^{2-} > Se^{2-} > Te^{2-}$ . Как правило, восьмизлектронные компоненты-комплексообразователи в различных гидрогеохимических условиях сохраняют постоянную валентность. Устойчивость их комплексных соединений наряду с активностью адденда определяется также валентностью компонента-лиганда; степень устойчивости тем выше, чем больше заряд компонента-лиганда.

Вторую группу составляют комплексные соединения восемнадцатиэлектронных компонентов-комплексообразователей. Они отличаются от комплексных соединений первой группы более сильной склонностью к комплексообразованию. Комплексные соединения с галогенами этих компонентов по степени устойчивости образуют ряд  $J^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ; с компонентами группы серы  $Te^{2-} > Se^{2-} > S^{2-} > O^{2-}$ . Наиболее типичными аддендами для восемнадцатиэлектронных компонентов-комплексообразователей являются  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ .

Степень устойчивости комплексных соединений рассматриваемой группы значительно зависит от окислительно-восстановительных условий гидрогеохимической среды, так как многие из компонентов-комплексообразователей этой группы обладают переменной валентностью. Последнее обуславливает то, что разнозарядные ионы одного и того же компонента-комплексообразователя имеют неодинаковые физико-химические характеристики.

Своеобразной формой миграции минеральных компонентов в подземных водах являются элементарорганические соединения, характеризующиеся разнообразием свойств. Элементарорганические соединения формируются в подземных водах за счет образования сложных форм с органическими веществами минеральных компонентов-катионов, а также анионов (фтора, иода, брома, бора и др.). В целом в формировании элементарорганических комплексных соединений участвует большое число макро- и микрокомпонентов. Из органических веществ наиболее широко участвуют в формировании элементарорганических комплексных соединений органические кислоты (такие, как фульвокислоты, жирные и гуминовые кислоты), аминовые кислоты, а также амины, углеводороды, фенолы и их производные и др.

Концентрация элементарорганических комплексных соединений в подземных водах часто достигает значительных величин, что объясняется высоким содержанием в них органических веществ, участвующих в комплексообразовании (например, фульвокислот около  $1 \cdot 100$  мг/л).

Элементарорганические комплексные соединения обладают высокой степенью устойчивости в подземных водах, особенно соединения с фульвокислотами. Это способствует повышению миграции и распространенности многих минеральных компонентов в подземных водах, более широкому их участию во многих физико-химических процессах, большей активности в различных гидрогеохимических средах (при большом диапазоне pH и др.), большим

концентрациям (концентрация железа в форме органических комплексов может быть около десятка миллиграммов в 1 л и более в отличие от концентрации железа в минеральной форме, исчисляемой обычно микрограммами в 1 л).

Со многими микроэлементами органические вещества образуют хорошо растворимые комплексные соединения, что способствует переносу микроэлементов подземными водами на значительные расстояния. Большие длины путей миграции в подземных водах характерны для многих микроэлементов в соединении с органическими кислотами, такими, как гуминовая, фульвокислота, щавелевая, лимонная, сахарная, винная, яблочная, глюконовая и другие, которые образуют с поливалентными металлами (Al, Fe, Cu, Pb, Zn и др.) хорошо растворимые органоминеральные комплексные соединения.

Ниже приводится характеристика миграционных форм для наиболее распространенных в подземных водах микрокомпонентов.

Иод наиболее распространен в подземных водах в иодидной ( $I^-$ ) и иодатной ( $IO_3^-$ ) формах, а также в форме свободного иода  $I_2$  и различных комплексных неорганических и органических соединений. Иодид-ион характерен для восстановительных, а иодат-ион — для окислительных условий. Поскольку в зоне интенсивного водообмена распространены подземные воды, характеризующиеся окислительными условиями, то основной миграционной формой для иода является иодатная форма. Иодат-ион в подземных водах образует положительно заряженные комплексные ионы с кальцием, магнием, калием, стронцием, барием и др. В погруженных частях артезианских бассейнов, характеризующихся распространением восстановительных условий, преимущественно распространен иодид-ион. Бром в подземных водах мигрирует преимущественно в форме бромид-иона  $Br^-$ , но имеют место также свободный бром  $Br_2$  и броматный ион  $BrO_3^-$ . Бромидные и броматные ионы образуют множество неорганических и органических комплексов. Первый образует комплексы со многими металлами (медью, железом, цинком и др.). Свободный бром наиболее миграционен в кислой среде, бромат-ион — в резкощелочной, бромид-ион и его комплексы — в нейтральной и близкой к нейтральной средах. Следовательно, формы миграции брома в каждом конкретном случае будут зависеть от величины pH подземных вод.

Фтор в подземных водах может быть представлен простым анионом  $F^-$ ; фторкомплексами алюминия, железа, олова и др.; в виде комплексов с водородом  $HF^0$ , с кремнием  $SiF_6^{2-}$  и др. Комплексообразование и формы водной миграции фтора в значительной степени определяются щелочно-кислотными условиями. По С. Р. Крайнову, в интервале pH 4—5 наиболее вероятными формами миграции фтора в подземных водах являются  $HF(H_2F_2)$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $AlF_3^{3-}$ ,  $BF_3^{3-}$ ; в интервале pH 5—9 —  $Al_2^{3-}$  и  $BF_4(OH)_4^{6-}$  при pH > 9 —  $F^-$ . По данным С. А. Брусиловского, возможны комплексы фтора с магнием, барием, свинцом, марган-

цем и др. При комплексообразовании с металлами благоприятным является высокая концентрация фтора в водах.

Стронций мигрирует в водах в форме простых катионов и комплексов  $\text{SrSO}_4^0$ ,  $\text{SrOH}^+$ ,  $\text{SrNO}_3^+$  и др. Наиболее существенными в водно-миграционном отношении являются сульфатные комплексы стронция. Наиболее распространены они в подземных водах хлоридного типа; менее — в водах сульфатного типа. В водах же гидрокарбонатного типа сульфатные комплексы стронция практически отсутствуют; в этих водах основной формой нахождения стронция является форма катиона стронция  $\text{Sr}^{2+}$ .

Барий в водных растворах может присутствовать в форме катиона  $\text{Ba}^{2+}$  и в форме различных комплексов, например  $\text{BaSO}_4^0$ ,  $\text{BaOH}^+$ ,  $\text{BaNO}_3^+$  и др. Большая часть бария в водах мигрирует в форме комплексов. Наиболее миграционны сульфатные комплексы бария. Повышенные миграционные свойства сульфатных комплексов бария обеспечивают высокие концентрации этого микроэлемента в сильноминерализованных водах сульфатного и хлоридного типов.

Для меди характерно большое разнообразие миграционных форм. Помимо простых катионов  $\text{Cu}^{2+}$  медь может образовывать сульфатные, хлоридные, гидрокарбонатные, а также гидроксокомплексы. Чаще всего медь в водах находится в форме следующих комплексов:  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}^0$ ,  $\text{CuCO}_3^0$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{CuBr}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ . Миграция меди в тех или иных формах зависит от химического состава подземных вод и от величины pH. В гидрокарбонатных водах с pH 6—7 медь мигрирует преимущественно в форме катиона  $\text{Cu}^{2+}$  и в незначительном количестве в форме комплексов  $\text{CuOH}$  и  $\text{CuSO}_4$ . В более щелочных гидрокарбонатных водах (pH до 7,2—7,5) больше содержится меди в форме карбонатных комплексов  $\text{CuCO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$ , а также в форме гидроксокомплексов. В щелочных водах гидрокарбонатного типа главными формами миграции являются гидрокарбонатные комплексы меди. В водах сульфатного и хлоридного типов с pH 6,5—7,0 медь присутствует практически полностью в форме простых катионов и сульфатных комплексов; при pH 7,0—7,5 увеличивается содержание гидроксокомплексов и карбонатных комплексов; при pH 7,5 преобладают карбонатные комплексы. В водах хлоридного типа с нейтральной средой медь мигрирует главным образом в форме хлоридных, а также сульфатных комплексов.

Свинец может мигрировать в водах в форме двухвалентного катиона  $\text{Pb}^{2+}$  и в форме разнообразных комплексов ( $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{PbNO}_3$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2^0$ ,  $\text{PbCl}_3^-$ ,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{PbSO}_4^0$ ,  $\text{PbBr}_2^0$ ,  $\text{PbBr}_2^-$ ,  $\text{PbBr}_4^{2-}$ ,  $\text{PbI}^{3+}$ ,  $\text{PbI}^{2-}$ ).

Нахождение свинца в водах в тех или иных миграционных формах определяется геохимическим типом вод и щелочно-кислотными их условиями. В кислой и нейтральной средах преобладают формы простых катионов меди. В щелочных условиях (при pH > 8,5) значительная часть свинца находится в форме гидроксо-

комплексов и карбонатных комплексов. В водах сульфатного и хлоридного типов с величинами рН, близкими к нейтральным, главной формой миграции свинца являются сульфатные комплексы.

Марганец в подземных водах верхней части земной коры, характеризующихся окислительной обстановкой, находится в двухвалентной форме. Меньшая часть марганца представлена комплексами ( $MnOH^+$ ,  $MnSO_4^0$ ). Соотношение в содержании различных форм марганца в водах зависит от величин рН и геохимических типов вод. В водах гидрокарбонатного типа при рН 6,5—7,5 марганец находится в виде двухвалентных катионов и в виде сульфатных комплексов; при рН > 8,5 присутствуют сульфатные комплексы и гидроксокомплексы марганца. В водах сульфатного и хлоридного типов увеличивается миграционная роль сульфатных комплексов при сохранении главной миграционной роли двухвалентного марганца.

### Органические соединения

В целом они представляют собой разной степени сложности соединения углерода с водородом, кислородом, азотом, серой и другими элементами. В общем виде они образуют разнообразные кислоты (гуминовые, жирные, нафтеновые), битумы, фенолы, ароматические и другие углеводороды, спирты и др. В подземных водах с различными условиями залегания содержатся специфические органические вещества, свойственные тем или иным условиям. Так, в водах верхней части земной коры (в зоне интенсивного водообмена), испытывающих значительное влияние атмосферных осадков, речных вод, широко распространены органические вещества животного происхождения и гумус. Органические вещества в подземных водах этой части земной коры, представлены разнообразными гуминовыми соединениями, которые часто мигрируют в коллоидной форме: фенолы, органические кислоты, летучие и нелетучие органические соединения.

В подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов широко распространены азотсодержащие органические соединения, растворимые органические кислоты, жирные кислоты и др. Концентрация органических веществ также неодинакова в подземных водах с различными условиями залегания. Наибольшие концентрации органических веществ характерны для подземных вод глубоких частей артезианских бассейнов, а также для грунтовых вод территорий с гумидным климатом. Значительное влияние на концентрацию органических веществ в подземных водах оказывают водовмещающие породы, породы зоны аэрации почвы. Более обогащены органическими веществами подземные воды, приуроченные к глинистым, морского генезиса, отложениям, а также связанные с почвами, богатыми органикой.

Количественная характеристика содержания органических веществ в подземных водах дается, как правило, по величине органического углерода, поскольку в органических соединениях он

является преобладающей составной частью. В целом в подземных водах содержание  $C_{орг}$  колеблется от десятых долей до нескольких сотен миллиграммов на 1 л. При этом в водах зоны интенсивного водообмена от десятых долей до нескольких десятков миллиграммов на 1 л, в подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов — от нескольких десятков до сотен миллиграммов на 1 л. По данным В. М. Швеца, среднее содержание  $C_{орг}$  в грунтовых водах составляет 27,4 мг/л, в артезианских водах вне нефтяных и газовых залежей — 48,5, в приконтурных подземных водах нефтяных и газовых месторождений — от 370 до 826 мг/л.

Главными источниками органических веществ в подземных водах зоны интенсивного водообмена являются атмосферные осадки, почвы, породы зоны аэрации и водовмещающие породы; в подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов — породы.

Главными факторами, обуславливающими формы миграции, распространенность и количественную характеристику миграции органических веществ в подземных водах, являются: климат, рельеф, температура и давление, гидродинамические показатели, химический состав подземных вод, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.

Влияние климата наиболее существенно сказывается на органических веществах подземных вод верхней части земной коры, и прежде всего на органических веществах грунтовых вод. Следует различать грунтовые воды территорий с гумидным климатом и территорий с аридным климатом. Первые, находясь в условиях обогащения кислородом, характеризуются активизацией процессов разложения органики пород, почв и накоплением органических веществ в водах. В условиях аридного климата породы и почвы бедны органикой, что сказывается на грунтовых водах, характеризующихся интенсификацией процессов соленакопления и слабым проявлением процессов обогащения их органикой.

Влияние рельефа проявляется через влияние гидродинамических факторов, таких, как длина пути фильтрации и направление движения подземных вод. Оно существенно в водоносных комплексах зоны интенсивного водообмена. По направлению движения в подземных водах увеличивается содержание органических веществ. При прочих близких условиях оно больше в водах, характеризующихся большими длинами путей фильтрации. Последнее наблюдается в районах со слабым расчленением рельефа. Значительная расчлененность обуславливает малые длины путей фильтрации, что ограничивает длительность протекания процессов накопления органических веществ в подземных водах.

На миграцию органических веществ в подземных водах с различными условиями залегания значительное влияние оказывают скорости фильтрации. Меньшие скорости фильтрации способствуют более длительному протеканию процессов формирования органических веществ в подземных водах и, следовательно, обогащению подземных вод органическими веществами. В обстановке резкой

фильтрационной неоднородности формируются подземные воды со значительной изменчивостью в концентрации органических веществ.

Давление способствует разрушению органических соединений в породах и переходу их в подземные воды; наиболее существенно влияние давления на формирование органических веществ в подземных водах проявляется в глубоких частях артезианских бассейнов. Температура в целом способствует увеличению содержания органических веществ в подземных водах. Это проявляется в подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов.

Химический состав подземных вод существенно влияет на миграцию органических веществ.

Ионный состав и суммарная минерализация подземных вод значительно отражаются на водной миграции органических веществ. Так, органические вещества хуже мигрируют в высокоминерализованных подземных водах. Присутствие в них повышенных концентраций кальция и магния препятствует миграции многих органических веществ вследствие образования слаборастворимых кальциевых и магниевых солей органических кислот. Поэтому в относительно высокоминерализованных сульфатных, кальциевых, хлоридных натриево-кальциевых (и магниевых) подземных водах многие органические вещества мигрируют на очень короткие расстояния.

Изменение щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий часто приводит к изменению форм водной миграции органических веществ. Так, кислоты в кислых водах улетучиваются, а в щелочных нейтрализуются.

В восстановительных условиях многие виды органических веществ переходят из сложных форм в более простые, но часто более устойчивые. В восстановительных условиях глубоких водоносных комплексов разложения органических веществ пород замедлено, тем не менее в подземных водах органические вещества накапливаются, чему способствуют малые скорости фильтрации вод. Азотные соединения (нитраты, нитриты), а также другие органические соединения в восстановительных условиях разлагаются до азота и улетучиваются. Такая обстановка возможна в зоне интенсивного водообмена и в глубоких водоносных комплексах.

Окислительные условия способствуют окислению многих видов органических веществ и переходу их в новые формы. Это иногда сопровождается уменьшением количества органических веществ в подземных водах.

### **Микроорганизмы**

Наиболее общие особенности распространения микроорганизмов в подземных водах обуславливаются их геохимической природой и заключаются в том, что преобладающая часть микроорганизмов обладает коротким периодом жизни (десятки суток, максимум до 1000 сут), что в главной мере и определяет их миграционные особенности. Последнее определяет относительно малые



длины путей их миграции. Поэтому наиболее обогащенные микроорганизмами подземные воды часто носят локальный характер. Распространение микроорганизмов в подземных водах осложняется целым рядом природных факторов, главными из которых являются окислительно-восстановительные условия, температурные условия, химический состав подземных вод, щелочно-кислотные условия и др.

Природные факторы в зависимости от характера влияния на микроорганизмы подземных вод целесообразно разделить на группы. В первую группу входят факторы, обуславливающие жизнедеятельность микроорганизмов конкретного вида. Это прежде всего окислительно-восстановительные условия, щелочно-кислотные условия, обогащение подземных вод органическими веществами.

Ко второй группе относятся факторы, оказывающие влияние на миграцию в подземных водах микроорганизмов независимо от их принадлежности к тому или иному виду. Это температура, химический состав подземных вод.

Нижний предел температуры, при которой мигрируют микроорганизмы, около  $0^{\circ}\text{C}$ , хотя известны случаи существования в подземных водах микроорганизмов при отрицательных температурах (Якутский артезианский бассейн и др.). Верхний предел температуры, выше которой жизнедеятельность организмов обычно значительно замедляется или же прекращается, около  $100^{\circ}\text{C}$ , иногда более. Из этого следует, что температурный фактор, по существу, не лимитирует миграцию микроорганизмов в подземных водах верхней части земной коры до глубины 2500—3000 м. На больших глубинах, где преобладают очень высокие температуры, миграция микроорганизмов усложняется.

В более конкретном выражении влияние температурного фактора на жизнедеятельность микроорганизмов сказывается в том, что для различных видов микроорганизмов характерен определенный диапазон температур, наиболее благоприятный для их жизнедеятельности.

На миграцию микроорганизмов в подземных водах оказывает влияние химический состав подземной воды. Повышенная и высокая суммарная минерализация подземных вод неблагоприятно сказывается на миграции микроорганизмов. Чем выше суммарная минерализация подземных вод, тем менее интенсивна миграция микроорганизмов. Однако слабая миграция их может происходить и при высоких суммарных минерализациях вод. Максимальная величина суммарной минерализации подземных вод, при которой возможна миграция микроорганизмов, — около 300 г/л.

Компонентный состав подземных вод влияет на миграцию микроорганизмов следующим образом: чем больше миграционная способность микроорганизмов в подземных водах, тем больше в них концентрация наиболее миграционных макрокомпонентов. В связи с миграционной способностью макрокомпонентов наиболее благоприятной средой для миграции микроорганизмов являются подземные воды натриевого или калиевого состава; менее

благоприятной — магниевого и кальциевого состава; минимально благоприятной — подземные воды с большими концентрациями высоковалентных (трех и более) компонентов.

Окислительно-восстановительные условия обуславливают среды обитания двух видов микроорганизмов: 1) аэробных; 2) анаэробных. Первые существуют в окислительных условиях. В гидрогеологическом отношении это грунтовые, а также слабонапорные водоносные комплексы верхней части земной коры в пределах зоны интенсивного водообмена, залегающих на глубинах от нескольких десятков до первых сотен метров. Вторые распространены в восстановительных условиях, на глубинах, превышающих 300—400 м и достигающих нескольких тысяч метров.

Факторами, способствующими формированию обстановок с существенно различными окислительно-восстановительными условиями, в зоне интенсивного водообмена являются фильтрационные свойства пород водоносных комплексов и зоны аэрации, а также наличие болот и др. Повышенные фильтрационные свойства водосодержащих пород и пород зоны аэрации способствуют поступлению из почв биогенного углекислого газа, обуславливают развитие окислительных условий: болота со значительным количеством органических кислот также во многих случаях способствуют формированию окислительной обстановки. Напротив, на участках, сложенных породами с низкими фильтрационными свойствами, формируются восстановительные и близкие к ним условия. Породы с низкими фильтрационными свойствами представлены чаще всего глинистыми разностями. Таким образом, аэробные микроорганизмы приурочены к зоне интенсивного водообмена, а анаэробные распространены более широко. При преобладающем распространении в зоне затрудненного водообмена они имеют место и в зоне интенсивного водообмена.

Из аэробных микроорганизмов наиболее существенное влияние на химический состав подземных вод оказывают нитрифицирующие микроорганизмы и тионовые микроорганизмы. Нитрифицирующие микроорганизмы представлены бактериями, обеспечивающими процесс нитрификации в подземных водах. Процесс нитрификации заключается в окислении с участием бактерий аммиака до нитритов ( $\text{NH}_4^{2+} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ), а затем нитритов до нитратов ( $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). Тионовые микроорганизмы представлены бактериями, окисляющими различные органические вещества и участвующими в процессах окисления сульфидных минералов, серы. Вследствие деятельности тионовых бактерий формируются подземные воды с кислыми pH; со значительными концентрациями микрокомпонентов, в частности железа, меди и других, а также вод с повышенным содержанием сульфат-иона.

Из анаэробных микроорганизмов наибольший интерес представляют денитрифицирующие, сульфатредуцирующие и метанообразующие микроорганизмы. Денитрифицирующие микроорганизмы представлены бактериями, участвующими в процессах денитрификации, переводящих в восстановительных условиях нитратные

и нитритные соединения в азот ( $2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{HNO} \rightarrow \text{N}_2$ ), а также углекислый газ ( $2\text{NO}_2 + 3\text{C} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2$ ), которые удаляются из подземных вод. Это особенно широко развито в грунтовых водах или неглубоких напорных водах с термодинамическими условиями, близкими к атмосферным; образующиеся азот и углекислый газ в большинстве случаев неравновесны с содержанием их в атмосфере и улетучиваются из подземных вод.

Сульфатредуцирующие микроорганизмы участвуют в восстановлении сульфит-иона до сероводорода. Поэтому они способствуют формированию подземных вод, практически лишенных сульфат-иона, но обогащенных сероводородом.

Разрушение органических веществ в восстановительных условиях при наличии в подземных водах сульфатов и сульфатредуцирующих бактерий приводит к образованию карбонат- и гидрокарбонат-ионов (например,  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ ), которые уже при незначительной суммарной минерализации подземных вод (0,5—0,6 г/л) и при наличии в них достаточных концентраций кальция и магния выпадают из них в виде карбонатов кальция и магния. Метанобразующие микроорганизмы способствуют разложению органических веществ, используя их углерод для синтеза метана. Помимо органических веществ для синтеза метана служит также углекислый газ.

Имеются микроорганизмы, развивающиеся в сложных переходных от окислительных к восстановительным условиям. К ним относятся железобактерии, которые окисляют соединения железа.

Жизнедеятельность микроорганизмов в подземных водах зависит в значительной степени от того, относятся они к гетеротрофным или автотрофным. Автотрофные микроорганизмы могут мигрировать в подземных водах, практически лишенных органических веществ. Эти микроорганизмы употребляют неорганические углерод и азот, синтезируют необходимые для них белки, углеводы, жиры и др. Гетеротрофные микроорганизмы нуждаются, для сохранения их в подземных водах, в органических веществах и в связи с этим менее миграционны по сравнению с автотрофными микроорганизмами. Это бактерии брожения, гниения и др.

Изучение миграционных форм минеральных компонентов, форм миграции органических веществ, микроорганизмов имеет большое практическое значение. Оно заключается в решении вопросов миграции органических и неорганических компонентов-загрязнителей в подземных водах; в решении нефтепоисковых вопросов; вопросов оценки по гидрогеохимическим показателям рудных месторождений; в оценке качества подземных вод, используемых в хозяйственно-питьевых целях.

Миграционными формами макрокатионов в загрязненных подземных водах являются: 1) натрия —  $\text{Na}^+$  96,60—99,95% суммарного содержания компонентов;  $\text{NaSO}_4^-$  0,04—2,74%;  $\text{NaHCO}_3^0$  0,01—0,48; 2) магния —  $\text{Mg}^{2+}$  52,54—94,60%;  $\text{MgSO}_4^0$  4,32—47,08%,  $\text{MgHCO}_3^+$  0,35—2,63%; кальция —  $\text{Ca}^{2+}$  39,59—94,90%,

$\text{CaSO}_4$  2,10—43,18%,  $\text{CaHCO}_3^+$  0,47—3,50%;  $\text{CaNO}_3^+$  0,03—0,45%.

Таким образом, большая часть натрия, магния и кальция в загрязненных подземных водах представлена в катионно-ионной элементарной форме ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), причем преобладающим является натрий. Комплексы натрия, магния и кальция с сульфатом в незначительной степени преобладают над комплексами с гидрокарбонатом.

Соотношение между простейшими ионами и их органическими соединениями в подземных водах различного химического состава неодинаково. Так, в подземных водах гидрокарбонатного типа для цинка, меди, свинца характерно преобладание органических форм миграции над неорганической катионной формой; в подземных водах сульфатного типа наблюдается незначительное преобладание неорганической катионной формы над органической, иногда их содержание близко; в подземных водах хлоридного типа цинк и свинец мигрируют.

Важность исследования характера миграции органических веществ в значительной степени определяется тем, что наличие органических веществ в подземных водах может резко изменять их свойства. Так, некоторые органические вещества, образуя полимеры, например хелаты, сильно влияют на свойства других компонентов подземных вод.

Велико нефтепоисковое значение органических веществ подземных вод; оно носит региональный и локальный характер. Наибольшее поисковое значение имеет миграция в подземных водах ароматических углеводородов (бензола и его гомологов), битумов, фенолов, жирных и нафтеновых кислот. Важно иметь пространственную и количественную характеристику распространения органического углерода в подземных водах.

Изучение микроорганизмов подземных вод имеет теоретическое и прикладное значение. Теоретическое значение заключается в том, что с позиций участия микроорганизмов в физико-химических процессах, протекающих в подземных водах, оказывается возможным оценивать формирование их химического состава и прогнозировать его изменения. Прикладные аспекты проблемы распространения микроорганизмов в подземных водах заключаются в использовании данных о микроорганизмах в поисковых целях при оценке перспективности территорий на нефтяные, газовые и рудные месторождения и при поисках местоположения этих месторождений: в оценке пригодности подземных вод для хозяйственно-питьевых целей.

Санитарная оценка качества подземных питьевых вод производится по данным ГОСТа. Метанорганические бактерии, разлагающие органические вещества, используются при анаэробной очистке промышленных стоков.

Имеет место воздействие микроорганизмов на инженерные сооружения. Так, жизнедеятельность железобактерий часто сопровождается осаждением железа в водопроводных, дренажных и других трубах и т. д.

# ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

### III.1. ИСТОЧНИКИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

#### Классификация источников

В природе существуют разнообразные источники компонентного состава подземных вод: породы (водовмещающие и зоны аэрации), газы, органические вещества пород и нефтей, атмосферные осадки, ювенильные и седиментационные воды.

В различных гидрогеологических условиях степень участия перечисленных источников в формировании компонентного состава подземных вод различна; неодинаковы и сами источники. В общем виде выделяются две группы компонентного состава подземных вод в связи с приуроченностью к гидрогеологическим обстановкам. В первую группу входят породы, газы, органические вещества пород, атмосферные осадки, ювенильные воды, обуславливающие компонентный состав подземных вод зоны интенсивного водообмена (табл. 10). Из них породы, газы, атмосферные осадки являются региональными источниками, т. е. практически повсюду в зоне интенсивного водообмена участвуют в формировании состава вод.

Ко второй группе относятся породы, органические вещества пород, нефть, ювенильные воды, седиментационные воды, действующие в качестве источников компонентов подземных вод в погруженных и глубоких частях земной коры. Из них главными источниками являются породы, влияние которых на состав подземных вод проявлялось во все периоды геологической истории и проявляется в современный период. Влияние седиментационных вод на состав подземных вод следует рассматривать только для прошлых периодов геологической истории.

Ювенильные воды в условиях глубоких частей земной коры в отличие от зоны интенсивного водообмена действуют на состав подземных вод как локально (по тектоническим нарушениям), так и регионально. В последнем случае магматогенные компоненты поступают в подземные воды осадочной толщи повсеместно.

#### **Породы — источник компонентов подземных вод и их классификация**

Породы — наиболее широко распространенный источник минерального компонентного состава подземных вод. За счет пород в подземных водах формируется основная преобладающая часть компонентов; процент компонентов, поступающих в подземные воды из пород, составляет в большинстве случаев более 5—10.

**Классификация источников компонентного состава подземных вод  
по приуроченности к гидрогеологическим условиям**

Гидрогеологические условия	Источники компонентного состава подземных вод	Основные компоненты
Зона интенсивного водообмена	породы	C, S, SO <sub>4</sub> , Cl, Ca, Mg, Na, K, большое число микроэлементов
	газы	O, CO <sub>2</sub> , N
	органические вещества пород	гумусовые смолы, фенолы, органические кислоты и др.; Cl, Br, B и др.
	атмосферные осадки	HCO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , Cl, Ca, Mg, Na, K, микроэлементы
	ювенильные воды	S, Cl, Br, B, CO <sub>2</sub> , As, Li, F, Ba
Зона затрудненного водообмена	породы	C, SO <sub>4</sub> , Cl, Na, Mg, Ca, Br, B, I, Sr, Li, Rb, Cs
	органические вещества пород	азотсодержащие органические соединения, растворимые органические кислоты, жирные кислоты; Cl, Br, B и др.
	нефть	C <sub>орг</sub> , N <sub>орг</sub> , органические кислоты и др.
	ювенильные воды	S, Cl, Br, B, CO <sub>2</sub> , As, Li, F, Ba
	седиментационные воды	Cl, SO <sub>4</sub> , Na, Mg, Br, B

За счет пород в подземных водах формируются макро- и микрокомпоненты; в их число входят обязательно основные шесть макрокомпонентов (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) и более 60 микрокомпонентов. Породы участвуют в формировании состава подземных вод, характеризующихся различными условиями залегания, приуроченных к различным структурно-тектоническим и гидродинамическим обстановкам.

Роль пород в формировании состава подземных вод значительно превышает роль других источников.

Разные компоненты в подземных водах формируются за счет различных в литолого-минералогическом отношении пород (табл. 11). Систематизация макрокомпонентов подземных вод по характеру приуроченности к породам (табл. 12) позволила выделить две группы пород — осадочные и кристаллические, каждая из которых характеризуется конкретными особенностями участия в формировании состава подземных вод. В формировании компо-

## Компоненты, выносимые из пород в подземные воды и основные процессы

Горные породы и минералы	Процессы перехода компонентов в воду					
	углекислотное выщелачивание	гидролиз	окисление	растворение	катионный обмен	биогеохимические процессы
Карбонаты	$\frac{\text{CO}_3}{\text{Ca, Mg}}$					$\text{CO}_2$
Фосфаты железо-фосфаты апатиты		$\frac{\text{PO}_4}{\text{Fe}}$ $\frac{\text{PO}_4, \text{F, Cl}}{\text{Ca}}$				Fe
Диатомиты		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}}$				$\text{SiO}_2$
Граниты	силициты					
	полевые шпаты	$\frac{\text{CO}_3}{\text{Na, Ca}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na, K, Ca, Fe}}$		Na	
Слюда		$\frac{\text{SiO}_2, \text{F}}{\text{K, Mg, Fe, Si, Ti, Cr}}$			Cl	
Гидрослюда					Na, Ca, Mg, Cl	
Сиениты, фельдшпаты		$\frac{\text{SiO}_2, \text{Cl, F, SO}_4, \text{CO}_3}{\text{Na, K, Ca, Mg, Fe}}$				
Силикаты (вообще)		$\frac{\text{SiO}_2, \text{F}}{\text{Na, K, Ca, Fe, Mg}}$				
Амфиболы		$\frac{\text{SiO}_2, \text{F}}{\text{Fe, Mg, Na, K, Ca}}$				
Пироксены		$\frac{\text{SiO}_2, \text{F}}{\text{Ca, Mg, Fe}}$				
Гнейсы, сланцы		$\frac{\text{SiO}_2, \text{F}}{\text{K, Mg, Fe, Na, Ca}}$				

Горные породы и минералы	Процессы перехода компонентов в воду					
	углекислотное выщелачивание	гидролиз	окисление	растворение	катионный обмен	биогеохимические процессы
Основные породы		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Mg, Fe}}$			Mg	
Метаморфические (богаты Са)		$\frac{\text{SiO}_2, \text{Cl, F, SO}_4, \text{CO}_3}{\text{Ca, Mg, Fe, Na}}$				
Соли				$\frac{\text{Cl}}{\text{Na}}$		
Сульфаты				$\frac{\text{SO}_4}{\text{Ca}}$		
Сульфиды			$\frac{\text{S}_2^-}{\text{Fe}}$			H <sub>2</sub> S
Железные руды		Fe				Fe
Торф						С <sub>орг</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>

нентов-катионов в пределах кристаллических пород принимают участие минеральные соединения с кристаллической структурой, а в пределах осадочных также еще и поглощенный и ионно-солевой комплексы. В формировании компонентов-анионов подземных вод среди кристаллических пород принимает участие ограниченное число минеральных соединений (главным образом, сульфиды металлов), а в пределах осадочных пород большое число минеральных соединений, а также еще ионно-солевой комплекс. Исходя из разнообразия минеральных соединений, участвующих в формировании компонентного состава подземных вод, группа осадочных пород подразделяется на подгруппы терригенных, карбонатных, сульфатных, галогенных пород; терригенные в свою очередь делятся на силикатные, песчаные полевошпатовые, глинистые и с сульфидами металлов.

Каждый из основных макрокомпонентов подземных вод формируется при участии определенных пород и минеральных соединений, присутствующих в породах в различных формах.

В формировании карбонатных ионов участвует углерод минералов кальцита и доломита широко распространенных карбонат-



Систематика макроэлементов питания вод по характеру подвижности в почвах

Кислотность	Свободно						Краткое название
	свободно			связанная	связанная	связанная	связанная
	растворимая	обезводная	связанная				
$\text{CO}_2$ и $\text{HCO}_3^-$					свободная		
$\text{SO}_4^{2-}$				свободная		связанная	связанная
$\text{Cl}^-$				свободная			связанная
$\text{NO}_3^-$	свободная						связанная
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	свободная	свободная	свободная		свободная	связанная	связанная
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$				свободная			связанная
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$				свободная			связанная

ных пород. Другие породы не участвуют в формировании карбонатных ионов.

Сульфат-ион в подземных водах формируется при участии серы, поступающей в воду из пород. Сера входит в сульфатные и сульфидные минералы. Первые представлены гипсом или ангидритом, а также галогенными соединениями, вторые — сульфидами металлов. Кроме того, встречается в породах элементарная сера. Сульфиды металлов приурочены преимущественно к кристаллическим породам и терригенным песчаным и песчано-глинистым породам.

Кларк серы —  $4,7 \cdot 10^{-2}\%$ ; в ультраосновных породах —  $1 \cdot 10^{-2}$ ; в основных —  $3 \cdot 10^{-2}$ ; в кислых —  $4 \cdot 10^{-2}\%$ .

Хлор-ион в подземных водах формируется при поступлении хлора из минералов кристаллических пород, из минералов осадочных галогенных пород и перехода в воду ионно-солевого комплекса из осадочных терригенных и карбонатных пород. Ионно-солевой комплекс в породах сформировался посредством изоморфного извлечения хлора (а также натрия и многих микрокомпонентов) осадками из морской воды. Наиболее обогащены ионно-солевым комплексом глинистые породы; значительные его концентрации содержатся также в доломитизированных породах. Эти породы обладают большой удельной поверхностью, способствующей концентрированию в породах изоморфных частиц.

По В. И. Виноградову, кларк хлора в осадочных породах — 0,016%, в ультраосновных породах среднее содержание хлора —  $5 \cdot 10^{-3}$ , в кислых —  $2,4 \cdot 10^{-2}\%$ .

Кальций-ион в подземные воды поступает из осадочных терригенных пород, где он присутствует в составе поглощенного комплекса. В случае алюмосиликатов терригенные породы представлены преимущественно песчаными разностями; поглощенный комплекс, содержащий в значительных концентрациях кальций, приурочен к глинистым разностям континентального генезиса. Существенным источником кальция для подземных вод являются карбонатные породы (известняки, доломиты), сульфатные породы (гипсы, ангидриты). Среди кристаллических пород источником кальция являются породы среднего состава. Кларк кальция — 3,25%.

Магний-ион формируется в подземных водах за счет поглощенного комплекса глинистых разностей пород континентального генезиса; при взаимодействии с доломитизированными разностями карбонатных пород; при взаимодействии с магнисвыми галогенными породами (карналлитами и др.); при поступлении в воду из кристаллических пород основного и ультраосновного состава. Кларк магния — 2,35%.

Натрий-ион поступает в подземные воды из песчаных разностей терригенных осадочных пород, характеризующихся натрий-полевошпатовым составом; из поглощенного комплекса глинистых разностей терригенных пород морского генезиса; из ионно-солевого комплекса глинистых разностей терригенных пород морского

генезиса; из галогенных пород, представленных галитом, сильвинитом и другими солями; из кристаллических пород кислого состава. Кларк натрия — 2,64%.

Помимо рассмотренных макрокомпонентов в очень пресных с минерализацией 100—200 мг/л подземных водах в макрокомпоненты входит иногда кремнекислота. Кремний широко распространен в литосфере, где он содержится в форме свободной двуокиси кремния и в форме двуокиси кремния в составе алюмосиликатов. Низкие концентрации кремнекислоты в подземных водах связаны с незначительной ее растворимостью ( $\text{SiO}_2$  — около 100 мг/л, кварца — 1—6 мг/л).

Участие пород в формировании микрокомпонентного состава подземных вод проведем на примере бора, брома, йода, стронция и лития. Для этих микрокомпонентов характерны определенные формы в породах. Так, для бора в песчаных породах преобладающей формой является минеральный эндогенного типа бор (минералы турмалин и др.), в глинистых — сорбированный, в сульфатных и карбонатных — изоморфный, в галогенных — минеральный осадочного типа.

Бром в породах преимущественно сорбированный и изоморфный. Сорбированный характерен для терригенных пород, особенно глинистых разностей; изоморфный — для карбонатных, сульфатных и галогенных. Йод имеет преимущественно органическую природу и поэтому приурочен в основном к глинистым разностям пород. Стронций распространен в породах главным образом в минеральной форме: в карбонатных в виде минерала стронцианита ( $\text{SrCO}_3$ ), в сульфатных — целестина ( $\text{SrSO}_4$ ). Литий в существенных концентрациях содержится в галогенных (калийных и магниевых) породах.

Участие пород в формировании компонентного состава подземных вод подтверждается: 1) соответствием компонентного состава отдельных геохимических типов вод литолого-минералогическим особенностям пород; 2) соответствием региональных изменений в компонентном составе подземных вод региональным литолого-геохимическим особенностям пород; 3) экспериментальными данными.

Подземные воды, обнаруживающие соответствие по компонентному составу, литологическим особенностям пород — это воды, приуроченные к сульфатным галогенным и карбонатным породам; частично — воды, приуроченные к осадочным терригенным породам и к кристаллическим породам.

Подземные воды, приуроченные к сульфатным породам (гипсам  $\text{CaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и ангидритам  $\text{CaSO}_4$ ), имеют в пределах зоны интенсивного водообмена сульфатный кальциевый состав, в подземных водах с минерализацией выше 2,0 г/л (величина растворимости гипса и ангидрита) и распространенных преимущественно в условиях регионального погружения, помимо сульфат- и кальций-иона в подземных водах значительна концентрация других ионов, чаще всего хлора и натрия.

Подземные воды, приуроченные к галогенным породам, по компонентному составу хлоридные натриевые в случае галитовых пород, хлоридные натриево-калиевые в случае сильвинитовых пород, хлоридные натриево-магниевые в случае карналлитовых пород. Соответствие компонентного состава подземных вод составу галогенных пород прослеживается в различных условиях. Подземные воды, приуроченные к карбонатным породам, полностью соответствуют им по катионам и анионам в зоне интенсивного водообмена. В известняке ( $\text{CaCO}_3$ ) воды имеют кальциевый состав; в доломите ( $\text{CaMgCO}_3$ ) — кальциево-магниевый состав, анионный состав вод гидрокарбонатный.

Подземные воды, приуроченные к осадочным терригенным и кристаллическим породам, соответствуют минералогическим особенностям пород только по катионам. В кристаллических породах среднего состава подземные воды кальциевые, основного и ультраосновного — магниевые, кислого — натриевые. В осадочных терригенных породах кальций-полевошпатового состава подземные воды кальциевые; в натрий-полевошпатовых — натриевые.

Существует соответствие по хлору и натрию компонентного состава вод и ионно-солевого комплекса пород морского генезиса; по кальцию и магнию — вод и глинистых континентального генезиса пород; по натрию — вод и глинистых пород морского генезиса. Соответствие состава подземных вод литолого-геохимическим особенностям пород отчетливо наблюдается по микрокомпонентам. Так, в сильноминерализованных хлоридных натриевых подземных водах, приуроченных к галитовым породам, содержание стронция, лития и иода мало, а содержание брома и бора высоко. Это соответствует слабой обогащенности стронцием, литием и иодом галитовых пород и значительной их обогащенностью в изоморфной форме бромом и бором. В сильноминерализованных хлоридных магниевых водах галогенных пород, представленных магниевыми солями, повышено содержание бора, брома, лития, которыми обогащены эти соли.

Для ряда регионов получены значительные (r, близкие к единице) корреляционные связи между компонентами подземных вод и водовмещающих пород, например, для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  вод и  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  терригенных и карбонатных пород, а также  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  вод и водных вытяжек из терригенных и карбонатных пород.

Пространственные изменения в компонентном составе подземных вод по направлению их движения связаны с поступлением компонентов из пород: например, возрастание концентрации лития и стронция в подземных водах мезокайнозоя на территории Предкавказского предгорного прогиба.

Наблюдается соответствие распространения подземных вод конкретного компонентного состава распространению пород с определенными литолого-минералогическими особенностями. Например, в ряде районов Предкавказья процент полевошпатовости кайнозойских песчаников выше, чем в других районах, а воды

более минерализованы по натрию и гидрокарбонат-иону. В неогене, западнее г. Грозного, песчаники на 45—50% состоят из полевого шпата, а восточнее только на 10%; западнее г. Грозного, в условиях большей полевошпатовости пород распространены подземные воды с более значительными концентрациями гидрокарбонат-иона и натрия, что объясняется большей интенсивностью процессов углекислотного выщелачивания.

Экспериментальными исследованиями получены сведения о выходе из известняков в воду кальция; из доломитов — кальция и магния; из натрий-полевошпатовых песчаников — натрия; из ангидритов — кальция и сульфат-иона (табл. 13).

Таблица 13

**Изменение состава растворов в результате взаимодействия с породами**

Порода	Состав растворов	
	до опыта	после опыта
Доломитизированный известняк $\text{CaCO}_3$	$\text{Cl п.} \cdot \text{HCO}_3\text{Na}$	$\text{ClNaCaMg}$
	$\text{ClNa}$	$\text{ClNaп. Caп. Mg}$
	$\text{ClNaп. Ca}$	$\text{ClNaCaп. Mg}$
	$\text{Cl п. HCO}_3\text{Na}$	$\text{ClNaп. Caп. Mg}$
	$\text{ClNa}$	$\text{ClNaп. Ca}$
Ангидрит $\text{CaSO}_4$	$\text{ClNaп. Ca}$	$\text{ClNaCa}$
	$\text{Cl п. HCO}_3\text{Na}$	$\text{ClNaCaп. Mg}$
	$\text{ClNa}$	$\text{ClNaCaп. Mg}$
	$\text{ClNaп. Ca}$	$\text{ClNaCaп. Mg}$
	$\text{Cl п. HCO}_3\text{Na}$	$\text{ClNaCa}$
	$\text{ClNa}$	$\text{ClNaCa}$
	$\text{ClNaп. Ca}$	$\text{ClNaCa}$

**Роль атмосферных осадков и газов в формировании компонентного состава подземных вод**

В качестве источников компонентного состава подземных вод рассматриваются вещества атмосферных осадков. Вещества атмосферных осадков принимают участие в формировании компонентного состава подземных вод верхней части земной коры, преимущественно составляющих зону интенсивного водообмена. По данным А. А. Бродского, Е. В. Посохова и других исследователей, существует отчетливое соответствие между составом подземных вод зоны интенсивного водообмена и составом атмосферных осадков. В районах с различными природными условиями оно проявляется по отношению к различным компонентам, что обуславливается своеобразием состава атмосферных осадков, сформированного в данных природных условиях. Выделяются районы нескольких типов, характеризующиеся определенными компонентами подземных вод, формирующимися за счет вещества атмосферных осадков. Первый тип приурочен к платформенным областям с гумидным климатом. Районы этого типа занимают обширные пло-

щади. Здесь атмосферные осадки имеют преимущественно гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав; другие компоненты в них обычно составляют менее 5—10% общей суммы веществ. Таким образом, гидрокарбонат-ион, кальций и магний в подземные воды зоны интенсивного водообмена в рассматриваемых условиях поступают вместе с атмосферными осадками. Однако общая величина веществ, содержащихся в атмосферных осадках, около 10—50 мг/л и практически повсеместно в областях с гумидным климатом значительно меньше величины минерализации подземных вод зоны интенсивного водообмена, составляющей от 100 до 1000 мг/л и более. При этом величина минерализации подземных вод чисто гидрокарбонатного состава преимущественно от 100 до 500—700 мг/л, т. е. вещества атмосферных осадков в областях с гумидным климатом представляют собой второстепенный источник компонентов подземных вод.

Второй тип районов приурочен к платформенным областям с переходным от гумидного к аридному климатом. В этих районах повышено общее количество веществ, содержащихся в атмосферных осадках за счет приносимой из аридных областей соляной пыли. Состав атмосферных осадков там часто хлоридный натриевый. Участие веществ атмосферных осадков в формировании состава подземных вод в районах данного типа существенно. Здесь состав пресных подземных вод на 40—70% представлен хлоридным и натрий-ионом.

Третий тип районов приурочен к морским акваториям. Характерной особенностью состава атмосферных осадков морских акваторий является повышение концентрации в них хлора, натрия и менее — сульфата и магния. Подземные воды прибрежной части моря обычно обладают аномальным содержанием этих компонентов; их минерализация за счет указанных компонентов часто превышает 0,5 г/л.

Четвертый тип районов приурочен к областям современной вулканической деятельности, для которых характерны атмосферные осадки со значительными концентрациями магматогенных компонентов, представленных серой, мышьяком, литием и др. Соответствующие компоненты получают с атмосферными осадками подземные воды.

В формировании компонентного состава подземных вод существенную роль играют газы (кислород и углекислый газ). Они влияют на анионный состав вод. Так, кислород участвует в формировании сульфат-иона при окислении сульфидов металлов; углекислый газ — гидрокарбонат-иона при углекислотном выщелачивании терригенных и карбонатных пород.

Газы, принимающие участие в формировании состава подземных вод зоны интенсивного водообмена, имеют различный генезис. Кислород имеет атмосферное происхождение; углекислый газ — атмосферное, биогенное, магматогенное, реже термометаморфическое. Атмосферный и биогенный углекислый газ проявляется в платформенных условиях, магматогенный — в горно-

складчатых областях. Углекислый газ термометаморфического происхождения может поступать из глубоких частей земной коры в зону интенсивного водообмена в платформенных областях вследствие его большой миграционной способности.

### **Роль органических веществ пород и нефтей в формировании компонентного состава подземных вод**

Органические вещества пород, подобно минеральным, участвуют в формировании химического состава подземных вод. При разложении органических веществ пород в подземные воды поступают различные органические соединения, а также и минеральные компоненты. К последним относятся хлор, бром, бор и др. Анализ вытяжек органических веществ из пород разных районов показал, что на 1 г органического вещества приходится хлора до 100 мг, брома — сотые, десятые доли, бора — тысячные доли.

По обогащенности органическими веществами породы классифицируются на две группы (табл. 14): 1) кристаллические, практически не содержащие органических веществ; 2) осадочные, содержащие органические вещества. Осадочные породы в свою очередь делятся на подгруппы. Выделяются подгруппы пород: а) значительно обогащенных органическими веществами — глинистые разности пород морского генезиса и болотные отложения; б) слабо обогащенных органическими веществами — карбонатные отложения морского генезиса и разнообразных континентальных отложения (аллювиальные, делювиальные и др.); в) практически не содержащих органических веществ — сульфатные и галогенные породы.

Переход органических веществ в подземную воду определяется природными факторами, такими, как рельеф, температура, химический состав подземных вод.

Влияние рельефа наиболее существенно проявляется на переход органических веществ в подземную воду в горно-складчатых областях. Значительная расчлененность рельефа определяет активный водообмен, способствующий обеднению органикой пород и в итоге — подземных вод.

Повышенные температуры способствуют более полному разложению органических веществ и переходу их в воду. В совокупности с фактором фильтрационных свойств пород действие температурного фактора приводит к формированию подземных вод, обогащенных или обедненных органическими веществами. Выделяются: 1) районы развития относительно низких среднегодовых температур, что обуславливает умеренное разложение твердой органики подземными водами с умеренными фильтрационными свойствами, слабый их вынос за пределы районов, сохранение в породах. Это обуславливает высокие концентрации органических веществ в породах и подземных водах. Такого типа районы распространены в областях с гумидным климатом на севере территории Советского Союза и приурочены к зоне интенсивного водо-

Таблица 14

## Классификация пород по степени общности органических веществ

Порода	Характеристика пород		Среднее обобщенное
Кустарниковые			на обобщены
			очень слабо обобщены
Средние	сердцевидные	сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
Кустарниковые	сердцевидные	сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены
		сердцевидные	на обобщены



обмена; 2) районы развития повышенных температур, что определяет в областях с аридным климатом в верхней части земной коры интенсивное разложение органики. Так как на преобладающей части территории аридных областей породы засолены и содержат незначительные количества органики, то, несмотря на интенсивность процессов разложения, подземные воды обеднены органическими веществами; 3) районы развития артезианских бассейнов. В их глубоких частях господствуют высокие температуры, способствующие разложению твердых органических веществ подземными водами и переходу их в воду. Из-за малой подвижности подземных вод происходит накопление в них органических веществ.

Влияние химического состава подземных вод на переход в них из пород органических веществ проявляется через окислительно-восстановительные условия, компонентный состав подземных вод и их суммарную минерализацию. Различные окислительно-восстановительные условия влияют на разложение органических веществ водами и накопление их в водах. В окислительных условиях зоны интенсивного водообмена в областях с гумидным климатом происходит усиленное разложение органики пород и переход их в воду. На участках повышенных и высоких скоростей фильтрации подземных вод осуществляется вынос органических веществ из пород и вод, что способствует обеднению подземных вод и пород органическими веществами. В восстановительных условиях глубоких частей артезианских бассейнов, реже в верхней части земной коры, разложение органических веществ менее интенсивное; но так как восстановительные условия способствуют сохранению органики, то в этих условиях происходит накапливание органических веществ в подземных водах.

Высокие концентрации кальция и магния в водах снижают содержание в них органических веществ вследствие образования слаборастворимых кальциевых и магниевых солей органических кислот и выпадения их из воды. Высокая минерализация подземных вод ограничивает разложение ими твердых органических веществ. В связи с этим снижается содержание органических веществ в минерализованных хлоридных натриево-кальциево-магниевых подземных водах глубоких частей артезианских бассейнов.

Нефть, подобно органическим веществам пород, в условиях разрушения нефтяных залежей относительно подвижными подземными водами может быть для них источником органики. Об этом свидетельствуют повышенные концентрации органического азота, органического углерода и других органических веществ в подземных водах, контактирующих с нефтяными залежами.

Помимо органических веществ нефти в незначительных концентрациях содержат минеральные хлор, бром, бор и множество других микрокомпонентов. По лабораторным данным хлор в нефти составляет десятые доли процента, бром — тысячные, бор — десятитысячные, прочие микрокомпоненты — от следов до тысячных долей процента.

## **Участие ювенильных и седиментационных вод в формировании компонентного состава подземных вод**

Ювенильные воды в качестве источников состава современных подземных вод следует рассматривать применительно к областям вулканической деятельности. В этих областях широко развито поступление воды в виде водяного пара из магматических очагов до поверхности земли. Эта вода участвует в формировании подземной воды-растворителя. Значительная часть подземных вод в верхней части земной коры вулканогенных областей имеет атмосферное происхождение. Основная часть компонентов подземных вод формируется за счет пород; другие источники, в частности магматогенные, принимают частичное участие в их формировании. Магматогенные компоненты образуют особую группу: хлор, бром, бор, мышьяк, сера, уголекислота и др. Их концентрация в подземных водах достигает значительных (нескольких граммов в 1 л) величин.

Седиментационные воды следует рассматривать в качестве исходного материала для значительной части подземных вод земной коры, приуроченных к осадочным морского генезиса отложениям. В разных частях земной коры в ходе геологической истории седиментационные воды древних морей претерпели различные преобразования. Наиболее существенны преобразования в верхних частях земной коры, где происходило интенсивное вытеснение седиментационных вод подземными водами. В более глубоких частях земной коры преобразования вод древних седиментационных бассейнов были очень сложными. Вытеснение их из водоносных комплексов часто было неполным. В процессе вытеснения седиментационные воды смешивались с инфильтрационными, взаимодействовали с породами и т. д. К настоящему времени подавляющая часть древних седиментационных вод не сохранилась в первоначальном виде. Влияние древних седиментационных вод на химический состав современных подземных вод в каждом конкретном случае необходимо рассматривать с учетом комплекса природных условий, в которых формировались подземные воды.

### **III.2. ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

#### **Классификация факторов**

Основными факторами формирования химического состава подземных вод являются климатические, геоморфологические, геологические, гидродинамические (табл. 15). Каждый из них представляет собой группу факторов, характеризующихся комплексом свойств, определяющих конкретный ход физико-химических процессов формирования химического состава подземных вод. Последние включают процессы перевода в подземную воду компо-

Таблица 6

## Классификация факторов формирования химического состава подземных вод

Факторы	Характеристики факторов	Гидрогеологические условия	Изменения в составе подземных вод
Климатические	количество атмосферных осадков	увлажненность	увеличение $\Sigma_{\text{Ca}}^{+2}$ ; преобладание $\text{HCO}_3^-$ $\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$
	температура	испарение подземных вод	
		расширимость членистых и органических соединений	увеличение $\Sigma_{\text{SO}_4}^{+2}$ ; преобладание $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{+2}, \text{Na}^{+1}$
	взвесь	переиспаривание вод	
Тектонофациальные	взвесь	подложные области интрузивных пород, интрузивных пород, разуплотнения водонасыщенных пород	минимизация $\Sigma_{\text{Ca}}^{+2}$ в областях интрузивных пород; преобладание $\text{SO}_4^{+2}$ — разуплотнения пород; преобладание $\text{Cl}^-$ — разуплотнения пород
		зона вулканической активности	
		подложные участки интрузивных пород, интрузивных пород	увеличение $\Sigma_{\text{Ca}}^{+2}$ ; преобладание $\text{SO}_4^{+2}$

Факторы	Характеристика факторов		Гидрогеологические условия	Изменения в составе подземных вод
Геологические	термодинамические (пластовые температуры, давление)	растворимость минеральных и органических соединений	зона интенсивного и затрудненного водообмена	в зависимости от изменения растворимости увеличение или уменьшение $\Sigma_{\text{ж}}$
	структурно-тектонические	различные гидрогеологических структур	зона затрудненного водообмена	относительное уменьшение $\Sigma_{\text{ж}}$ в пределах промежуточных структур; увеличение в пределах отрицательных структур
Гидродинамические	региональные гидродинамические условия	направление движения подземных вод	зона интенсивного и затрудненного водообмена	увеличение $\Sigma_{\text{ж}}$ в направлении движения вод
		длины путей фильтрации подземных вод		увеличение $\Sigma_{\text{ж}}$ при возрастании длины пути фильтрации
	фильтрационная неоднородность	скорость фильтрации подземных вод		увеличение $\Sigma_{\text{ж}}$ в условиях меньших скоростей фильтрации при одинаковых длинах путей фильтрации

нентов из различных источников и процессы перемещения компонентов в подземных водах и с подземными водами.

Различные факторы действуют на формирование химического состава подземных вод наиболее активно в определенных гидрогеологических условиях. Первый тип развит в зоне интенсивного водообмена. Преобладающее влияние на формирование химического состава подземных вод оказывают климатические и геоморфологические факторы. Второй тип гидрогеологических условий развит в глубоких частях земной коры и представлен зоной затрудненного водообмена. Здесь наиболее сильное влияние на формирование химического состава подземных вод оказывают структурно-тектонические условия. Выделяются также факторы, которые существенно влияют на формирование химического состава подземных вод в различных гидрогеологических условиях, включающих практически условия всего вертикального разреза земной коры. К ним относятся термодинамические и гидрогеологические факторы; последние выражены региональными гидродинамическими условиями и условиями фильтрационной неоднородности пород. Большинство факторов способствует увеличению минерализации подземных вод. Компоненты, за счет которых увеличивается минерализация подземных вод, разнообразны в случае действия различных факторов. Уменьшение минерализации подземных вод происходит под влиянием температур как в верхних, так и в глубоких частях земной коры вследствие уменьшения растворимости некоторых минеральных и органических соединений при повышении температуры. Из минеральных соединений, испытывающих уменьшение растворимости с повышением температуры, в земной коре широко распространены карбонатные соединения, представленные кальцитом ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломитом ( $\text{CaMgCO}_3$ ).

### **Климатолого-геоморфологические факторы**

В общем виде влияние климатолого-геоморфологических факторов на формирование химического состава подземных вод ощутимо проявляется в зоне интенсивного водообмена до 250—350 м.

Существенный вклад в учение о климатолого-геоморфологических факторах внесли почвоведы (В. В. Докучаев и др.). Ими проведено, исходя из климата, рельефа и литологии пород, районирование европейской части СССР по характеру почв и влиянию их на компонентный состав подземных вод; выделены, например, районы развития болотных почв, обуславливающих повышенные концентрации железа в подземных водах; районы развития солончаков и солонцов, способствующих повышению минерализации подземных вод.

Основываясь на геоморфологических факторах, В. С. Ильин (1935) на европейской территории Советского Союза выделил зоны развития характерных по составу грунтовых вод с севера на юг: тундровых вод, высоких вод севера, неглубоких и глубоких оврагов.

В. И. Духанина (1960) подразделяет эту же территорию по морфологическому признаку и составу вод более подробно. О. К. Ланге по климатическим признакам подразделил грунтовые воды на территории СССР на три зоны: значительного преобладания осадков над испарением; незначительного преобладания осадков над испарением; равновесия подземного стока и испарения. В первом случае грунтовые воды преимущественно пресные, редко очень слабоминерализованные, гидрокарбонатные, мягкие; вторые — пресные, в долинах рек часто слабоминерализованные, гидрокарбонатные, жесткие; третьи — минерализованные хлоридно-натриевого состава.

Из климатических факторов наибольшее влияние на химический состав подземных вод оказывают количество атмосферных осадков, температура и ветер. Количество атмосферных осадков (поправленное на испарение) определяет увлажненность, которая обуславливает изменения в минерализации подземных вод верхней части земной коры. Значительное количество осадков в областях с гумидным климатом вызывает разбавление подземных вод и снижение их минерализации. В пределах европейской части Советского Союза выделяются три крупных района, характеризующихся различной увлажненностью: северный с увлажненностью более 150 мм/год и минерализацией грунтовых вод менее 0,5 г/л; центральный с увлажненностью 150—100 мм/год и минерализацией грунтовых вод 0,5—0,8 г/л; южный с увлажненностью более 100 мм/год и минерализацией грунтовых вод более 0,8 г/л.

Температура воздуха влияет на гидрогеохимический режим прежде всего грунтовых вод. Это влияние сказывается на изменении содержания в водах веществ, растворимость которых меняется при смене температурного режима. Слаборастворимые вещества представлены карбонатом кальция (кальцитом) и карбонатом кальция и магния (доломитом), растворимость которых уменьшается с повышением температуры, а также сульфатом кальция (гипс, ангидрит), растворимость которого понижается в определенном интервале температур. В районах широкого развития карбонатных и сульфатных пород пониженная температура определяет их переход в воду, а повышенная — выпадение из воды.

В областях с аридным климатом высокая температура воздуха способствует испарению грунтовых вод, с чем связано увеличение их минерализации.

Ветрами осуществляется перенос атмосферной влаги от морей, соленых озер; из аридных областей в гумидные переносятся мельчайшие частицы соли. Это вызывает увеличение минерализации подземных вод в областях с гумидным климатом. По данным Е. В. Посохова и других, различные вещества переносятся ветрами с разной силой. Различна интенсивность ветрового выноса солей с поверхности засоленных пород в аридных областях, что зависит не только от силы ветра, но и от состава и дисперсности солей. Так, на относительно большие расстояния переносятся

сульфатные и карбонатные соединения, на меньшие — хлоридные.

Рельеф оказывает влияние на химический состав подземных вод зоны интенсивного водообмена в различных климатических условиях. В районах с гумидным климатом влияние рельефа на химический состав подземных вод проявляется через гидродинамические показатели, такие, как возобновляемость, длины путей фильтрации, глубина залегания вод. Возобновляемость подземных вод в зоне интенсивного водообмена зависит от степени расчлененности местности. При значительной расчлененности создаются условия хорошей дренированности, частой сменяемости порций вод, движущихся от центральных частей водоразделов к долинам рек, т. е. условия хорошей возобновляемости подземных вод. Это приводит к удалению из пород веществ повышенной растворимости, что способствует формированию очень слабоминерализованных подземных вод. Так, на участках, характеризующихся значительной расчлененностью рельефа, в пределах карбонатно-сульфатных пород пресные подземные воды занимают большие площади, нежели на участках с небольшой расчлененностью.

Значительные длины путей фильтрации подземных вод способствуют увеличению времени взаимодействия вод с породами и другими источниками, что приводит к относительному возрастанию их минерализации. На участках с малыми длинами путей фильтрации обычно формируются менее минерализованные подземные воды.

Своеобразие рельефа в аридных областях вызывает формирование грунтовых вод с очень разной минерализацией и компонентным составом. В предгорьях, в пределах такыров, формируются пресные воды. В понижениях рельефа (шоры, соры) из-за усиленного испарения, возникающего при неглубоком залегании подземных вод, последние приобретают высокую минерализацию. Это выражается замкнутыми изолиниями степени минерализации подземных вод, приуроченных к отдельным формам рельефа.

### **Структурно-тектонические и термодинамические факторы**

Изучение проявления гидрогеохимических закономерностей в связи со структурными особенностями отдельных водоносных комплексов или серии водоносных комплексов позволяет установить связь между гидрогеохимическими условиями той или иной территории и ее геологическим развитием. В этом отношении результаты исследования современного гидрогеохимического состояния в комплексе со структурно-тектоническим состоянием территорий. Исследуются две категории структур: тектонические нарушения и структурные условия артезианских бассейнов платформенного типа. С первыми связаны гидрогеохимические особенности, проявляющиеся по вертикальному разрезу земной коры; со вторыми — горизонтальные гидрогеохимические закономерности или закономерности по пласту.

Особенности химического состава подземных вод зоны платформенного типа в зависимости

затрудненного водообмена в артезианских бассейнах от структурно-тектонических условий

Характеристика состава воды		Моноклираль		Структуры разных порядков		Отдельная антиклинальная структура		Отдельная синклиальная структура	
		в начале погружения	в конце погружения	антиклинальная	синклиальная	центральная часть	крылья	центральная часть	крылья
$\Sigma_m$		пониженная	повышенная	пониженная	повышенная	пониженная	повышенная	повышенная	пониженная
Компонентный состав	водовмещающие породы: терригенные и карбонатные	повышенные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{HCO_3}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$
	сульфатные	повышенные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	пониженные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$	повышенные значения отношений $\frac{SO_4}{Cl}, \frac{Na}{Ca (Mg)}$
	галитовые	пониженные концентрации Cl, Na	повышенные концентрации Cl, Na	пониженные концентрации Cl, Na	повышенные концентрации Cl, Na	пониженные концентрации Cl, Na	повышенные концентрации Cl, Na	повышенные концентрации Cl, Na	пониженные концентрации Cl, Na
	сильвинитовые	повышенные значения отношений $\frac{Na}{K}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{K}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{K}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{K}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{K}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{K}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{K}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{K}$
галогенные		карналлитовые	повышенные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	пониженные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$	повышенные значения отношений $\frac{Na}{Mg}$

Тектонические нарушения широко распространены в земной коре, но их действие на химический состав подземных вод проявляется, по существу, через гидродинамические условия, состоящие в вертикальном движении напорных подземных вод из более погруженных водоносных комплексов в менее погруженные. Поэтому влияние тектонических нарушений на химический состав подземных вод рассмотрен дальше.

Влияние структурных условий артезианских бассейнов платформенного типа на состав подземных вод рассматривается посредством сопоставления различных типов структур.

Для сопоставления берутся структуры противоположного характера. Так, сравнивается химический состав подземных вод на начальном отрезке моноклиального погружения и на его конечном отрезке, на территории антиклинальной и синклиальной



структур и в их пределах (центральные и крыльевые части) (табл. 16).

Влияние структурных особенностей на химический состав подземных вод прослеживается по водоносным комплексам, характеризующимся относительной литолого-минералогической однородностью, и проявляется в плане и разрезе каждого такого комплекса.

В целом выделяются водоносные комплексы с водовмещающими породами: 1) терригенными и карбонатными; 2) сульфатными; 3) галогенными. Суммарная минерализация подземных вод всегда имеет в пределах относительно погруженных и отрицательных структур большие величины по сравнению с положительными и приподнятыми (см. табл. 16). В подземных водах терригенных и карбонатных отложений с повышенной минерализацией понижены величины коэффициентов  $\frac{\text{HCO}_3}{\text{Cl}}$  и  $\frac{\text{Na}}{\text{Ca(Mg)}}$ , и наоборот, в водах с пониженной минерализацией величины этих коэффициентов повышены.

На рис. 15 и 16 представлены закономерности распределения подземных вод, приуроченных к терригенным и карбонатным отложениям, в составе которых главным компонентом является гидрокарбонат-ион, и вод с главным компонентом хлор-ионом; первые связаны с положительными структурами, вторые — с моноклинальным погружением и с отрицательными структурами. Закономерности, подобные гидрокарбонат-иону, относятся к натрию, а подобные хлор-иону — к кальцию и магнию.

Из рис. 17 следует приуроченность максимальных содержаний хлора, кальция, магния к подземным водам отрицательных структур; минимальных — положительных; промежуточных — моноклиналичного погружения. Распределению хлора идентично распределение минерализации; увеличение их в подземных водах связано с положением в наиболее погруженных структурах или частях структур (рис. 18).

На рис. 19 и 20 показано уменьшение содержания гидрокарбонат-иона в подземных водах в направлении регионального погружения, вызываемое структурами второго и более мелких порядков.

Распределение натрия в подземных водах терригенных и карбонатных отложений платформ и предгорных прогибов неразрывно связано с их структурными особенностями, наличием разного рода крупных и мелких структур (рис. 21, 22, 23).

В подземных водах сульфатных отложений с повышенной минерализацией понижены величины коэффициентов  $\frac{\text{SO}_4}{\text{Cl}}$  и  $\frac{\text{HCO}_3}{\text{Cl}}$ ,  $\frac{\text{Na}}{\text{Ca(Mg)}}$ , а в водах с пониженной минерализацией они повышены. Такой характер распределения коэффициентов  $\frac{\text{HCO}_3}{\text{Cl}}$ ,  $\frac{\text{SO}_4}{\text{Cl}}$ ,

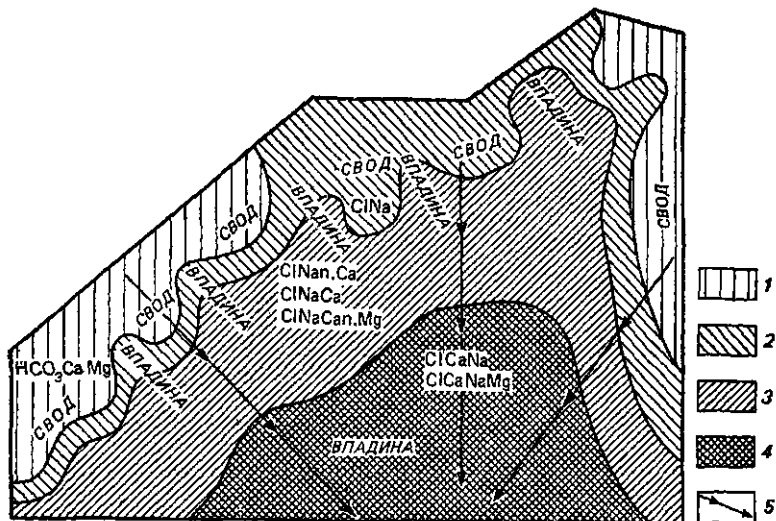


Рис. 15. Закономерности распределения подземных вод различного состава в пределах терригенных и карбонатных отложений платформ:  
 1 — пресные гидрокарбонатные воды в сводах положительных структур первого порядка; 2 — слабоминерализованные гидрокарбонатные натриевые и хлоридные натриевые воды в периферийных частях положительных структур первого порядка; 3 — минерализованные хлоридные натриево-кальциево-магнелиевые воды в пределах моноклинальных погружений; 4 — сильноминерализованные хлоридные кальциево-натриевые воды в пределах наиболее погруженных отрицательных структур; 5 — направление регионального погружения водоносных комплексов и увеличения минерализации вод

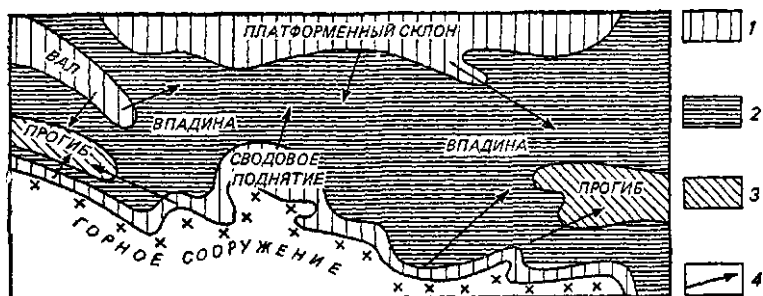


Рис. 16. Закономерности распределения подземных вод различного состава в пределах терригенных полевошпатных и карбонатных отложений предгорных прогибов:  
 1 — пресные гидрокарбонатные воды в пределах положительных структур; 2 — минерализованные хлоридные натриевые воды в пределах моноклинальных погружений; 3 — сильноминерализованные хлоридные натриево-кальциево-магнелиевые воды в пределах отрицательных структур; 4 — направление регионального погружения водоносных комплексов и увеличения минерализации вод

свидетельствует об атмосферном влиянии на химический состав подземных вод артезианских бассейнов; воды положительных и приподнятых структур испытывают большее атмосферное влияние по сравнению с отрицательными и погруженными, что выражается через повышенное содержание в них карбонатных и сульфатных ионов и натрия.

В подземных водах галогенных галитовых отложений показательными являются хлор и натрий. В случае относительно погруженных структур концентрация этих компонентов в подземных водах увеличена. В подземных водах сильвинитовых отложений в

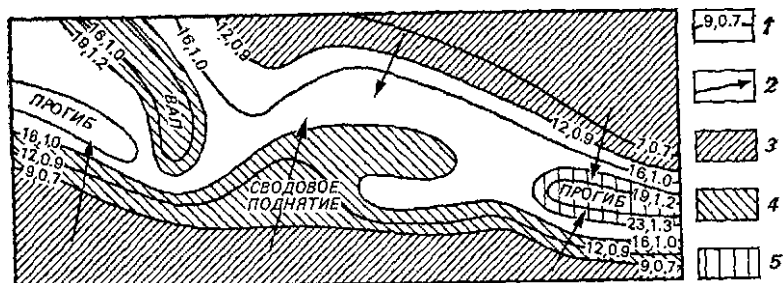


Рис. 17. Распределение Cl, Ca, Mg в водах различной минерализации и компонентного состава:

1 — изолинии Cl, Ca, Mg (г/л) в водах; 2 — увеличение содержания Cl, Ca, Mg в направлении регионального погружения; 3 — минимальное содержание Cl, Ca, Mg в водах положительных структур; 4 — промежуточное; 5 — максимальное в водах отрицательных структур

случае относительно погруженных структур увеличены концентрации калия по сравнению с натрием, а в водах карниллитовых отложений — магния по сравнению с натрием. Уменьшение содержания натрия в минерализованных хлоридных натриево-кальциево-магниевых подземных водах терригенных и карбонатных отложений на юго-востоке Русской платформы (см. рис. 21) и в Предкавказском предгорном прогибе (см. рис. 22) происходит в направлении регионального погружения водоносного комплекса.

Разнообразие в гипсометрическом положении одноподтипов (или только положительных, или только отрицательных) структур усложняет гидрогеохимические закономерности, свойственные каждому из типов структур. Так, в более погруженных антиклинальных структурах широко развиты минерализованные хлоридные натриевые воды, а в менее погруженных — слабоминерализованные гидрокарбонатные воды. Например, в пределах Большекинского вала юго-востока Русской платформы по водоносным комплексам  $D_2-D_3$  и  $D_3-C_1$  складки западной и восточной частей вала приподняты, а центральной — погружены. Подземные воды центральной части вала более минерализованы и в них по-

вышены концентрации хлора, кальция и магния. Подобная гидрогеохимическая неоднородность наблюдается и в пределах мелких структур. Например, к Тарханской структуре Большекинельского вала, состоящей из двух приподнятых, разделенных местным прогибом частей, приурочены подземные воды водоносного комплекса

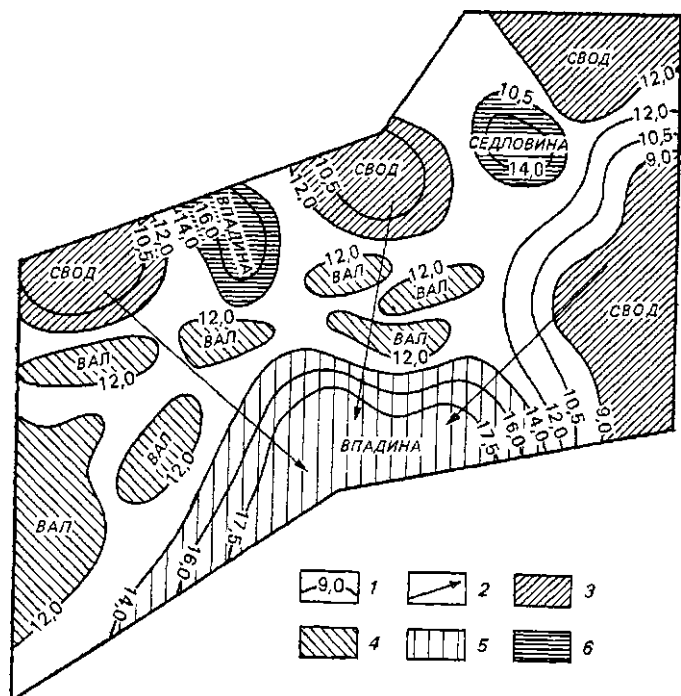


Рис. 18. Распределение Cl в минерализованных хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальциево-магниевых водах терригенных и карбонатных отложений платформ:

1 — изолинии содержания Cl (г/л) в водах; 2 — увеличение содержания Cl в водах в направлении регионального погружения; 3 — минимальное содержание Cl в водах положительных структур первого порядка; 4 — повышенное в водах положительных структур второго порядка и др.; 5 — максимальное в водах отрицательных структур первого порядка; 6 — повышенное в водах отрицательных структур второго порядка и др.

$D_2-D_3$  с максимальными минерализацией и концентрацией кальция и пониженными значениями отношений  $\frac{Na}{Ca(Mg)}$  и  $\frac{HCO_3}{Cl}$

в прогнутах части структуры. В пределах западной относительно приподнятой части Пономаревской структуры на юго-востоке Русской платформы подземные воды водоносного комплекса  $D_2-D_3$  имеют меньшие минерализацию и концентрацию кальция по срав-

нению с подземными водами восточной опущенной части. Подземная вода соседней с Пономаревской Красноярской структуры, состоящей из нескольких поднятий, разделенных прогибами, характеризуется пониженной минерализацией и концентрацией кальция в пределах поднятий и повышенными минерализацией и концентрацией кальция в пределах прогибов.

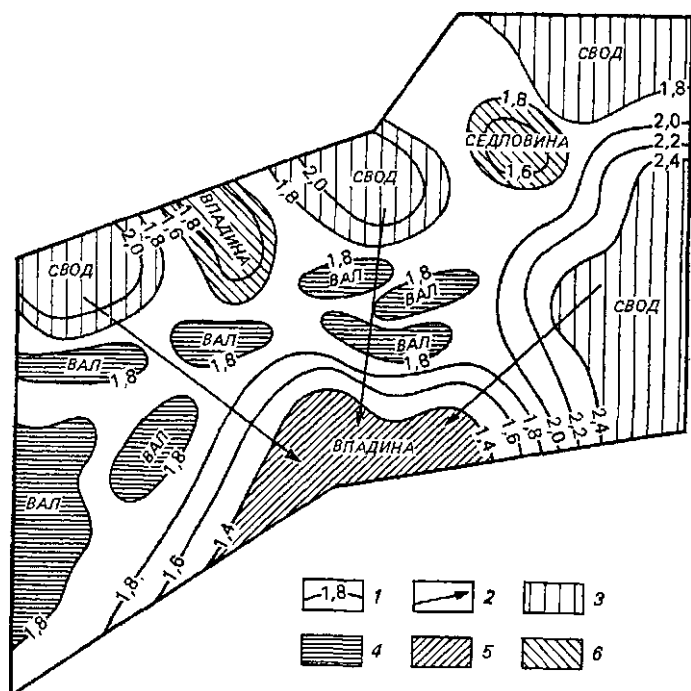


Рис. 19. Распределение гидрокарбонат-иона и сульфат-иона в минерализованных хлоридных натриево-кальцево-магнелиевых водах платформ:

- 1 — изолинии содержания  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  в водах (г/л);
- 2 — увеличение содержания  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  в водах в направлении регионального погружения; 3 — высокое содержание  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  в водах положительных структур первого порядка; 4 — повышенное положительных структур второго порядка и др.; 5 — минимальное отрицательных структур первого порядка; 6 — пониженное отрицательных структур второго порядка и др.

Термодинамические факторы включают давление и температуру. Они существенно влияют на физико-химические процессы взаимодействия подземных вод с породами.

Влияние температуры на физико-химическое состояние подземных вод сказывается на изменении растворимости химических соединений при изменении температуры. Имеются эксперименталь-

ные данные об изменении растворимости карбоната кальция, карбоната кальция и магния, сульфата кальция, сульфата магния, сульфата натрия, хлористого натрия и магния и др.

По характеру изменения растворимости с повышением температуры соединения делятся на три группы (табл. 17). В первую входят соединения, растворимость которых с повышением темпе-

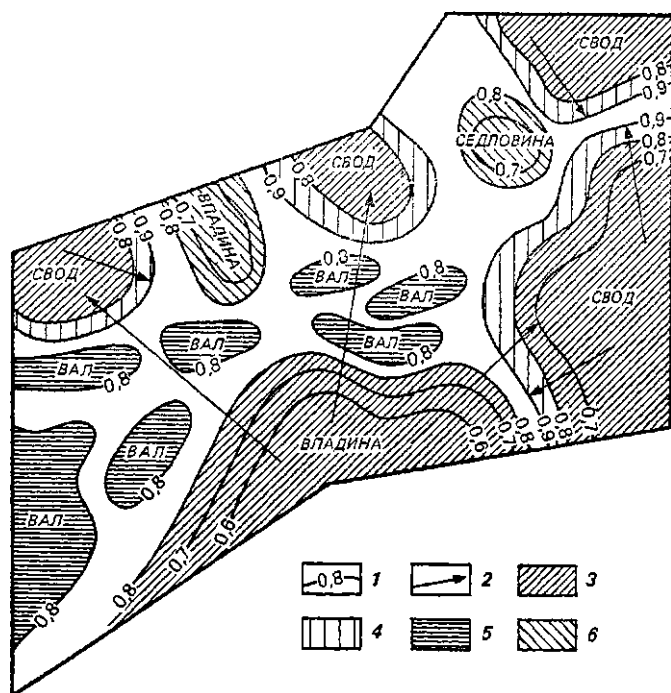


Рис. 20. Распределение гидрокарбонат-иона в гидрокарбонатных и хлоридных водах платформы:

1 — изолиния содержания  $\text{HCO}_3^-$  в водах (г/л); 2 — увеличение содержания  $\text{HCO}_3^-$ ; 3 — минимальное содержание  $\text{HCO}_3^-$  в водах центральных частей положительных структур первого порядка; 4 — максимальное в водах краевых частей положительных структур первого порядка; 5 — повышенное положительных структур второго порядка и др.; 6 — пониженное в водах отрицательных структур второго порядка и др.

ратуры уменьшается. Это карбонатные соединения кальция и магния, представленные кальцитом ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломитом ( $\text{CaMgCO}_3$ ), входящие в состав карбонатных пород. Их растворимость при повышении температуры до  $70^\circ\text{C}$  и выше уменьшается в несколько раз (табл. 18). При этом до  $55^\circ\text{C}$  растворимость кальцита превышает в 1,5 раза растворимость доломита; при достижении тем-

пературы 55°С растворимость кальцита и доломита одинаковы. При дальнейшем повышении температуры растворимость доломита незначительно превышает растворимость кальцита (табл. 19).

Во вторую группу входят сульфатные соединения кальция, натрия и магния, растворимость которых при повышении темпе-

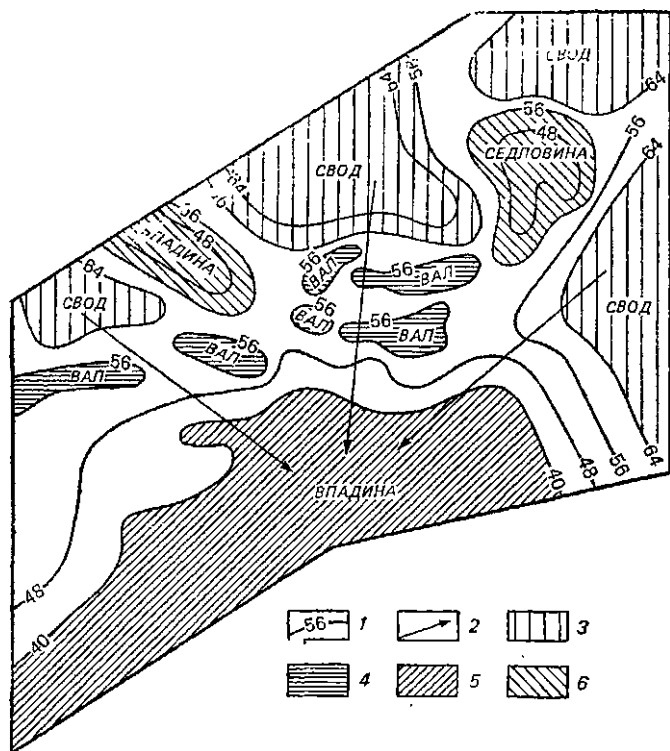


Рис. 21. Распределение  $\text{Na}^+$  в минерализованных хлоридных натриево-кальцево-магневых водах терригенных и карбонатных отложений платформ:

1 — изолиния содержания  $\text{Na}^+$  в водах (г/л); 2 — уменьшение содержания  $\text{Na}^+$  в водах в направлении регионального погружения; 3 — максимальное содержание  $\text{Na}^+$  в водах положительных структур первого порядка; 4 — повышенное в водах отрицательных структур второго порядка и др.; 5 — минимальное в водах отрицательных структур первого порядка; 6 — пониженное в водах отрицательных структур второго порядка и др.

ратуры до определенного интервала увеличивается, а затем уменьшается. Растворимость сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) (гипса, ангидрита) при  $t=0^\circ$  составляет 1,759, при  $40^\circ\text{C}$  — 2,093, при повышении температуры от 40 до  $100^\circ\text{C}$  растворимость уменьшается, а при  $100^\circ\text{C}$  равна 0,66 г/л. Растворимость сульфата на-

трия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  увеличивается до  $50^\circ \text{C}$ , а при бóльших температурах уменьшается; сульфата магния ( $\text{MgSO}_4$ ) увеличивается до  $70^\circ \text{C}$ , а далее уменьшается, составляя при  $100^\circ \text{C}$  — 33,5%, при  $200^\circ \text{C}$  — 1,5%.

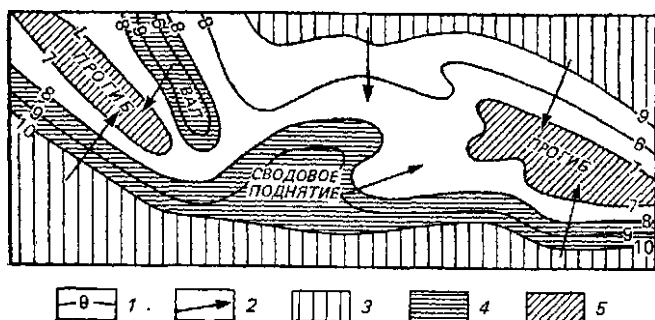


Рис. 22. Распределение  $\text{Na}^+$  в минерализованных хлоридных натриево-кальцево-магневых водах терригенных и карбонатных отложений предгорных прогибов: 1 — изогинии содержания  $\text{Na}^+$  (г/л) в водах; 2 — уменьшение содержания  $\text{Na}^+$  в водах в направлении регионального погружения; 3 — максимальное содержание  $\text{Na}^+$  в водах горно-складчатого и платформенного обрамления; 4 — повышенное в водах положительных структур второго порядка и др.; 5 — минимальное в водах отрицательных структур

Таблица 17

Температурный фактор формирования химического состава подземных вод, проявляющийся через растворимость минеральных соединений

Растворимость с возрастанием температуры		
уменьшается	увеличивается	изменяется неоднозначно
$\text{CaCO}_3$ $\text{CaMgCO}_3$	$\text{NaCl}$ $\text{CaCl}_2$ $\text{MgCl}_2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaSO}_4$ при $t = 0-40^\circ$ увеличивается; свыше $40^\circ$ уменьшается $\text{Na}_2\text{SO}_4$ при $t = 0-50^\circ$ увеличивается; свыше $50^\circ$ уменьшается $\text{MgSO}_4$ при $t = 0-70^\circ$ увеличивается; свыше $70^\circ$ уменьшается

Таблица 18

Растворимость кальция при различных температурах и  $P_{\text{CO}_2} = 0,00032$  атм Па (по Б. П. Никольскому, 1935)

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание $\text{CaCO}_3$ , мг/л
0	81
5	75
10	70
15	65
20	60
25	56
30	52

В третью группу входят соединения, растворимость которых с повышением температуры увеличивается. К ним относятся различные соединения хлора, а также карбонат натрия. Так, растворимость галита при температуре  $25-400^\circ \text{C}$  увеличивается в три



раза; сильвина и других хлористых соединений при повышении температуры до  $300^{\circ}\text{C}$  увеличивается в несколько раз (табл. 20).

Растворимость карбоната натрия составляет при  $0^{\circ}\text{C}$  — 0,5%, при  $10^{\circ}$  — 7,5, при  $25^{\circ}$  — 9,4, при  $50^{\circ}$  — 12,6, при  $100^{\circ}$  — 19,1%. Наряду с соединениями хлора и карбоната натрия с повыше-

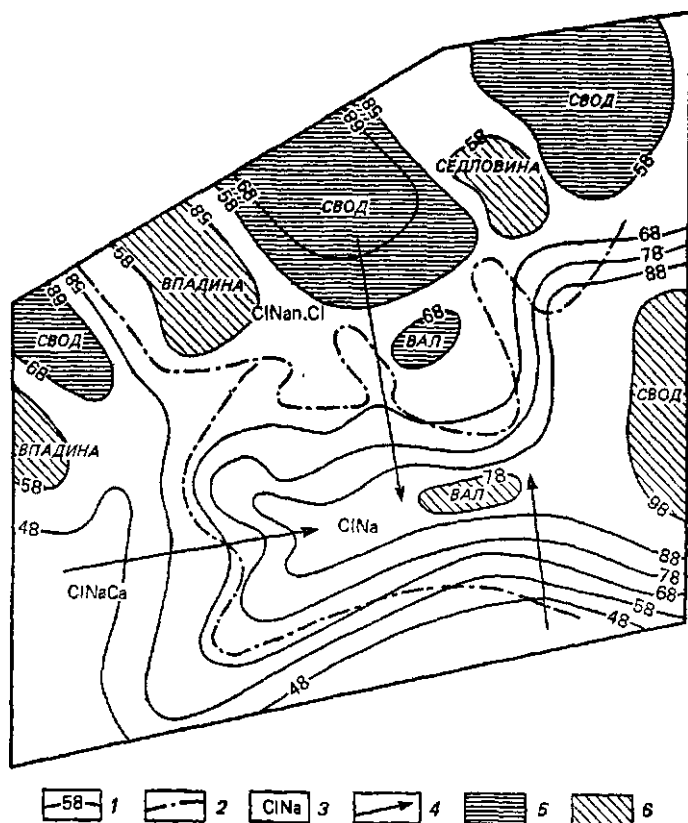


Рис. 23. Распределение  $\text{Na}^+$  в водах разного состава, приуроченных к различным структурам:  
1 — изолиния содержания  $\text{Na}^+$  в водах (г/л); 2 — граница распространения вод разного состава; 3 — индекс состава воды; 4 — общее направление увеличения  $\text{Na}^+$  в воде; 5 — повышенное содержание  $\text{Na}^+$  в хлоридных натриево-кальциевых водах положительных структур; 6 — пониженное отрицательных структур

нием температуры увеличивается растворимость кремнезема. По данным К. Хитчел (1945), при температуре  $128\text{--}336^{\circ}\text{C}$  его растворимость возрастает от 0,0495 до 0,2117 частей на 100 частей воды; по данным В. М. Краускопфа (1956), при  $0^{\circ}$  в воде растворяется кремнезема 60—80 мг/л, а при  $85\text{--}90^{\circ}$  — 300—380 мг/л;

по Е. С. Кабанову (1960), при 50° выщелачивается водой кварца в 1,7 раза больше, чем при 25° С.

Растворимость соединений под влиянием давления, как правило, увеличивается. По данным Гибсона, при температуре 25° с увеличением давления на  $1 \cdot 10^7$  Па возрастает растворимость:  $\text{CaCO}_3$  — на 7,5%,  $\text{CaSO}_4$  — на 7,7,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — на 5,7,  $\text{CaF}_2$  — на 3,3%. Растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (тенардита) при 25° и различных давлениях следующая: при 1 кг/см<sup>2</sup> — 21,9%, при 500 кг/см<sup>2</sup> — 23, при 1000 кг/см<sup>2</sup> — 23,9, при 2000 кг/см<sup>2</sup> — 26,1%. Одновременно давление и температура на растворимость большинства соединений действуют в направлении ее увеличения. Это относится к соединениям всех рассмотренных выше групп. По данным В. И. Манихина (1966), с увеличением давления и температуры значительно возрастает растворимость ангидрита (табл. 21), а также гипса и мирабилита (табл. 22). Н. И. Хитаровым показано, что при высоких давлениях и температурах (при 300—600° С и 1000—4000 кг/см<sup>2</sup>) в 1 л воды переходит несколько граммов кремнезема. Повышение температуры и давления влияет

Таблица 19

Растворимость кальцита и доломита в воде при  $P_{\text{CO}_2} = 1 \cdot 10^5$  Па  
(по О. К. Янатьевой, 1954)

Температура, °С	Содержание $\text{HCO}_3$ , мг/л	
	кальцит	доломит
0	915	600
25	480	390
55	360	360
70	200	276

Таблица 20

Растворимость хлористых солей (г/л) при различных температурах  
(по В. М. Дерпгольцу, 1966)

Соли	Температура, °С					
	0	30	60	100	200	300
NaCl	263	265	271	280	315	375
KCl	222	272	313	360	450	540
MgCl <sub>2</sub>	346	354	379	425	575	675
CaCl <sub>2</sub>	343	501	575	601	765	800

Таблица 21

Растворимость ангидрита (г/л) при различных давлениях и температурах  
(по В. И. Манихину, 1965)

Давление, атм	Температура, °С		
	30	40	50
1	2,498	2,197	1,896
500	3,790	3,686	4,489
1000	8,381	6,981	9,971
2000	14,389	12,973	16,962
3000	18,960	20,970	29,970

Примечание. 1 атм =  $1 \cdot 10^5$  Па.

на взаимодействие подземных вод с породами. По экспериментальным данным И. Г. Кискина и С. И. Пахомова (1967), разнообразие при высоких температурах взаимодействия вод с породами зависит от минералогического состава пород, состава обменных катионов и состава растворов. Так, в минерализованных подземных водах с повышением температуры до 150—200° С увеличивается содержание кремниевой и борной кислот. По данным

Н. А. Огильви (1956), имеется прямая зависимость между растворимостью минерального скелета породы и давлением.

К. Е. Питевой и С. А. Ковалевской экспериментальным путем получены зависимости миграции различных компонентов из пород в растворы от давления. Экспериментальное моделирование взаимодействия растворов с породами проводилось при изменяющихся гидростатическом и геостатическом давлениях. По сравнению с гидростатическим влияние геостатического давления оказалось более значительным. Фактор геостатического давления моделиро-

Таблица 22

Растворимость некоторых веществ (г/100 г) при повышенных давлениях и температурах (по В. И. Манихину, 1965)

Вещества	Температура, °С	Давление, атм				
		1	500	1000	2000	3000
Гипс	20	0,20	0,31	0,50	0,84	1,24
	25	0,21	0,34	0,58	0,93	1,44
	30	0,21	0,36	0,60	1,01	1,55
	40	0,21	0,36	0,60	1,0	1,55
Ангидрит	30	0,25	0,38	0,84	1,44	1,90
	40	0,22	0,37	0,70	1,30	2,10
	50	0,19	0,45	1,00	1,70	3,00
Мирабилит	15	11,6	12,6	13,5	15,1	—
	20	16,1	17,0	18,0	20,0	—
	25	22,0	23,0	23,9	26,0	—
	30	28,8	30,0	30,7	—	—

Примечание. 1 атм =  $1 \cdot 10^5$  Па.

вался на карбонатных, сульфатных, терригенных, галогенных породах и растворах различного компонентного состава с минерализацией от 1 до 200 г/л. Геостатическое давление достигало  $380 \cdot 10^5$  Па. По сравнению с атмосферным давлением при повышенном гидростатическом из перечисленных пород в растворы переходили одни и те же компоненты в значительно больших количествах (в некоторых случаях в несколько десятков раз).

### Гидродинамические факторы

Влияние гидродинамических условий на формирование химического состава подземных вод проявляется отчетливо по следующим факторам: 1) переток; 2) региональные гидродинамические условия; 3) скорость фильтрации (табл. 23). Влияние гидродинамических факторов осуществляется: а) в различных и в то же время конкретных в каждом определенном случае гидрогеологических условиях; б) в определенных литолого-геохимических усло-

виях. Под влиянием гидродинамических факторов происходят изменения в минерализации и в компонентном составе подземных вод. Каждое конкретное изменение обуславливается определенными физико-химическими процессами, развивающимися в условиях воздействующих на подземные воды факторов и связанных с ними причин.

Перетоки вертикальные; в разных местах и случаях охватывают различные части земной коры и разное число водоносных комплексов. В соответствии с направлением движения подземных вод делятся на восходящие и нисходящие. Восходящие перетоки широко распространены и значительная их часть связана с тектоническими нарушениями. Перетоки подземных вод по тектоническим нарушениям имеют место в горно-складчатых и платформенных областях. В горно-складчатых областях и их обрамлениях по тектоническим нарушениям поднимаются, часто до поверхности земли, термальные воды, насыщенные различными газами и микроэлементами. Многие компоненты таких восходящих подземных вод имеют магматогенный генезис. В платформенных областях тектонические нарушения служат проводниками подземных вод из более глубокозалегающих водоносных комплексов в менее глубокозалегающие. Тектонические нарушения приурочены, как правило, к антиклинальным структурам, особенно к их периферийным частям.

Вертикальные перетоки способствуют смещению пластовых вод разного состава и формированию на отдельных участках вод, аномальных по химическому составу. Четкое гидрогеохимическое проявление перетоков наблюдается при значительных скоростях движения воды по зонам нарушений. При малых скоростях поступающие в данный водоносный комплекс воды другого комплекса, как правило, слабо влияют на его химический состав. По характеру проявления восходящие перетоки делятся на две группы.

В первую входят перетоки из зоны затрудненного водообмена в зону интенсивного водообмена. В этом случае, помимо тектонических нарушений, перетоки часто связаны с эрозионными литологическими «окнами», с подтоком напорных более глубоких вод по долинам рек, котловинам озер и водохранилищ. Во многих случаях перетоки осуществляются с глубин порядка нескольких десятков — нескольких сотен метров; в случае перетоков по тектоническим нарушениям — с глубин в 2—3 тыс. м и более. Подземные воды в пределах гидрогеохимических аномалий перетоков в зоне интенсивного водообмена всегда контрастные; признаки таких аномалий: минерализация воды больше 1 г/л (часто 3—5 г/л), хлоридно-сульфатный, сульфатно-хлоридный и хлоридный натриевый составы; в случае перетоков по тектоническим нарушениям с больших глубин минерализация аномальных вод достигает нескольких десятков граммов в 1 л при хлоридном натриевом или натриево-кальциевом составе. В направлении от фоновых вод к аномальным в случае терригенных бессульфидных и карбонатных пород, вмещающих фоновые подземные воды, происходит смена

Влияние гидродинамических факторов на формирование химического состава подземных вод

Факторы	Перетоки				Региональные гидродинамические условия				Скорость фильтрации ( $v_f$ )			
	восходящие		нисходящие		направление движения подземных вод		длина пути фильтрации ( $s$ )					
Гидрогеологические условия	из зоны затрудненного в зону интенсивного водообмена	в пределах зоны затрудненного водообмена	в пределах зоны интенсивного водообмена	в пределах зоны затрудненного водообмена	зона интенсивного водообмена		зона затрудненного водообмена	зона интенсивного водообмена	зона затрудненного водообмена	зоны интенсивного и затрудненного водообмена		
Литолого-геохимические условия	однородные и неоднородные		однородные и неоднородные		одно родные		неоднородные	относительно однородные	однородные	однородные		
					мономинеральные	полиминеральные						
						малые $s$	большие $s$					
Изменения в химическом составе подземных вод	по $\Sigma_m$	увеличение от пресных до 3 г/л и более	различные увеличения в пределах минерализованных вод	уменьшение в пределах пресных вод	различные уменьшения в пределах минерализованных вод	увеличение		незакономерное увеличение	увеличение	увеличение с возрастанием $s$	увеличение на участках с меньшими $v_f$ по схеме $v_1 < v_2$ ; $s_1 = s_2$ ; $\Sigma_{m_1} > \Sigma_{m_2}$	
						до 0,5—0,7 г/л	до 0,5—0,7 г/л					до 0,7—1,0 г/л и более
	по компонентам	смена вод типов $HCO_3 \rightarrow Cl$ $HCO_3 \rightarrow SO_4$ $SO_4 \rightarrow Cl$	смена вод составов $ClNa \rightarrow ClNaCa(Mg)$ $ClNaCa \rightarrow ClCa(Mg)Na$	практически отсутствуют	смена вод составов $ClCa(Mg)Na \rightarrow ClNaCa(Mg)$ $ClNaCa(Mg) \rightarrow ClNa$	практически отсутствуют	смена вод типов $HCO_3 \rightarrow SO_4$ $HCO_3 \rightarrow Cl$	незакономерные	смена вод составов $ClHCO_3Na \rightarrow ClNa \rightarrow ClNaCa \rightarrow ClCaNa$ (терригенно-карбонатные породы); $ClSO_4Na \rightarrow ClNa \rightarrow ClNaCa \rightarrow ClCaNa$ (карбонатно-сульфатные породы)	возрастание отношений $\frac{SO_4}{HCO_3}$ ; $\frac{Cl}{HCO_3}$ ; $\frac{Cl}{SO_4}$	возрастание отношения $\frac{Ca(Mg)}{Na}$	возрастание концентрации компонентов, участвующих в формировании $\Sigma_m$
Физико-химические процессы	смешение				массо обмен	массообмен и кристаллизация		массообмен и концентрирование	массообмен	массообмен и концентрирование	массообмен	
Основные причины изменений в составе вод	поступление дополнительных объемов более минерализованных вод		разбавление		ограниченное число процессов	малое время протекания процессов поступления компонентов в воду	увеличенное время протекания процессов поступления компонентов в воду	резкая смена литолого-геохимических условий	возрастание времени протекания процессов за счет уменьшения $v_f$ по погружению водоносных комплексов	возрастание времени протекания процессов поступления компонентов в воду		
										при увеличении $s$	при меньших $v_f$	

гидрокарбонатного типа на сульфатный (состав аномальных вод  $\text{SO}_4\text{ClNa}$ ) или хлоридный (состав аномальных вод  $\text{ClSO}_4\text{Na}$  или  $\text{ClNa}$ ) типы. В случае, если породы, вмещающие фоновые подземные воды, терригенные с сульфидами или сульфатные, происходит смена сульфатного типа (фоновые воды имеют  $\text{SO}_4\text{HCO}_3$ , или  $\text{SO}_4\text{Ca}$ , или  $\text{SO}_4\text{Na}$  состав) на хлоридный тип (см. табл. 23).

Ко второй группе относятся перетоки, осуществляемые в пределах зоны затрудненного водообмена. Эти перетоки могут происходить с разными, иногда значительных (1—3 тыс. м и более) глубин и затрагивать несколько водоносных комплексов. Гидрогеохимические аномалии слабоконтрастные, так как в зоне затрудненного водообмена: а) все воды минерализованные хлоридного типа; б) вследствие малой подвижности перетекают незначительные объемы воды. Аномальные подземные воды отличаются от фоновых повышенной минерализацией и повышенной концентрацией кальция и магния.

Нисходящие перетоки развиты в пределах зоны интенсивного или в пределах зоны затрудненного водообмена. В первом случае перетоки осуществляются посредством фильтрации подземных вод из выше- в нижерасположенный водоносный комплекс. В результате возможно незначительное уменьшение минерализации в нижерасположенном водоносном комплексе. При этом воды обоих комплексов остаются пресными, преимущественно гидрокарбонатными. Однако если переток происходит через глинистые морские породы, тогда в результате вымывания из них ионно-солевого комплекса подстилающие подземные воды приобретают повышенную минерализацию. В пределах зоны затрудненного водообмена нисходящие перетоки являются результатом таких местных соотношений напоров, когда они в вышерасположенном водоносном комплексе больше, чем в нижерасположенном. Результатом этих перетоков является некоторое снижение величины минерализации более глубокозалегающих вод и снижение в них концентрации кальция и магния. Поэтому в водоносном комплексе, испытывающем нисходящий переток, возможен переход вод  $\text{ClNaCa}$  ( $\text{Mg}$ ) состава в воды  $\text{ClNa}$  состава.

Региональные гидродинамические условия представлены направлением движения подземных вод и длинами путей фильтрации. Влияние их на химический состав подземных вод следует рассматривать отдельно для зоны интенсивного водообмена и зоны затрудненного водообмена.

В пределах зоны интенсивного водообмена в направлении движения подземных вод за счет процессов массообмена увеличивается их минерализация. Ее характер и величина различны для однородных и неоднородных литолого-геохимических условий. В однородных литолого-геохимических условиях, характеризующихся мономинеральностью, минерализация подземных вод в направлении движения возрастает до 0,5—0,7 г/л. Компонентный состав вод при этом изменяется очень мало. При полиминеральном характере водовмещающих пород в случае малых длин путей

фильтрации увеличение минерализации вод также небольшое, что объясняется малым временем протекания процессов массообмена. В случае же значительных длин путей фильтрации создаются условия увеличенного времени протекания процессов массообмена, обуславливающих поступление компонентов в воду. Это вызывает значительное (до 1,0 г/л и более) возрастание минерализации подземных вод в направлении их движения. Одновременно изменяется компонентный состав вод; гидрокарбонатный тип меняется на сульфатный или хлоридный. Такая смена обусловлена удалением карбонатов кальция и магния при минерализации около 0,5—0,8 г/л из вод в ходе процесса кристаллизации.

В условиях литолого-геохимической неоднородности в направлении движения подземных вод происходит неравномерное увеличение их минерализации и разнообразное, соответствующее литолого-геохимической обстановке изменение компонентного состава.

Формируется неоднородная гидрогеохимическая обстановка, причиной которой является резкая смена литолого-геохимических условий в направлении фильтрационного потока.

В зоне затрудненного водообмена в пределах отдельно взятого водоносного комплекса, обладающего относительной литолого-геохимической однородностью, в направлении движения подземных вод увеличивается их минерализация и изменяется компонентный состав. Изменения компонентного состава вод в случае, когда водовмещающие породы терригенные и карбонатные, происходят от  $\text{CaHCO}_3\text{Na}$  к  $\text{CaNa}$  и далее к  $\text{CaNaCa}$  и  $\text{CaCaNa}$ ; в случае, когда водовмещающие породы карбонатно-сульфатные — от  $\text{CaSO}_4\text{Na}$  к  $\text{CaNa}$  и далее к  $\text{CaNaCa}$  и  $\text{CaCaNa}$ . В обоих случаях действуют физико-химические процессы массообмена, обуславливающие поступление компонентов в подземные воды и процессы концентрирования. Значительной минерализации подземных вод способствует увеличенное время протекания процессов, что является результатом уменьшения скоростей фильтрации по погружению водоносных комплексов.

Возрастание минерализации подземных вод под влиянием региональных гидродинамических факторов — результат увеличения концентрации компонентов в подземных водах в направлении фильтрационного потока. Фильтрация подземных вод осуществляется посредством конвективного переноса, при котором перемещение компонентов, содержащихся в воде, является механическим. Для увеличения концентрации компонентов в водах в направлении фильтрационного потока должны параллельно осуществляться процессы поступления компонентов в подземную воду. Перенос компонентов фильтрационным потоком происходит со скоростью этого потока, определяемого действительной скоростью фильтрации, представляющей собой отношение расхода фильтрационного потока к площади поперечного сечения порового пространства. Скорость фильтрации — это отношение действительной скорости к активной пористости породы, через ко-

торию осуществляется фильтрация. Конвективный перенос сопровождается конвективной дисперсией, которая подразделяется на микро- и макродисперсию. Макродисперсия растворенных и эмульгированных в воде веществ обусловлена микрон неоднородностью водоносного пласта (ориентацией и размерами пор и трещин в породах). Выделяют микродисперсию, развивающуюся в направлении средней скорости движения подземных вод, так называемую продольную, и поперечную микродисперсию — перпендикулярную движению подземных вод.

Продольная микродисперсия наиболее четко прослеживается в пласте, ограниченном практически непроницаемыми слоями, при поступлении в пласт компонентов в пределах всего входного сечения и переносе их плоскопараллельным потоком. На входе в сечение пласта каждый предельно минимальный объем воды имеет равные концентрации компонентов; струйки воды параллельно направлены и по величине равны скорости движения воды. При дальнейшем продвижении по извилистым поровым и трещинным каналам струйки воды приобретают различные скорости движения. Поэтому к расчетному моменту времени  $t_{\phi} = \frac{x\eta}{v}$  (где

$\eta$  — активная пористость,  $v$  — средняя скорость движения воды) не все элементарные струйки воды придут с начальной концентрацией. Образуется зона продольной микродисперсии.

Поперечная микродисперсия в одномерном фильтрационном потоке может быть прослежена, если компоненты поступают только через часть входного сечения. В результате процесса диффузии в поровых каналах и трещинах от среднего направления фильтрационного потока происходит диффузионное перемещение частиц воды и растворенных в ней веществ в направлении, поперечном фильтрационному потоку. Под влиянием этого процесса поперечные размеры миграции компонентов по сравнению с первоначальным сечением увеличиваются.

Фильтрационная микродисперсия характеризуется коэффициентами продольной и поперечной микродисперсии  $D_x$  и  $D_y$ . Коэффициент продольной микродисперсии  $D_x$  в однородной пористой среде изучен по многочисленным лабораторным экспериментам. Установлено, что  $D = \lambda_1 v$  или  $D = \lambda_1 v + \lambda_2 v^2$ , где  $v$  — средняя скорость фильтрационного потока, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — параметры, характеризующие геометрическую структуру порового пространства. В целом дисперсия обуславливает рассеяние концентрации компонентов вдоль и поперек направления фильтрационного потока. Она характеризуется особенностями, свойственными отдельным водоносным комплексам, определяемыми различием в проницаемости пород. Осадочная толща земной коры состоит из чередующихся слоев разной проницаемости, каждый из которых характеризуется самостоятельным конвективным потоком. В пределах водоносных комплексов миграция компонентов осложняется фильтрационной неоднородностью, свойственной практически каждому литологическому пласту.



Процессы поступления компонентов в подземную воду представлены выщелачиванием (углекислотным, сернокислотным, окислением, выщелачиванием растворами с повышенной ионной силой) и растворением. Наряду с этими процессами развиты процессы удаления компонентов из подземных вод: сорбция, ионный обмен, кристаллизация. Одним из основных среди перечисленных процессов удаления компонентов из вод является сорбция. Сорбция — это процесс поглощения из воды грубодисперсных, коллоидных и растворенных компонентов при соприкосновении подземных вод с поверхностью зерен породы водоносного комплекса, в котором происходит движение подземных вод. Для прогноза движения различных видов компонентов в подземных водах применяется уравнение

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha (C - \beta N),$$

где  $N$  — количество сорбционного вещества;  $C$  — концентрация вещества в воде;  $\alpha$  — коэффициент скорости сорбции;  $\beta$  — коэффициент распределения вещества в равновесных условиях ( $\beta = C_0/N_0$ ,  $C_0$  и  $N_0$  — предельные равновесные концентрации в растворе и сорбенте). Уравнение применяется также для описания обратимых процессов — десорбции и других процессов удаления вещества из сорбента. При необратимой сорбции, обусловленной неограниченно большой сорбционной емкостью водоносного пласта (когда  $\beta \ll 1$ ), уравнение принимает вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha C.$$

Процесс сорбции может приобрести равновесный характер, если у него значительная скорость. Из уравнения следует, что

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial N}{\partial t} = C - \beta N$$

и если  $\alpha \rightarrow \infty$ , то  $C = \beta N$  и, следовательно,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial C}{\partial t},$$

т. е. скорость сорбции прямо пропорциональна скорости изменения концентрации вещества в растворе. Применительно к фильтрации в содержащих растворимые соединения породах уравнение кинетики при дисперсной форме концентрации компонентов может быть записано

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\alpha p (C_n - C) \sqrt{N},$$

при пленочном засолении

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\alpha p (C_n - C),$$

где  $N$  — масса твердых солей, находящихся в породе в момент времени  $t$ ;  $C_n$  и  $C$  — концентрация насыщенного раствора и текущая;  $\alpha$  — константа скорости растворения.

Уравнение миграции компонентов в подземных водах представляет собой уравнение баланса массы компонентов в элементе водоносного пласта и имеет следующий вид:

$$\sum_{i=1}^2 D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - v_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = n \frac{\partial C}{\partial t} + n \cdot \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{w_1 - w_2}{m},$$

где  $C(t_1, x_1, x_2)$  — концентрация мигрирующего компонента в момент времени  $t_1$  в точке с координатами  $(x_1, x_2)$ ;  $v_i$  — скорость фильтрации в направлении оси  $x_i$  ( $i=1, 2$ );  $D_i$  — коэффициенты конвективной дисперсии в направлении оси  $x$ ;  $m$  — мощность пласта;  $n$  — активная пористость;  $w_1$  и  $w_2$  — величины, характеризующие отвод или поступление компонентов через кровлю в подошву пласта;  $N$  — концентрация убывающего из раствора (сорбирующегося) или поступающего в раствор компонента за счет внутренних физико-химических реакций на единицу массы воды.

При наличии в кровле и подошве пласта слабопроницаемых разделяющих слоев членом  $\frac{w_1 - w_2}{m}$  в уравнении пренебрегают.

В тех случаях, когда слои кровли и подошвы представлены хорошо проницаемыми породами, этим членом пренебрегать нельзя. В этом случае мы имеем

$$w_1 = \left[ -D_z \frac{\partial C}{\partial z} + E_1 C \right]_{z=z_1},$$

$$w_2 = \left[ -D_z \frac{\partial C}{\partial z} + E_2 C \right]_{z=z_2},$$

где  $E_1, E_2$  — скорости фильтрации воды в границах пласта в вертикальном сечении, т. е. на кровле и подошве;  $D_z$  — коэффициент конвективной дисперсии в направлении оси  $z$ . Входящий в уравнение член  $n \frac{\partial N}{\partial t}$ , которым описывается кинетика поглощения компонентов из раствора, может быть заменен вышеприведенными уравнениями. Объединяя последние три, получаем уравнение, являющееся исходным для решения задачи по миграции компонентов в водоносных пластах.

Фактор длины пути фильтрации подземных вод существенно не влияет на их состав в случае однородных литолого-геохимических условий. Этот фактор действует в зонах интенсивного и затрудненного водообмена. На участках с большими длинами пу-

тей фильтрации (при одинаковых скоростях фильтрации) увеличена минерализация подземных вод. Изменения в компонентном составе подземных вод зоны интенсивного водообмена заключаются в возрастании на участках с большими длинами путей фильтрации концентрации сульфата и хлора или возрастании отношений  $\frac{SO_4}{HCO_3}$ ,  $\frac{Cl}{HCO_3}$  и  $\frac{Cl}{SO_4}$ ; зоны затрудненного водообмена — в возрастании концентрации кальция и магния или отношения  $\frac{Ca(Mg)}{Na}$ .

Изменения в составе подземных вод на участках с большими длинами путей фильтрации являются результатом возрастания времени протекания процессов поступления в них компонентов.

Фактор скорости фильтрации действует в зонах интенсивного и затрудненного водообмена в однородных литолого-геохимических условиях, проявляется на участках с близкими длинами путей фильтрации. В этих условиях при меньших скоростях фильтрации подземные воды более длительное время взаимодействуют с породами, что вызывает поступление в подземные воды больших количеств компонентов из пород. В результате подземные воды с меньшими скоростями фильтрации всегда более минерализованы, чем воды с большими скоростями фильтрации. Это положение можно записать в виде  $v_{\phi 1} < v_{\phi 2}$  ( $v_{\phi}$  — скорость фильтрации);  $s_1 = s_2$  ( $s$  — длина пути фильтрации);  $\Sigma_{m1} > \Sigma_{m2}$  ( $\Sigma_m$  — суммарная минерализация подземных вод, г/л).

Все рассмотренные гидродинамические факторы по характеру вызываемых ими изменений в химическом составе подземных вод делятся на две группы. К первой относятся факторы региональных гидродинамических условий. Эти факторы: 1) определяют региональные гидрогеохимические закономерности, 2) влияют на состав вод в плане и разрезе каждого отдельного водоносного комплекса или серии гидравлически связанных водоносных комплексов; 3) площади влияния оконтуриваются границами распространения вод от областей питания до областей разгрузки. В зоне интенсивного водообмена площади влияния соответствуют водосборным бассейнам, реки которых, являясь дренами для подземных вод, представляют собой границы этих площадей. В зоне затрудненного водообмена площади влияния имеют значительную протяженность, распространяясь в границах артезианского бассейна; 4) изменения в химическом составе подземных вод, происходящие под влиянием региональных гидродинамических условий, являются по сравнению с фактором перетоков и фактором скорости фильтрации первичным. Изменения, вызываемые факторами перетоков и скорости фильтрации, проявляются на фоне изменений, вызываемых региональными гидродинамическими условиями.

### III.3. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

#### Классификация процессов

Процессы формирования химического состава подземных вод отличаются от процессов массопереноса изменением их состава. В большинстве случаев изменения связаны с поступлением компонентов в подземную воду и реже выводом компонентов из подземной воды. Физико-химические процессы формирования химического состава подземных вод разнообразны, но характеризуются конкретными параметрами. Основными признаками классифицирования процессов являются миграционные системы, гидрогеологические условия, изменения в химическом составе подземных вод, вызываемые определенным процессом. Процессы сложные, в связи с чем многие из них подразделяются на процессы более мелких порядков. По признаку миграционной системы физико-химические процессы формирования состава подземных вод делятся на три группы (табл. 24). В первую входят процессы, развитые в системе подземная вода — порода — газ; это процессы выщелачивания. В зависимости от газа, участвующего в процессе, и от литолого-геохимических свойств выщелачиваемых пород различают углекислотное выщелачивание, окисление, сернокислотное выщелачивание. Возрастание минерализации подземных вод при углекислотном выщелачивании происходит за счет различных катионов и карбонатных ионов, а при окислении и сернокислотном выщелачивании — за счет различных катионов и сульфат-иона. Процессы выщелачивания протекают в зоне интенсивного водообмена. Вторую группу составляют процессы, развитые в миграционной системе подземная вода — порода. Это процессы разнонаправленные (см. табл. 24). Процессы растворения и перехода в воду ионно-солевого комплекса способствуют повышению в воде концентрации хлора и различных катионов. Эти процессы свойственны зонам интенсивного водообмена. Здесь и в зонах затрудненного водообмена развиты также сорбционные и биогеохимические процессы; только в зоне затрудненного водообмена — процесс метасоматического замещения. Разнообразие процессов, помимо гидрогеологических условий, определяется литолого-геохимическими особенностями водовмещающих пород. К третьей группе относятся процессы, развитые непосредственно в подземной воде. Это процессы, приводящие к уменьшению концентрации в воде отдельных компонентов (кристаллизация) или к увеличению минерализации (смещение, концентрирование). Такие процессы осуществляются при любых гидрогеологических условиях — в зонах интенсивного и затрудненного водообмена. Постоянным выражением процессов кристаллизации в зоне интенсивного водообмена является удаление из подземных вод в твердую фазу карбоната кальция, карбоната магния и магния, сульфата кальция; в зоне затрудненного водообмена — чаще всего

хлорида натрия. Особенностью подземных вод смешения является разнообразие состава, определяемого смешивающимися водами. В процессе концентрирования, как правило, в подземных водах повышается содержание хлора, натрия, а в сильноминерализованных водах — также кальция и магния. В процессе рассеяния уменьшается концентрация отдельных компонентов в водах. Особое место в классификации занимают биогеохимические процессы, характеризующиеся приуроченностью к различным миграционным системам и приводящие к изменению органического и минерального состава подземных вод: 1) возрастанию концентрации органических веществ за счет поступления их из пород, нефтей; 2) преобразованию сложных органических веществ в более простые во время нитрификации, денитрификации и др.; 3) возрастанию концентраций минеральных компонентов — сульфат-иона при сульфатизации, Cl, Br и других при растворении и выщелачивании органики пород и нефтей и др.; 4) уменьшению концентрации минеральных компонентов — сульфат-иона при сульфатредукции и др.

В большинстве физико-химических процессов принимают участие породы. Об этом свидетельствуют в первую очередь миграционные системы; в состав большинства миграционных систем входят породы. Процессы, протекающие в миграционной системе «подземная вода», также связаны с породами. Например, кристаллизация наступает при насыщении подземных вод по тем или иным компонентам, поступающим в подземную воду в большинстве случаев из пород; в смешении участвуют воды, компонентный состав которых сформировался при участии пород, и т. д. Определенные литолого-геохимические типы пород характеризуются конкретными физико-химическими процессами. По характеру проявления процессов породы делятся на две крупные группы (табл. 25): кристаллические и осадочные. Кристаллические породы по характеру процессов и составу компонентов, формирующихся в водах с участием пород, подразделяются на бессульфидные и сульфидные. Взаимодействие подземных вод с бессульфидными кристаллическими породами протекает посредством углекислотного выщелачивания и гидролиза, обуславливающих формирование в водах  $\text{SiO}_2$ ; взаимодействие с сульфидными породами — путем углекислотного выщелачивания и окисления сульфидов, способствующих формированию в водах сульфат-иона. Катионный состав в обоих случаях формируется полностью за счет пород: кислых — натриевый; среднего состава — кальциевый; основных и ультраосновных — магниевый.

Осадочные породы подразделяются на подгруппы (терригенные, карбонатные, сульфатные, галогенные), а каждая из подгрупп по литологическим и генетическим признакам делится более подробно (см. табл. 25). В пределах терригенных пород выделяются континентальные песчано-глинистые, морские песчаные и морские глинистые породы. Первые характеризуются процессами углекислотного выщелачивания, окисления сульфидов, гидролиза;

## Классификация физико-химических процессов формирования химического состава подземных вод в естественных условиях

Минеральные ресурсы	Процессы разных родов вод	Направление в составе вод		Содержание в водном комплексе	Содержание в водном комплексе
		обобщенное	раздельное		
Подземные воды	насыщенные	проникновение	обобщенное	раздельное	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$
			проникновение	раздельное	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$
		обналичивание		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
Поверхностные воды	насыщенные	обобщенное		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
		разделение с помощью различных методов		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
Поверхностные воды	насыщенные	обобщенное		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
		разделение с помощью различных методов		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
Поверхностные воды	насыщенные	обобщенное		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
		разделение с помощью различных методов		?	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
					$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$

Палеозойная эра:	метасоматическое замещение		возрастает	$\text{Ca}^{2+}$	зона затрудненного водообмена
	переход неомного- левого комплекса		»	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$	зона интенсивного и затрудненного водо- обмена
	биогеохимические	растворение и выде- ляющиеся органические вещества, порода, нефть	»	органические вещества $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{B}$ , $\text{I}$	то же
	кристаллизация		»	при кристаллизации $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ — в воде главные компоненты $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$ при кристаллизации $\text{CaSO}_4$ — в воде ком- поненты $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$	зона интенсивного водообмена
	осаждение		разное	разное	зона интенсивного и затрудненного водо- обмена
	концентрирование		возрастает	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$	»
	растворение		уменьшается	разнообразным	»
	биогеохимические	окисляющая и денитрифицирующая	возрастает	изменяются азотные соединения	»
		сульфатредуцирующая	»	уменьшается $\text{SO}_4^{2-}$	
		сульфидогенная	»	увеличивается $\text{SO}_4^{2-}$	

Систематика пород по характеру физико-химических процессов в системе подземная вода—порода  
и по характеру компонентов, поступающих в подземную воду

Породы			Процессы в системе подземная вода—порода	Компоненты, формирующиеся с участием пород	
Кристаллические	бессульфидные	кислые	углекислотное выщелачивание; гидролиз	$\text{SiO}_2, \text{Na}$	
		средние		$\text{SiO}_2, \text{Ca}$	
		основные и ультраосновные		$\text{SiO}_2, \text{Mg}$	
	сульфидные	кислые	углекислотное выщелачивание; окисление сульфидов	$\text{SO}_4, \text{Na}$	
		средние		$\text{SO}_4, \text{Ca}$	
		основные и ультраосновные		$\text{SO}_4, \text{Mg}$	
Осадочные	континентальные песчано-глинистые	с сульфидом	углекислотное выщелачивание; окисление сульфидов	$\text{SO}_4, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}$	
		без сульфидов	углекислотное выщелачивание; гидролиз	$\text{SiO}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}$	
	морские песчаные	с сульфидом полевых шпатов	кальциевые	углекислотное выщелачивание; окисление сульфидов	$\text{SO}_4, \text{Ca}$
			натриевые		$\text{SO}_4, \text{Na}$



гидраты		без сульфидов подверженных	кислотные	углекислотное выщелачивание	Ca
					Na
гидраты	варские глинистые			углекислотное выщелачивание, хлоридный обмен	Na
					Cl, Na
карбонаты	карбонатные			углекислотное выщелачивание	$\text{HCO}_3, \text{Ca}$
					$\text{HCO}_3, \text{Mg}, \text{Ca}$
сульфаты				растворение	$\text{SO}_4, \text{Ca}$
					Cl, Na
хлориды	хлоридные			растворение	Cl, Na, K
					Cl, Na, Mg

их главные компоненты, формирующиеся с участием пород  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ , и разных катионов; вторые — углекислотного выщелачивания и окисления сульфидов, главные компоненты  $\text{SO}_4$ , Ca, Na; третьи — перехода в воду ионно-солевого комплекса; за счет этого процесса в воде формируются Cl, Na. В системе подземная вода — карбонатная порода протекает процесс углекислотного выщелачивания с выходом в воду из породы  $\text{CO}_2$ , Mg, Ca. Сульфатные и галогенные породы подвергаются растворению; первые дают в воду  $\text{SO}_4$  и Ca; вторые, в зависимости от состава — Cl, Na или Cl, Na, K, или Cl, Na, Mg (см. табл. 25).

### Процессы в системе «подземная вода—порода—газ»

В этой системе главный процесс выщелачивания — перевод в раствор одного или нескольких компонентов породы, часто при участии газов. Выщелачиванию подвергаются сложные гетерогенные полиминеральные породы. При этом не происходит полного разрушения кристаллической решетки породы, а в подземную воду переходит часть ее компонентов. Это необратимый процесс, в котором участвуют газы.

Углекислотное выщелачивание — перевод в подземную воду компонентов из породы при участии углекислого газа. В зависимости от литологии породы углекислотное выщелачивание можно считать условно собственно углекислотным и гидролитическим углекислотным. Процесс выщелачивания — концентрационный; протекает до выравнивания концентраций компонентов в подземной воде и породе. Выравнивание концентраций в воде и породе фиксируется по содержанию компонента в воде и на границе раздела жидкой и твердой фаз. Условия равных концентраций — это условия насыщения по данному компоненту подземного раствора. Величина содержания компонентов в растворе в условиях насыщения его является растворимостью данного компонента. Условия насыщения подземной воды по конкретному компоненту близки к равновесным условиям по этому компоненту. Условия насыщения подземных вод, формирующихся посредством разнообразных процессов выщелачивания, фиксируются по выпадению из вод карбонатов кальция и магния и сульфата кальция. В зоне интенсивного водообмена воды, насыщенные по карбонату кальция и магния, имеют минерализацию в пределах 0,5—0,8 г/л и приурочены к периферийным областям фильтрационного потока в пределах склоновых частей водоразделов; минерализация вод, насыщенных по сульфату кальция, около 2,0 г/л, они также приурочены к периферийным областям транзита в пределах склонов водоразделов и к областям дренирования в долинах рек и в озерных котловинах. Собственно углекислотному выщелачиванию подвергаются карбонатные породы; гидролитическому — алюмосиликатные терригенные породы. Углекислый газ имеет различное происхождение: в зоне затрудненного водообмена — термометаморфическое, магматогенное. Вследствие широкого распростра-

нения углекислого газа в земной коре, что обусловливается его разнообразным генезисом и высокими миграционными свойствами, распространение процесса углекислотного выщелачивания лимитируется литологией пород, растворимостью слагающих их минералов и температурой. Приуроченность углекислотного выщелачивания к карбонатным и терригенным породам определяет не повсеместное, а выборочное распространение этого процесса в земной коре. Дальнейшее ограничение этого процесса связано со слабой растворимостью минеральных соединений пород, т. е. в результате углекислотного выщелачивания, формируются преимущественно пресные, с минерализацией до 1,0 г/л, воды, распространенные в зоне интенсивного водообмена.

Собственно углекислотное выщелачивание протекает по схеме  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$  в случае известняка и по схеме  $\text{CaMgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaMg}(\text{HCO}_3)_2$  в случае доломита. Углекислый газ повышает растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaMgCO}_3$ . Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в нормальных условиях при отсутствии углекислого газа составляет 13 мг/л; при значительных концентрациях углекислого газа растворимость  $\text{CaCO}_3$  может возрастать до 1,0 г/л и более (табл. 26).

Таблица 26  
Растворимость  $\text{CaCO}_3$  при различных концентрациях  $\text{CO}_2$

Содержание $\text{CO}_2$ в воздухе, %	рН	Растворимость $\text{CaCO}_3$	
		по Шлезингу	по Вигнеру
0,0	10,23	0,0131	0,0131
0,03	8,48	0,0634	0,0627
0,3	7,81	0,1334	0,1380
1,0	7,47	0,2029	0,2106
10,0	6,80	0,4700	0,4889
100,0	6,13	1,0986	1,0577

В зоне интенсивного водообмена повышенные концентрации  $\text{CO}_2$  в подземных водах могут возникать в платформенных областях на участках интенсивного его формирования биогенным путем (в условиях богатой органикой почв) или же в горно-складчатых областях в пределах зон тектонических нарушений, где  $\text{CO}_2$  магматогенного происхождения.

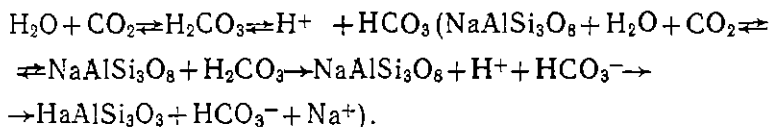
При углекислотном выщелачивании кальциевого силиката  $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  формируется слабо растворимый  $\text{CaCO}_3$ , который в дальнейшем под воздействием продолжающегося углекислотного выщелачивания переходит в более растворимый  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . В районах развития процессов углекислотного выщелачивания происходит также гидролиз — взаимодействие  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  воды с компонентами силикатных и алюмосиликатных пород. Процесс гидролиза сопровождается образованием слабодиссоциирующих соединений и изменением рН подземной воды. Гидролизу подвергаются анионы, а также катионы. Гидро-

лиз анионов протекает по схеме:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ . По такой же схеме идет гидролиз в растворах слабых кислот  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и др.

Гидролиз катионов протекает по схеме:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}^+ + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$ . При гидролизе анионов величина рН воды повышается, а при гидролизе катионов понижается.

Характерной особенностью процесса гидролиза является образование на поверхности породы пленки из труднорастворяющихся соединений, которая ограничивает растворение породы и обуславливает исключительно слабое протекание гидролитического разложения породы. Этот процесс сам по себе не имеет сколько-нибудь существенного значения для формирования химического состава подземных вод, однако он имеет продолжение в виде гидролитического углекислотного процесса. Последний заключается в связывании иона  $\text{OH}^-$  углекислым газом в гидрокарбонат-ион ( $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ), соединения которого обладают большей растворимостью. Таким образом, в целом в результате углекислотного выщелачивания формируются гидрокарбонатные кальциевые или кальциево-магниевого подземные воды незначительной минерализации. Гидрокарбонат-ион формируется за счет пород и углекислого газа; катионы — полностью за счет пород.

Гидролитическое углекислотное выщелачивание протекает по схеме:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^-$ . При этом ион водорода обменивается на ион натрия породы. Ионы водорода образуются в небольшом количестве при диссоциации воды:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Она возрастает в присутствии углекислого газа



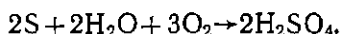
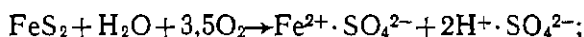
Концентрация водорода увеличивается, что обеспечивает значительную интенсивность гидролитического углекислотного выщелачивания. В ходе данного процесса источником гидрокарбоната в подземной воде является углекислый газ и гидроксил-ион воды; источником катионов — порода. В зависимости от минералогического состава породы в воде формируется натрий (натриевые алюмосиликаты) или кальций (кальциевые алюмосиликаты). Минерализация гидрокарбонатных кальциевых вод обычно около 0,5 г/л или несколько больше; гидрокарбонатных натриевых может быть больше, что определяется значительной растворимостью карбоната натрия.

Обмен водорода на катионы алюмосиликатной породы при углекислотном выщелачивании отличается от сорбционного обмена, так как в этом случае обменивающийся катион присутствует в кристаллической решетке минерала; в случае же сорбционного

обмена обменивающиеся компоненты присутствуют в поглощенном комплексе на рыхлой поверхности породы.

Гидролитическое углекислотное выщелачивание развито преимущественно в зоне интенсивного водообмена. Углекислый газ главным образом биогенного происхождения, при распространении процесса в платформенных областях, и магматогенного — при распространении процесса в горно-складчатых областях.

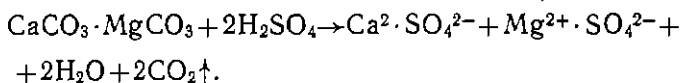
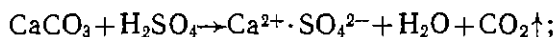
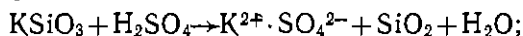
Окисление — это реакция соединения какого-либо компонента с кислородом. Окислению подвергаются породы, обогащенные в той или иной степени сульфидами металлов (пиритом  $\text{FeS}_2$ , галенитом  $\text{PbS}$ , сфалеритом  $\text{ZnS}$ , халькопиритом  $\text{CuFeS}_2$  и др.) или серой и представленные песчано-глинистыми разностями терригенных осадочных пород и изверженными породами. В результате воздействия подземной воды на породы, обогащенные сульфидными минералами, происходит окисление сульфидов в сульфаты. Окисление мономинеральных сульфидов протекает по схеме:  $\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ . В этом случае в воде формируются незначительные концентрации сульфат-иона и ряд микрокомпонентов; понижается рН. Окисление полиминеральных сульфидов и серы сопровождается образованием свободной серной кислоты



При окислении полиминеральных сульфидов в воде формируются значительные концентрации сульфат-иона и сильно понижается рН. Минерализация подземных вод может превышать 1,0 г/л. Так, минерализация рудничных вод достигает десятка граммов в 1 л при содержании сульфат-иона до 2—3 г/л и более. Таким образом, при окислении формируются подземные воды с существенным содержанием сульфат-иона и повышенными концентрациями железа, никеля, меди и других микроэлементов. Макрокомпонентный состав вод окисления может быть: кальциевым и магниевым, когда этот процесс сопровождается серно-кислотным выщелачиванием известняков, доломитов, карбонатного цемента, кальциевых алюмосиликатных осадочных пород; магниевым — при окислении богатых магнием изверженных пород (габбро, дунитов, перидотитов); натриевым — при окислении щелочных изверженных пород (сиенитов), а также сернокислотном выщелачивании натриевых алюмосиликатов. Процесс окисления может иметь химическую природу, а также биохимическую. Некоторые реакции окисления могут идти как химическим, так и биохимическим путем; другие — только биохимическим. Так, по Н. Н. Ляшковой, химически и биохимически может протекать окисление пирита  $\text{FeS}_2$ . Образующиеся при этом  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействуют биохимически под действием бактерий. До недавнего времени биохимическому окислению сульфидов уделялось мало внимания. К настоящему времени изучена роль тионовых бактерий в бактериологическом окислении сульфидов. Бактерии оказывают

прямое действие на сульфидные минералы, а также косвенное, вызывая формирование окислителей сульфидов. Таким окислителем с мощным действием является, например,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ . Процесс окисления распространен в зоне интенсивного обмена до уровня кислородной поверхности.

Сернокислотное выщелачивание развивается при воздействии на породу раствора со значительным содержанием серной кислоты. Сернокислотному выщелачиванию подвергаются изверженные и осадочные силикатные и карбонатные породы:



Серная кислота в водах образуется при окислении (химическом и биогенном) сульфидных минералов. В результате сернокислотного выщелачивания, так же как и в результате окисления сульфидов, формируются сульфатные воды. Но в отличие от окисления сульфидов в результате сернокислотного выщелачивания процент содержания сульфат-иона в воде более высокий; воды пресные и слабоминерализованные. Процесс сернокислотного выщелачивания преимущественно развит в зоне интенсивного водообмена.

### Процессы в системе «подземная вода—порода»

В системе «подземная вода—порода» в естественных условиях широко развиты процессы растворения, сорбционные, процессы метасоматического замещения, перехода в воду ионно-солевого комплекса, биогеохимические.

Растворение в системе «подземная вода—порода» — физико-химические процессы взаимодействия подземных вод с породами, характеризующиеся: 1) мономинеральными породами, представленными галогенными (галит, сильвин и др.) и сульфатными породами; 2) полным разрушением кристаллической решетки мономинеральных пород; 3) переходом в подземную воду всех компонентов породы; 4) обратимостью; 5) неучастием газов. Полярная молекула воды вследствие силовых полей обладает способностью притягивать ионы, молекулы твердых веществ, что приводит к их разрушению. Энергия, с которой действует вода на породу, — это энергия гидратации; при растворении для разрушения кристаллической решетки породы должно быть достаточно энергии гидратации.

По В. П. Звереву и В. А. Ильину и другим, процесс растворения с точки зрения химической кинетики следует рассматривать как реакцию, происходящую на границе раздела двух фаз. Как всякая гетерогенная реакция, реакция растворения состоит из трех ступеней: 1) поступления растворителя к поверхности твер-

дого вещества, т. е. породе; 2) реакции взаимодействия воды с твердым веществом — породой; 3) отвода растворенных в воде компонентов от границ раздела твердой и жидкой фаз. Скорость процесса растворения складывается из суммы скоростей всех трех ступеней. Однако если скорость какой-нибудь ступени несоизмеримо мала по сравнению со скоростью двух других, то скорость растворения определяется только скоростью этого, наиболее медленно идущего процесса. Если наиболее медленной стадией растворения являются межфазовые процессы, то реакция идет по химической кинетике; если отвод прореагировавших компонентов осуществляется благодаря процессам диффузии, то реакция идет по диффузионной кинетике. Из работ Д. А. Франк-Каменецкого, А. Б. Здановского и других ученых получила распространение диффузионно-кинетическая теория гетерогенных процессов, развивающихся из двух теорий: диффузионной и теории, учитывающей превращения на границе твердой и жидкой фаз. Диффузионно-кинетическая теория растворения признает равное право за обоими, т. е. процесс растворения определяется одновременно и диффузионными и межфазовыми процессами.

Растворение контролируется растворимостью. В дистиллированной воде при температуре 18°С растворимость (г/л) наиболее распространенных веществ:  $\text{CaCO}_3$  — 0,013;  $\text{CaSO}_4$  — 2,01;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 133,9;  $\text{N}_2\text{SO}_4$  — 168,3;  $\text{NaCl}$  — 328,6;  $\text{MgSO}_4$  — 354,3;  $\text{MgCl}_2$  — 558,1;  $\text{CaCl}_2$  — 731,9.

Из природных факторов, влияющих на растворимость, наиболее существенны термодинамические факторы. На растворимость галогенных пород термодинамические факторы оказывают положительное влияние: с повышением температуры и давления растворимость их возрастает. Изменение растворимости сульфатных пород более сложное; она возрастает до температуры 40°С, а при дальнейшем увеличении температуры понижается.

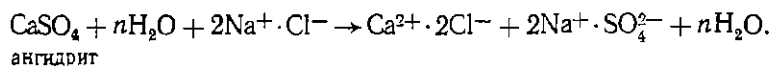
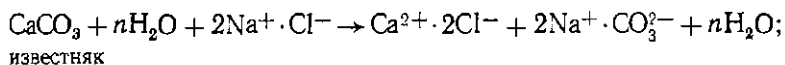
Растворение возможно в любых гидрогеологических условиях. Тем не менее оно характеризуется не повсеместным распространением, так как лимитировано галогенными и сульфатными породами.

### Растворение растворами с повышенной ионной силой

Этот процесс условно относится к растворению. В действительности же это сложный процесс, который протекает между подземными водами и слаборастворимыми природными соединениями в условиях повышенной их растворимости. Увеличение растворимости слаборастворимых природных соединений обуславливается повышенной минерализацией подземных вод, т. е. подземных вод, обладающих повышенной ионной силой. Растворы с повышенной ионной силой, содержащие компоненты, разнородные с компонентами слаборастворимых природных соединений, оказывают на них каталитическое действие и обуславливают их переход в раствор. Так, при концентрации в воде 21 г/л хлористо-

го натрия растворимость карбоната кальция возрастает в два раза; при концентрации в воде 183 г/л сульфата магния концентрация  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  составляет 480 мг/л. Растворимость сульфата кальция в хлоридном натриевом растворе с минерализацией около 100 г/л возрастает в четыре — пять раз; в сульфатном магниевом растворе при минерализации 222,6 г/л растворимость сульфата кальция 2,6 г/л. Слаборастворимые природные соединения представлены карбонатными и сульфатными породами.

Подземные воды с повышенной ионной силой представлены минерализованными водами преимущественно хлоридного натриевого состава, широко распространенными в земной коре. Взаимодействие этих вод с карбонатными и сульфатными породами протекает по схеме



В результате взаимодействия минерализованных хлоридных натриевых подземных вод с карбонатными породами формируются высокие содержания в них карбоната хлора, натрия, кальция, с сульфатными породами — сульфата, хлора, натрия и кальция. Наиболее распространен рассматриваемый процесс в пластовых водоносных комплексах погруженных и глубоких частей артезианских бассейнов в платформенных областях межгорных впадин, характеризующихся широким развитием минерализованных подземных вод с высоким содержанием хлорида натрия. Локально этот процесс развит в зоне интенсивного водообмена в платформенных областях на участках распространения галогенных пород. Такими участками являются, например, соляные купола и другие выходы галогенных пород или засоленных сульфатных пород на дневную поверхность. Формирующиеся в их пределах минерализованные подземные воды воздействуют как растворы с повышенной ионной силой на карбонатные и сульфатные породы, если они распространены в направлении потока минерализованных вод.

Процесс растворения растворами с повышенной ионной силой протекает также в прибрежных морских районах в пределах грунтовых вод на участках поступления в них морских вод — минерализованных со значительными концентрациями хлора и натрия.

Сорбционные процессы представлены в системе подземная вода—порода главным образом адсорбцией и ионным обменом. Эти процессы вызывают значительные изменения в составе подземных вод.

Адсорбция — химическое и физическое поглощение из подземной воды компонентов поверхностным слоем породы. Порода, на поверхности которой происходит этот процесс, — адсор-



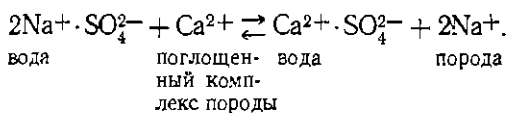
бент, а поглощаемые компоненты — адсорбат. В зависимости от характера взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента развивается физическая или химическая адсорбция. Первая обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия; при хемосорбции компоненты адсорбента и адсорбата образуют химическое соединение. При адсорбции происходит компенсация компонентом-адсорбатом свободных связей заряда адсорбента. Адсорбция осуществляется подвижным внешним диффузионным компенсирующим слоем породы, обладающим значительными поглощающими свойствами.

В адсорбционном процессе участвуют преимущественно катионы, что определяется отрицательным зарядом поверхностного слоя породы. В некоторых случаях, когда адсорбент имеет положительный заряд (например, глины в системе глинистая порода — хлоридная натриевая сильноминерализованная вода), осуществляется адсорбция компонентов-анионов. Возможна также адсорбция анионов некоторыми слюдами, полевыми шпатами и др. В целом адсорбция анионов практически пока не изучена. Адсорбируют компоненты-катионы многие глинистые минералы, неорганические коллоиды (гидроокиси железа, алюминия и др.), органические коллоиды.

Интенсивность адсорбции зависит от свойств адсорбента, свойств адсорбата и ряда природных факторов. К свойствам адсорбата относятся заряд и радиус компонента: чем больше заряд, тем интенсивнее компонент адсорбируется. Из однозарядных компонентов наибольшей способностью к адсорбции характеризуются компоненты, обладающие большим радиусом. Эти факторы определяют энергию поглощения или адсорбции. Энергия поглощения компонентов постоянна в различных природных условиях. По К. К. Гедройцу, компоненты-катионы составляют следующий ряд по уменьшению энергии адсорбции:  $H^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Из природных факторов, оказывающих значительное влияние на интенсивность адсорбционного процесса в системе подземная вода — порода, обращают на себя внимание удельная поверхность породы; концентрация компонентов-адсорбатов в подземной воде. Чем больше удельная поверхность породы (поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента), тем интенсивнее протекает процесс адсорбции. Породы с большей удельной поверхностью: глины (удельная поверхность глин может достигать тысячи квадратных метров на грамм), доломиты и доломитизированные известняки. Зависимость адсорбции от концентрации компонентов-адсорбатов прямая: чем больше концентрация компонента в воде, тем вероятнее его адсорбция породой. В результате адсорбции изменяется состав подземных вод: происходит обеднение их катионами. При этом, как правило, суммарная минерализация подземных вод за счет поступления в них компонентов при происходящих параллельно с адсорбцией процессах растворения, выщелачивания и других, увеличивается.

Адсорбция развита в любых гидрогеологических условиях при наличии пород-адсорбентов. В естественных условиях этот процесс развит нешироко; но он часто имеет место при загрязнении подземных вод; следовательно, наиболее распространен в грунтовых водах.

Ионный обмен — разновидность сорбционных процессов. Этот процесс возникает, если на поверхностном слое породы имеется комплекс поглощенных ионов, способных обмениваться на ионы подземной воды. Он обуславливается разницей в химических потенциалах ионов в системе подземная вода—порода. Для ионного обмена характерны следующие положения: 1) в большинстве случаев он представлен катионным обменом из-за преобладания в поглощенном комплексе пород катионов, сорбированных на отрицательно заряженных коллоидных (типа  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) частицах породы; 2) это самопроизвольный процесс, протекающий до установления равновесия; 3) процесс концентрационный, протекающий до выравнивания концентраций; 4) процесс обратимый, подчиняющийся закону действующих масс; 5) характеризуется значительными скоростями; равновесие катионно-обменных реакций устанавливается часто в течение нескольких минут; 6) катионы обмениваются в равных эквивалентных количествах. В природных условиях породы, способные к катионному обмену, представлены глинами и глинистыми разностями. Пример катионно-обменных реакций:



В результате ионного обмена подземные воды теряют те или иные катионы и приобретают другие, т. е. происходит качественное изменение в составе воды при сохранении минерализации. Количественно ионный обмен выражается через емкость обмена — концентрацию в породе способных к обмену катионов (мг-экв на 1 г породы). Емкость обмена для того или иного катиона в различных условиях неодинакова и зависит от ряда факторов. Одни из факторов определяются свойствами обменных катионов. Это прежде всего энергия обмена; это значит, что при прочих равных условиях у различных ионов способность к обмену разная. Она определяется зарядом и атомной массой катионов. Чем больше заряд, тем сильнее катион удерживается породой или же обладает большей способностью к обмену. Среди однозарядных катионов энергия обмена больше у катионов с большей атомной массой. Ряд из катионов по убыванию энергии обмена тот же, что и приведенный выше по убыванию способности катионов к адсорбции.

Другие факторы представлены природными условиями: дисперсностью и минералогическим составом пород, составом и минерализацией подземных вод. Чем выше дисперсность пород, тем

больше емкость обмена. Наибольшей обменной способностью обладают минералы группы монтмориллонита; меньшей — иллита; минимальной — каолинита.

С увеличением концентрации катионов в воде возрастает возможность его обмена. Концентрация участвующих в обмене катионов определяется адсорбционной способностью породы и содержанием катионов в воде. Ионы водорода подземной воды вследствие наибольшей энергии обмена препятствуют обмену катионов. Чем больше в воде ионов водорода, тем слабее участвуют в обменном процессе все другие катионы. В связи с этим по величине рН определяется ход катионно-обменных реакций: чем больше величина рН воды (меньше концентрация ионов водорода), тем больше возможность обмена другими катионами.

Конкретный состав поглощенных породой катионов зависит от генезиса породы: в породах морского генезиса натрий преобладает над кальцием и магнием; континентального — кальций и магний над натрием. В продуктах выветривания изверженных пород состав обменных катионов зависит от состава выветрелых пород; преобладать будут катионы главных минералов.

Протекание процессов ионного обмена возможно в любых гидрогеологических условиях. В зоне интенсивного водообмена ионному обмену способствуют значительные масштабы механического выветривания пород и образования коллоидных осадков; в зоне затрудненного водообмена — слабая подвижность подземных вод.

**Метасоматическое замещение** — процесс замещения натрия в подземной воде на кальций кристаллической решетки алюмосиликатов. А. В. Копелиович (1965) замену натрия воды на кальций породы объясняет с энергетических позиций. Такая замена, по его мнению, энергетически выгодна, поскольку радиус иона кальция (1,04Å) больше радиуса иона натрия (0,94Å). Первый с большим радиусом может свободно помещаться в более рыхлой, относительно породы, структуре воды, чем в плотной кристаллической решетке породы. Породе в кристаллической решетке более удобно содержать натрий. Теоретическое обоснование протекания физико-химических процессов с энергетических позиций было дано А. Е. Ферсманом. Было установлено, что радиус у кальция больше, чем у магния; это обуславливает большую возможность вхождения в кристаллическую решетку минералов магния, чем кальция. Если имеет место соотношение кальциевых минералов с магниевой водой, то энергетически выгоден процесс замещения магнием воды кальция кристаллической решетки минерала.

Результатом процесса метасоматического замещения является формирование хлоридных вод с повышенными и высокими концентрациями кальция. Эти воды формируются в глубоких частях артезианских бассейнов, где другие пути (углекислотное выщелачивание) нетипичны.

Переход в воду ионно-солевого комплекса — процесс, который характерен для подземной воды, взаимодействующей с терригенными породами морского генезиса. Ионно-со-

левым комплексом особенно обогащены глинистые породы морского генезиса, а также глинистые красноцветные породы. Ионно-солевой комплекс представлен хлором и эквивалентным хлору натрием. В результате перехода в воду ионно-солевого комплекса в воде повышается содержание этих компонентов. Поскольку рассматриваемый процесс, как правило, протекает одновременно с другими, то формируются подземные воды сложного анионного состава, характеризующиеся повышенным содержанием хлора. В зоне интенсивного водообмена такие воды имеют гидрокарбонатно-хлоридный и хлоридно-гидрокарбонатный состав. Они широко распространены на участках развития пород, обогащенных ионно-солевым комплексом. Процесс перехода в воду ионно-солевого комплекса из пород может развиваться и в глубоких водоносных комплексах артезианских бассейнов.

### Процессы в системе «подземная вода»

Кристаллизация — выделение в твердую фазу компонентов из подземных вод. Этот процесс протекает при достижении соединением состояния насыщения в результате накопления компонентов в подземных водах, происходящего при: 1) поступлении их в воду в ходе процессов массообмена; 2) процессах концентрирования и смешения. Кристаллизации подвержены соединения различной растворимости. В зоне интенсивного водообмена из подземных вод в твердую фазу выделяются чаще всего карбонат кальция, магния и сульфат кальция. Из подземных вод глубоких частей земной коры часто кристаллизуется хлорид натрия. Кристаллизация карбонатов кальция, магния происходит в подземной воде с минерализацией 0,5 г/л и больше; сульфатов кальция — с минерализацией около 2,0 г/л; хлорида натрия — с минерализацией 320,0 г/л. Накопление карбонатов кальция, магния в подземных водах до состояния насыщения происходит в результате процессов углекислотного выщелачивания терригенных (песчано-глинистых), карбонатных и изверженных пород; сульфата кальция — растворения гипса, ангидрита; хлорида натрия — растворения галита. Кристаллизация включает три этапа. На первом этапе происходит образование в воде незаряженных молекул ( $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4$ ;  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$ ) и насыщение ими подземного водного раствора. Второй этап — переход молекул в результате их теплового движения в водном растворе и столкновений, в кристаллическую форму в виде отдельных кристаллических зародышей. Третий этап — перенасыщение раствора и выпадение соединений из подземных вод.

На процесс кристаллизации оказывают влияние внутренние (химические свойства соединений) и внешние (природные) факторы. К внутренним относятся растворимость, способность к комплексообразованию, энергия гидратации. Растворимость, как было показано выше, определяет набор соединений, кристалли-

зующихся и выводящихся в твердую фазу из подземных вод, характеризующихся коикретной минерализацией и компонентным составом. Растворимость соединений изменяется в зависимости от их миграционных форм. У многих слаборастворимых соединений значительно повышается растворимость за счет комплексов, которые они образуют с органическими веществами. Соединения с высокой энергией гидратации могут присутствовать в водах в пересыщенном состоянии.

К природным факторам, оказывающим значительное влияние на процесс кристаллизации, относятся термодинамические. Изменения пластовых давления и температуры влияют на растворимость многих соединений, что обуславливает различие в величинах содержания соединений, соответствующих состоянию насыщения. На кристаллизацию влияет промораживание. Промораживание способствует выводу слаборастворимых соединений в твердую фазу. Промораживание развито в районах развития мерзлоты; наиболее широко распространено в пределах зоны сезонного промерзания и оттаивания. В результате пресные подземные воды этой зоны обогащены хорошо растворимыми соединениями, например хлоридами. Процесс кристаллизации приводит к уменьшению концентрации в воде компонентов, участвующих в этом процессе, что часто вызывает изменения в геохимическом типе воды. Этот процесс приводит также к изменению фильтрационных и прочностных свойств пород; фильтрационные свойства пород уменьшаются, а прочностные увеличиваются. Поэтому при решении гидрогеологических и инженерных задач необходима количественная оценка состояния степени насыщения подземных вод по тем или иным соединениям.

Степень насыщения подземных вод устанавливается сравнением произведений активных концентраций ионов ( $IAP$ ) с произведением растворимости соединений, соответствующих этим ионам. Если произведение активных концентраций ионов в воде превышает произведение растворимости соответствующих соединений, то подземная вода пересыщена этими соединениями и должен происходить процесс кристаллизации; если меньше — вода не насыщена данными соединениями. Оценка степени насыщенности подземных вод связана с большими трудностями из-за сложности определения коэффициентов активности ионов. Последние в значительной степени зависят от ионной силы раствора, а значит, от минерализации и компонентного состава подземной воды. В литературе (Гаррелс, 1968; Зверев, 1974; и др.) приводятся величины коэффициентов активности ионов для растворов незначительной минерализации. Наиболее достоверен расчет насыщенности слаборастворимыми соединениями пресных и очень слабо-минерализованных вод.

Расчет насыщенности подземных вод рекомендуется проводить следующим образом (на примере сульфата кальция): 1. Перевод концентрации компонентов подземной воды из различных форм (мг/л, мг-экв/л и др.) в молярную форму:  $m_i =$

$$= \frac{x_i \cdot 1000}{(1000 - \Sigma_m) \text{ и. м.}}, \quad \text{где } m_i - \text{число молей компонента } i \text{ в } 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O};$$
  
 $x_i$  — концентрация компонента  $i$  в г/1000 г раствора;  $\Sigma_m$  — общая минерализация раствора в г/1000 г; и.м. — ионная масса компонента  $i$ ;  $1000 - \Sigma_m$  — количество частей воды в 1000 г раствора. 2. Нахождение ионной силы раствора:  $\mu = \frac{1}{2} \Sigma m_i z_i^2$ ,

где  $z_i$  — заряд иона. 3. Нахождение величины коэффициента активности ионов (сульфата и кальция) как функции ионной силы:  $j = \pm f(\mu)$  (по номограммам, таблицам). 4. Расчет величины произведения активности соединения (сульфата кальция):  $IAP_{\text{CaSO}_4} = \gamma_{\text{CaSO}_4}^{\pm} m_{\text{Ca}} m_{\text{SO}_4}$ . 5. Определение степени насыщения

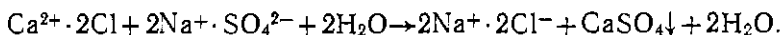
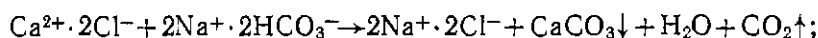
подземной воды сульфатом кальция:  $\alpha_{\text{CaSO}_4} = \frac{IAP_{\text{CaSO}_4}}{K_{\text{CaSO}_4}^0}$ , где  $K_{\text{CaSO}_4}^0$  — величина термодинамического произведения растворимости: для сульфата кальция при  $P = 1 \cdot 10^5$  Па и  $t = 25^\circ \text{C}$   $K_{\text{CaSO}_4}^0 = 3,36 \cdot 10^{-5}$ . Если  $\alpha_{\text{CaSO}_4} = 1$ , раствор насыщен,  $\alpha_{\text{CaSO}_4} < 1$  — ненасыщен;  $\alpha_{\text{CaSO}_4} > 1$  — пересыщен.

Для расчета насыщенности подземных вод карбонатом кальция, магния необходимы также данные о величине активности иона водорода.

Процесс кристаллизации свойствен подземным водам с разными минерализацией, составом и условиями залегания при наличии предпосылок к насыщению по тем или иным соединениям.

Смешение — процесс взаимодействия двух (или более) объемов подземной воды с различной минерализацией и компонентным составом. Причиной смешения в природе является перетекание подземных вод из одного водоносного комплекса в другой (другие). Перетеканию подвержены напорные воды нижележащих водоносных комплексов. Таким образом, перетекание осуществляется снизу вверх и широко распространено на участках тектонических нарушений и гидравлической связи между водоносными комплексами. Смешение при вертикальных перетеканиях из зоны затрудненного водообмена в зону интенсивного водообмена приводит к появлению в пределах последней на фоне пресных вод минерализованных; смешение в пределах зоны затрудненного водообмена не вызывает существенного изменения в составе вод.

Смешение вследствие изменения компонентного состава подземных вод сопровождается процессом кристаллизации. Кристаллизации и удалению из вод в твердую фазу подвержены слаборастворимые соединения:



Выведение из смешивающихся подземных вод соединений в твердую фазу О. Я. Самойловым названо высаливанием и, по его

мнению, является результатом понижения растворимости того или иного соединения при поступлении в воду компонентов-антагонистов (ионов, одноименных данному соединению), обладающих большей растворимостью. А. Н. Огильви предложено уравнение смешения:  $y = ax + b$ , где  $x$  и  $y$  — содержание двух составных частей в объеме воды;  $a$  и  $b$  — постоянные коэффициенты. Это уравнение показывает, что при смешении двух различных по составу вод формируются воды с промежуточным составом, поведение компонентов в которых подчиняется данному уравнению. Для построения графика смешения необходимо иметь сведения о химическом составе двух смешивающихся вод (г/л, г/экв-л). Для каждого компонента или выборочных компонентов на вертикальных шкалах графика, соответствующих смешивающимся водам, откладываются концентрации компонента в той и другой воде. Затем точки с нанесенными концентрациями соединяются прямой линией. Величина концентрации данного компонента в смешанной воде должна попасть на эту прямую.

Концентрирование — это процессы, приводящие к накоплению компонентов в подземных водах. Вследствие процессов концентрирования увеличивается минерализация подземных вод. Накопление компонентов происходит в не насыщенных подземных водных растворах. Накопление компонентов в воде осуществляется без привноса их извне за счет дифференциации компонентов. Концентрированию, т. е. накоплению в подземных водах, подвержены компоненты хорошо растворимых соединений. Процессы концентрации распространены в различных гидрогеологических условиях, но наиболее широко — в зоне затрудненного водообмена. В результате процессов концентрирования формируются подземные воды повышенной и высокой минерализации. Механизм концентрирования подземных вод в случае испарения сводится к увеличению содержания в водах соединений в результате частичного расходования молекул воды. Механизм концентрирования в подземных водах различен, в связи с чем выделяются: 1) процессы концентрирования под влиянием испарения; 2) процессы концентрирования в результате фильтрации подземных вод через породы слабой проницаемости; 3) процессы концентрирования под влиянием земных сил.

Концентрированию под влиянием испарения подвержены подземные воды глубоких частей артезианских бассейнов и подземные воды верхней части земной коры в аридных областях. В обоих случаях оно является результатом действия высоких температур. В первом случае испарение внутрипластовое, во втором также и с поверхности подземных вод. В водах повышается преимущественно концентрация хлоридов натрия.

Концентрирование в результате фильтрации подземных вод через породы слабой проницаемости известно как явление фильтрационного эффекта. Фильтрационный эффект, наблюдаемый в водных растворах, движущихся через слабопроницаемые породы, известен как эффект Д. С. Коржинского. Заключается он в том,

что в случае фильтрации через хорошо проницаемые породы подземная вода движется как единое целое; при фильтрации же через слабопроницаемые породы растворитель и растворенное вещество движутся с разными скоростями. В результате происходит отставание компонентов растворенных веществ от растворителя и они обогащают тот объем подземной воды, который еще не профильтровался через породу. Это приводит к возрастанию минерализации подземной воды на участках менее проницаемых пород. Минерализация возрастает за счет компонентов хорошо растворимых соединений, в подземных водах накапливаются хлор, натрий. Величина фильтрационного эффекта зависит от свойств компонентов и ряда природных условий. Основными факторами, влияющими на величину фильтрационного эффекта, являются радиус гидратированных компонентов, коэффициент фильтрации породы, степень концентрации компонентов в подземной воде, а также температура и давление. С повышением температуры фильтрационный эффект при прочих равных условиях понижается; при повышении давления — увеличивается, чему способствует возрастание скорости фильтрации и увеличение количества задерживаемых компонентов. Фильтрационный эффект распространен в подземных водах с разнообразными условиями залегания, но приуроченных к глинистым породам.

В процессе концентрирования компонентов в подземных водах большая роль принадлежит физическим явлениям гравитации, магнитному полю, электрическому полю. Влияние гравитации на химический состав вод артезианских бассейнов рассматривалось К. В. Филатовым, О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым и др. По их представлениям в водоносных комплексах происходит самодиффузионный процесс компонентов вследствие накопления ими энергии при тепловом движении. Перенос скачкообразный. Направление движения компонентов при переносе определяется влиянием гравитационного поля, т. е. оно совершается вертикально вниз. Поэтому в пределах водоносных комплексов существует движение компонентов двух родов: 1) под влиянием гидростатического давления по погружениям водоносного комплекса вместе с фильтрационным потоком; 2) под влиянием гравитационного поля Земли вертикально вниз. Движение различных компонентов вертикально вниз происходит с различными скоростями, что определяется различной энергией, накапливаемой компонентами при их тепловом движении временных положений равновесия. Наибольшая энергия у хлора, меньше у сульфат-иона, минимальная у гидрокарбонат-иона. Энергия гидратации увязана со скоростями движения компонентов вертикально вниз в зависимости от ионной массы. Чем меньше ионная масса компонента, тем большей скоростью вертикального движения он обладает, и в этой связи скорость наибольшая у хлора, меньшая у сульфат-иона, минимальная у гидрокарбонат-иона. Следовательно, к накоплению в глубоких подземных водах подвержен хлор. Таким образом, в ходе концентрирования подземных вод под влиянием



гравитационного поля Земли в водах накапливается хлор. Повидимому, можно считать, что и магнитные и электрические поля Земли вызывают перераспределение компонентов, вследствие чего характер их миграции приобретает новые черты, заключающиеся в отклонении направления миграции компонентов от направления фильтрационного потока, чем осуществляется удерживание части компонентов в направлении, обратном фильтрационному потоку.

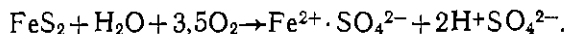
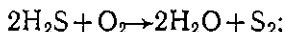
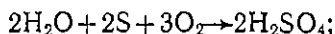
Рассеяние представлено процессом осмоса, который представляет собой явление, развивающееся в случае соприкосновения двух растворов с разной концентрацией, отделенных друг от друга породами со слабой проницаемостью. Последние представлены преимущественно глинистыми разностями, а также органическими соединениями. Через эти породы беспрепятственно движется растворитель (молекулы чистой воды), но они задерживают движение растворенных в воде веществ. При осмотических процессах растворитель диффундирует в направлении выравнивания концентрации взаимодействующих растворов. Процесс имеет концентрационную природу; происходит выравнивание концентраций молекул и концентраций растворенных веществ; при этом молекулы воды движутся в сторону их меньшей концентрации (из менее минерализованных в более минерализованные воды), а компоненты растворенных веществ — в обратном направлении. Скорость осмотического процесса определяется величиной концентрационного градиента. Чем она больше, тем больше скорость осмотической фильтрации, и при больших градиентах концентрации она может превышать скорость гравитационной фильтрации. Значительные скорости осмотической фильтрации сопровождаются большими величинами осмотической силы.

### **Процессы биогеохимические**

Эти процессы приводят к образованию химического состава подземных вод при участии органических веществ и бактерий. На огромную роль биогеохимических процессов в гидрогеохимии указывали В. И. Вернадский, А. М. Овчинников и др. Многими учеными исследован характер распространения органических веществ и микроорганизмов в природе. Указывается на их широкое развитие в подземных водах разного состава, разных условий залегания, в различных термодинамических и окислительно-восстановительных обстановках. Органическими веществами наиболее богаты глинистые разности пород. Микроорганизмы способны развиваться в водах с высокими температурами (до 80–90°С) и со значительной концентрацией разных компонентов. В разных условиях формы микроорганизмов различны и способствуют протеканию различных физико-химических процессов. Относительно физико-химических процессов в подземных водах наибольшее зна-

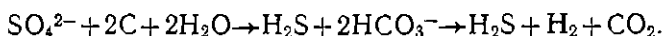
чение имеют микроорганизмы, способствующие сульфатизации и десульфатизации, нитрификации и денитрификации, биогенному формированию углекислого газа.

В ходе сульфатизации осуществляется окисление элементарной серы и восстановленных ее форм до сульфат-иона с участием тионовых и некоторых других бактерий следующим образом:



По литературным данным, бактерии могут ускорять процесс окисления сульфидов от 10 до 30 раз и более. Окисление сульфидов широко распространено в пределах развития кристаллических и песчано-глинистых пород. В результате сульфатизации формируются подземные воды со значительными концентрациями сульфат-иона и низкими значениями pH.

Процесс сульфатредукции — восстановление в подземных водах сульфатов анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. Этот процесс свойствен глубоким слабоподвижным минерализованным водам с восстановительной обстановкой. В результате сульфатредукции подземные воды теряют сульфат-ион, обогащаются сероводородом, а также карбонатными ионами или углекислым газом:



В некоторых случаях сульфатредукция протекает по схеме водородной сульфатредукции:  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}(\text{газ}) = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ . В подземных водах биохимическим путем продуцируется аммиак (с участием бактерий-аммонификаторов за счет разложения органических веществ, содержащих белок):  $\text{RCHNH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{RCOOHCOOH} + \text{NH}_4$ . В окислительных условиях бактерии-нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов ( $\text{NO}_2$ ) и нитратов ( $\text{NO}_3$ ):  $\text{NH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$ . Устойчивой является нитратная форма. В восстановительной обстановке бактерии-денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты до свободного азота:  $2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{HNO} \rightarrow \text{N}_2$ . Восстановление нитратов в присутствии органических веществ происходит по схеме  $2\text{NO}_3^- + 3\text{C} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{CO}_2$ , или  $4\text{NO}_3^- + 5\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}$ .

#### III.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Физико-химическую модель подземной воды следует рассматривать как геохимический тип подземной воды, сформированный в результате физико-химических процессов, проявляющихся под воздействием конкретных геохимических и природных факторов. Характерной особенностью физико-химических моделей является участие в формировании химического состава подземной воды

комплекса процессов под влиянием комплекса факторов. Источников компонентного состава подземных вод, принадлежащих к той или иной физико-химической модели, чаще всего несколько, но обычно существует преобладающий источник. Физико-химические процессы и факторы формирования компонентного состава подземных вод делятся на главные и второстепенные. Конкретное сочетание источников, факторов и процессов приурочено к определенным гидрогеологическим условиям, поэтому та или иная физико-химическая модель характеризуется конкретными гидрогеологическими условиями. В пределах земной коры развиты вполне определенные физико-химические модели; одни из них приурочены к зоне активного, другие — затрудненного водообмена.

Физико-химические модели формирования химического состава подземных вод геолого-гидрогеологических типов выражены через генетические гидрогеологические типы, включающие подтипы различных порядков.

Важнейшие признаки типов и подтипов — физико-химические процессы, конкретный характер которых определяется строго определенным проявлением источников и факторов, составляющих в комплексе своеобразную природную среду. В генетический гидрогеохимический тип объединяются подземные воды, характеризующиеся общностью физико-химических процессов, обусловленных сочетанием ряда источников со структурно-тектоническими, термодинамическими, гидрогеологическими и климатолого-геоморфологическими факторами в том или ином проявлении. В пределах типа выделяются подтипы подземных вод, характеризующиеся чаще всего одним наиболее существенным физико-химическим процессом, обусловленным ограниченным числом источников или факторов.

Физико-химические модели характеризуются тесной взаимосвязью и взаимообусловленностью компонентного состава подземных вод с минерализацией и взаимосвязью компонентов друг с другом.

Закономерности изменения химического состава природных вод рассмотрены в работах М. Г. Валишко, где выделены наиболее распространенные в земной коре катионогенные и анионогенные элементы, соответственно Fe, Ca, Mg, Na, K и Si, P, C, S, Cl. Устойчивость в водах веществ определяется растворимостью соединений, образованных этими элементами. При увеличении минерализации в водах накапливаются все более растворимые соединения. Роль разных элементов в формировании химического состава вод разной степени минерализации неодинакова, что видно на графиках средних обобщающих кривых относительного содержания ионов для вод различной минерализации (см. рис. 24). При возрастании степени минерализации главными анионами последовательно являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_3$  и  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Cl. Отсюда анионогенные элементы составляют следующий ряд повышения устойчивости в растворенном состоянии в природных водах: P, Si, C,

S, Cl. Среди катионогенных элементов первое место принадлежит Ca и Na, а Mg почти не меняет своей роли в водах с повышением степени их минерализации. При степени минерализации, превышающей 1000 мг/кг, линии поведения  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  раздваиваются, что свидетельствует об изменении условий, влияющих на миграцию этих ионов. В целом конфигурация линий распределения ионов на графиках и их соотношение со степенью минерализации свидетельствуют о существовании между степенью минерализации и ионным составом вод определенной зависимости. Основным вывод, который вытекает из этой зависимости, по мнению Е. В. Пиннекера, заключается в том, что по мере увеличения степени минерализации соленых и рассольных вод в них происходит постепенное замещение натрия кальцием или магнием при постоянстве содержания хлора. Переход натриевых рассолов в рассолы кальция и магния представлен ясно выраженным скачком степени минерализации. Изменение состава зависит главным образом от условий залегания, литологии водовмещающих пород и термодинамической обстановки и отвечает средним значениям степени минерализации воды от 290 до 350 г/л; иногда он понижается до 240—270 или возрастает до 370 г/л.

В подземных водах различных гидрогеохимических типов определенным диапазонам степени минерализации соответствуют различные соотношения между ионами (рис. 24). Для подземных вод характерно: 1) единое поведение хлора и натрия в водах любого ионного состава и степени минерализации; 2) близкое поведение магния и кальция в пресных гидрокарбонатных, в минерализованных хлоридных натриево-кальциевых и натриево-кальциевых магниевых, а также хлоридных натриевых водах; 3) близкое поведение гидрокарбонат-иона в минерализованных хлоридных натриевых-кальциевых и хлоридных натриево-кальциево-магниевых водах. Особенности распределения ионов в зависимости от степени минерализации выражены двумя кривыми катионов (натрия, кальция и магния) и тремя кривыми анионов (хлора, сульфат- и гидрокарбонат-иона). Кривая натрия располагается выше кривой кальция и магния, и расходятся они тем больше, чем меньше степень минерализации воды. При минерализации около 200 г/л и выше кривая кальция и магния приближается к кривой натрия. Верхняя кривая по анионам — кривая хлора, промежуточная — сульфат-иона в сульфатных водах, а нижняя — сульфат-иона в минерализованных хлоридных натриево-кальциевых водах. Между кривыми по сульфат-иону располагается несколько кривых, характеризующих поведение гидрокарбонат-иона в водах разного состава и сульфат-иона в гидрокарбонатных водах, хлоридных натриевых и хлоридных магниевых водах. Сближение кривой натрия с кривой магния и кальция в водах с большей степенью минерализации свидетельствует об увеличении роли последних двух катионов в рассольных водах и указывает на замещение натрия в процессе увеличения минерализации вод кальцием и магнием.

В целом в подземных водах с различными условиями залегания выделяется несколько типов ионов со специфическим поведением относительно степени минерализации. Хлор характеризуется постоянным увеличением с ростом степени минерализации независимо от ионного состава подземных вод. Содержание сульфат-иона, гидрокарбонат-иона с ростом степени минерализации

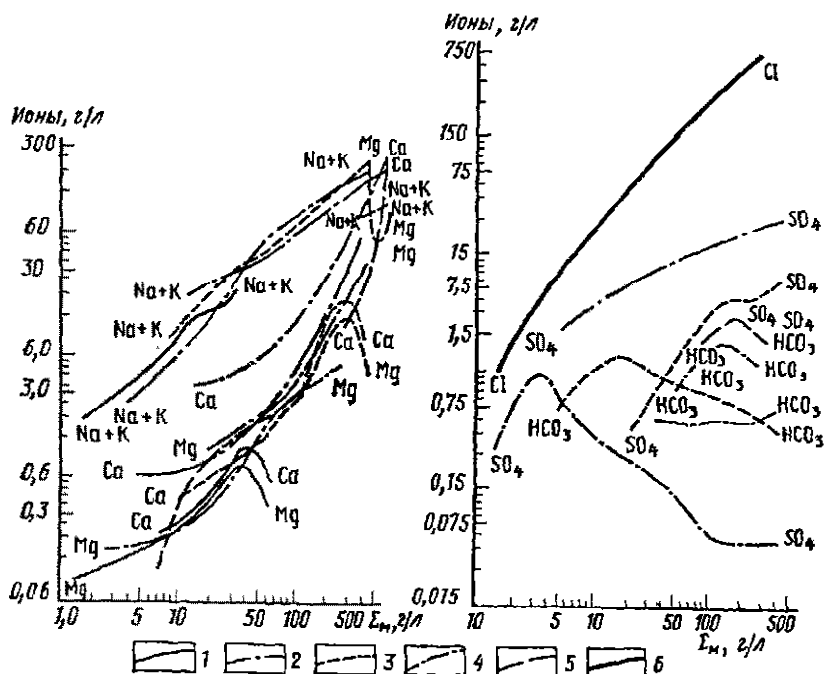


Рис. 24. Зависимость между степенью минерализации и ионами в подземных водах различного состава. Распределение ионов в водах.

1 — гидрокарбонатных; 2 — сульфатных; 3 — хлоридных натриевых; 4 — хлоридных натриево-кальциевых; 5 — хлоридных натриево-магниевых; 6 — средняя для вод разного состава

изменяется по-разному: при степени минерализации до нескольких десятков граммов на 1 л оно увеличивается в абсолютных и относительных значениях. При дальнейшем росте минерализации увеличивается абсолютное и уменьшается относительное содержание этих ионов. При последующем росте степени минерализации абсолютное и относительное содержание сульфат- и гидрокарбонат-иона уменьшается. Распределение иона натрия в подземных водах с ростом степени минерализации сложное. Его содержание до величин степени минерализации в несколько десятков граммов на 1 л возрастает, а при больших ее величинах уменьшается. Содержание ионов кальция и магния в водах с ростом степени

минерализации увеличивается. В итоге в водах с ростом степени минерализации происходит перераспределение ионов.

По соотношению между катионами и анионами подземные воды различного химического состава подразделяются на определенные группы. Так, по соотношению хлора и сульфат-иона выделяются три группы подземных вод. В первую входят сульфатные и минерализованные хлоридные натриевые воды разной минерализации. С возрастанием содержания хлора возрастает содержание сульфат-иона (рис. 25). Вторую группу составляют минерализованные хлоридные натриево-кальциевые и натриево-кальциево-магниевые воды, в которых зависимость между содержанием хлора и сульфат-иона практически отсутствует. Третья группа — пресные и слабоминерализованные гидрокарбонатные воды, в них с увеличением содержания хлора уменьшается содержание сульфат-иона. По соотношению хлора и гидрокарбонат-иона выделяются две группы вод. Первую составляют пресные и слабоминерализованные гидрокарбонатные и сульфатные воды, в которых содержание обоих ионов увеличивается. Вторая группа объединяет минерализованные хлоридные натриевые, натриево-кальциевые и натриево-кальциево-магниевые воды, в них взаимосвязи между хлором и гидрокарбонат-ионом практически нет. Соотношение между натрием и кальцием, а также между натрием и магнием в водах разного состава, близкое. Здесь выделяются пресные и слабоминерализованные гидрокарбонатные, сульфатные и минерализованные хлоридные натриевые воды, в которых с увеличением натрия возрастает содержание кальция и магния.

Распределение макроионов в подземных водах различного состава, приуроченных к разнообразным литолого-геохимическим условиям, характеризуется своеобразными чертами. Конфигурация кривых распределения хлора, сульфат-иона, гидрокарбонат-иона, натрия, кальция и магния своеобразна для подземных вод терригенных и карбонатных отложений, сульфатных, галогенных отложений. В водах каждого химического типа распределение этих ионов имеет свойственные типу черты. Например, распределение кальция в водах натриевого типа отличается от распределения кальция в водах кальциевого типа. Распределение магния в водах натриевого типа отличается от распределения магния в водах кальциевого типа и магниевое типа и т. д. В однородных по химическому составу водах распределение ионов сходно, а распределение одного и того же иона различно в водах разного состава.

В земной коре развито пять типов физико-химических моделей. Тип первый (табл. 27) представлен водами сложного физико-химического взаимодействия с породами, которое осуществляется комплексом процессов массообмена при участии конвективного массопереноса. Этот тип включает тринадцать подтипов. Подтипы I.1; I.6; I.9 развиты в горно-складчатых областях и кристаллических массивах; приурочены к кристаллическим породам, обо-

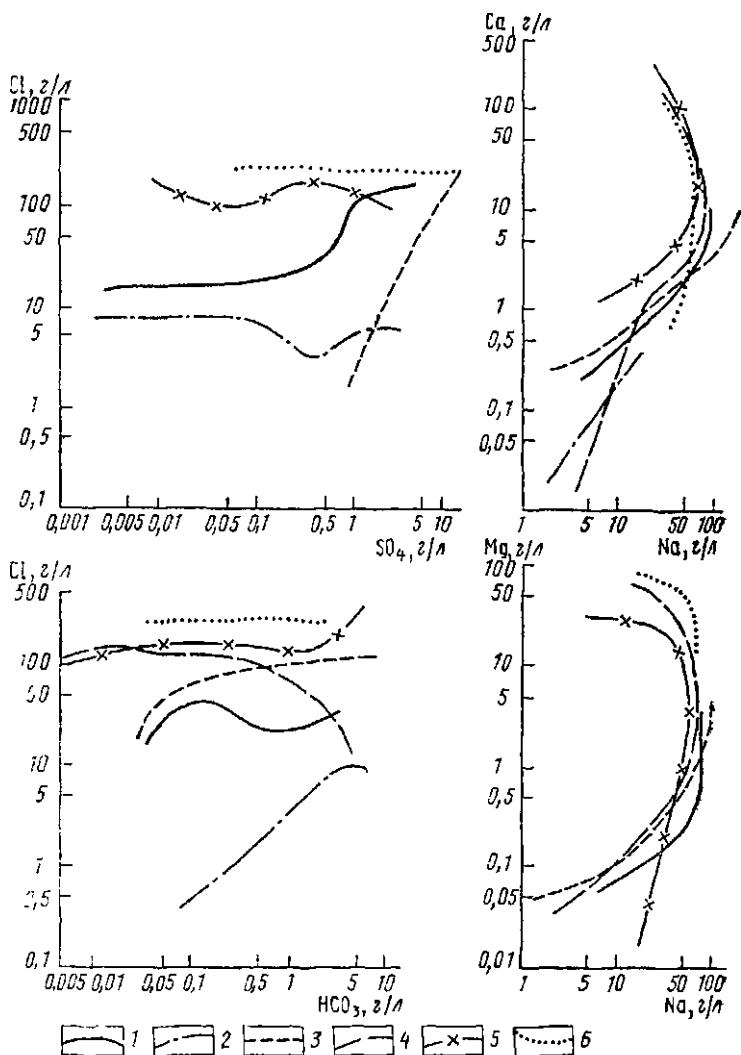


Рис. 25. Взаимораспределение ионов в водах разного состава:  
 1 — хлоридные натриевые; 2 — гидрокарбонатные; 3 — сульфатные; 4 — средняя для вод разного состава; 5 — хлоридные кальциевые; 6 — хлоридные магниевые

гащенным сульфидными минералами. Воды трещинные, безнапорные и слабонапорные с минерализацией преимущественно от менее 0,1 до 0,5 г/л. Физико-химические процессы: углекислотное выщелачивание — состав воды гидрокарбонатный (I.1); углекислотное выщелачивание и окисление — состав воды гидрокарбо-

Физико-химические модели подземных вод естественного формирования

Тип, подтип физико-химической модели	Водонасыщающие породы	Структуро-тектонические условия	Гидрогеологические условия	Характеристика подземной воды		Гидрогеохимическая однородность	
				минерализация, г/л	компонентный состав		
1	2	3	4	5	6	7	
1. Воды сложного физико-химического взаимодействия с породами посредством комплекса процессов массообмена при участии конвективного массопереноса	кристаллические и осадочные	разнообразные	зона интенсивного водообмена	около 1,0	разнообразный	различные	
1.1. Воды гидролитического углекислотного выщелачивания	кристаллические кислые средние основные и ультраосновные	горно-складчатые области и кристаллические массивы	трещинные безнапорные и слабонапорные воды	от 0,1 до 0,5	HCO <sub>3</sub>	Na	практически однородные
						Ca	
						Mg	
1.2. Воды гидролитического углекислотного выщелачивания	континентальные и морские песчаные кварцево-полевошпатовые	платформенные области	зона интенсивного водообмена. Области инфильтрации атмосферных осадков. Воды грунтовые и пластовые; безнапорные и слабонапорные	то же	HCO <sub>3</sub>	Ca, Mg, Na	то же
						Na, Ca, Mg	
1.3. Углекислотное и гидролитическое углекислотное выщелачивание	карбонатные известняковые доломитовые	то же			HCO <sub>3</sub>	Ca	,
						Mg, Ca	
	карбонатно-терригенные					Ca, Mg, Na	



1	2	3	4	5	6	7	
1.4. Воды углекислотного выщелачивания, выщелачивания ионно-соединенного комплекса и катионного обмена	морская глинистая	плащформенные области	зона интенсивного водообмена. Воды грунтовые и пластовые безнапорные и слабонапорные	область транзита	0,5—1,0	$\text{HCO}_3\text{ClNa}$	неоднородные
1.5. Воды аммиачно-ионно-соединенного комплекса, катионного обмена и кристаллизации				область транзита	от 1,0 до 3,0 и более	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	то же
1.6. Воды углекислотного выщелачивания и окисления	кристаллические обогащенные сульфатами	термо-окислительные области и кристаллические массивы	термальные безнапорные и слабонапорные воды		0,5—1,0	$\text{HCO}_3\text{SO}_4$	»
1.7. Воды углекислотного выщелачивания, аммиачная и серо-соединенного выщелачивания	территориальные, терригенно-карбонатные с сульфатами				0,5—1,0	$\text{HCO}_3\text{SO}_4$	»
1.8. Воды углекислотного выщелачивания и растворения	карбонатно-сульфатные, сульфатно-карбонатные, карбонатно-терригенные с сульфатными примесями	плащформенные области	зона интенсивного водообмена. Воды грунтовые и пластовые безнапорные и слабонапорные. Области транзита		0,5—1,0	$\text{HCO}_3\text{SO}_4$	»

1	2	3	4	5	6	7
1.9. Воды окисления и кристаллизации $\text{CaMgCO}_3$ или $\text{CaCO}_3$	кристаллические, обобщенная сульфидация	горно-складчатые области и кристаллические массивы	трещинные безнапорные и слабонапорные воды	от 1,0 до 4,5 г/л	$\text{SO}_4\text{HCO}_3$	редкопорядка
1.10. Воды окисления, сернокислотного взаимодействия и кристаллизации $\text{CaMgCO}_3$ и $\text{CaCO}_3$	терригенные, терригенно-карбонатные взаимодействия и кристаллизация с сульфидацией	плитформенные области	зона интенсивного землевосстановления. Воды фрунговские и пласовские безнапорные и слабонапорные. Области разгрузки	>1,0 до 1,5	$\text{SO}_4\text{HCO}_3$	то же
1.11. Воды растворения и кристаллизации $\text{CaMgCO}_3$ и $\text{CaCO}_3$	карбонатно-сульфатные, сульфатно-карбонатные, карбонатно-терригенные с сульфидными примесями					
1.12. Воды растворения	породы 1.9 и породы 1.10			1,5-2,0	$\text{SO}_4\text{Ca}$	однородные
1.13. Воды растворения и кристаллизации $\text{CaSO}_4$	породы 1.9 породы 1.10			2,0-3,0 и более	$\text{SO}_4\text{Na}$	то же
II. Воды сложного физико-химического взаимодействия с породами и концентрирование	осадочные морские	плитформенные области	зона затрудненного водообмена	>2,0-70,0	разнообразный	различные

[illegible]

1	2	3	4	5	6	7
IV. Воды концентратного водона		злакоформирующие об- ласти		от 10 до 80	ClNa	содовые
IV.1. Воды регионов: континентальные и пустынного происхождения; морские; горные; с засоленным дном			текущие; безводные; водные			
родов и концентрированных						
IV.2. Воды сложного происхождения с то взаимодействием с породами в области их залегания; горные, вулканические, карстовые, осадочные и антропогенные	то же		то же	от 10 до 100—200	$\text{HCO}_3$ , $\text{HCO}_3\text{SO}_4$ , $\text{SO}_4\text{HCO}_3$ , $\text{SO}_4$ , $\text{SO}_4\text{Cl}$	некарбонатные
IV.3. Воды концентратного при интенсивном испарении				более 100	ClNaCa ClCaNa	то же
V. Воды смешанные	разнообразные	зоны техногенных нарушений, загрязнение, климатические и биологические процессы; комплексные в горно-складчатых областях, кристаллических массивах, платформенных	разнообразные	от 1 до 200 и более	разнообразный	различные карбонатные и некарбонатные

натно-сульфатный (1.6); окисление и кристаллизация  $\text{CaMgCO}_3$  или  $\text{CaCO}_3$  — состав воды сульфатно-гидрокарбонатный (1.9). Остальные десять подтипов развиты в осадочных породах зоны интенсивного водообмена в платформенных условиях. Подтипы физико-химических моделей 1.2 и 1.3 представлены водами гидрокарбонатного состава с минерализацией до 0,5 г/л, формирующимися при углекислотном выщелачивании. Отличаются один от другого компонентным составом, что является следствием литолого-минералогического различия пород. Подтипы 1.4 и 1.5 представлены водами, где главные компоненты гидрокарбонат и хлор, поступающие в воду при углекислотном выщелачивании и переходе в воду ионно-солевого комплекса в глинистых породах. Изменение в соотношении между гидрокарбонатом и хлором — результат кристаллизации и выхода из воды в твердую фазу  $\text{CaMgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . Воды с  $\text{HCO}_3 > \text{Cl}$  пресные с минерализацией до 1,0 г/л, а с  $\text{Cl} > \text{HCO}_3$  — с минерализацией более 1,0 г/л. Первые распространены в областях транзита в пределах склоновых частей водоразделов; вторые — в областях разгрузки в пределах речных долин.

Подтипы 1.7 и 1.10 представлены водами с главными компонентами гидрокарбонатом и сульфатом, поступающими в воду при углекислотном выщелачивании терригенных и карбонатных пород и окислении сульфидов. Соотношение между этими компонентами изменяется при кристаллизации  $\text{CaMgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . Воды с  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4$  пресные; с  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3$  минерализованные (более 1,0 г/л). Пресные воды распространены в областях транзита, минерализованные — в областях разгрузки.

Подтипы 1.8, 1.11, 1.12 и 1.13 представлены водами с главными компонентами гидрокарбонатом и сульфатом. Сульфат-ион поступает в них в результате растворения сульфатных пород или сульфатных примесей. В водах подтипов 1.12 и 1.13 гидрокарбонат-ион содержится в количествах менее 10% от минерализации. Воды имеют сульфатный кальциевый при минерализации до 2,0 г/л и сульфатный натриевый при минерализации более 2,0 г/л состав. Первые являются водами растворения; вторые — растворения и выхода в твердую фазу  $\text{CaSO}_4$ .

Тип II физико-химических моделей представляет собой воды сложного физико-химического взаимодействия с породами и концентрирования. Развита в осадочных породах морского генезиса в платформенных условиях. Приурочен к зоне затрудненного водообмена в пределах краевых и погруженных частей артезианских бассейнов. Особенности вод этого типа: независимость состава от климатических условий; распространение в пределах платформ, предгорных прогибов, межгорных впадин; принадлежность к категории пластовых вод; широкое развитие процессов взаимодействия вод с породами и слабое проявление атмосферных осадков в качестве источников вещественного состава вод. Для самых первых стадий развития водоносных комплексов, включающих пластовые воды этого типа, характерным явился отжим седиментаци-

онных вод из уплотняющихся глинистых пород. По данным региональных и экспериментальных исследований, из осадков отжимались воды преимущественно при мощности перекрывающего слоя от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров, т. е. главным образом в морской бассейне. В дальнейшем развитие водоносных комплексов характеризовалось взаимодействием подземных вод с породами. На развитие водоносных комплексов наряду с другими периодически влияли и атмосферные факторы, которые способствовали сохранению малой минерализации вод. Другие факторы, вызывая концентрирование вод, способствовали увеличению их минерализации. Процессы концентрирования ионов в подземных водах возможно протекали под воздействием гравитационного, магнитного и других полей Земли; под влиянием испарения; в результате осмотических явлений, сопровождающих «эффект Коржинского», и др. Количественная оценка этих явлений в настоящее время отсутствует. В то же время отсутствуют удовлетворительные объяснения формирования высокоминерализованных подземных вод с тех или иных позиций. Увеличение степени минерализации подземных вод путем концентрирования не противоречит пространственным гидрогеохимическим закономерностям и соотношению вод различного ионного состава в вертикальном разрезе земной коры. Исходные воды — это преимущественно седиментационные воды морей нормальной (или близкой к ней) солености, которые имели хлоридный с повышенным сульфат-ионом натриевый состав и минерализацию 3—13 г/100 г. Современные подземные воды типа II отличаются от исходных седиментационных вод: а) если они расположены по соседству с областями инфильтрации атмосферной влаги — пониженной минерализацией и содержанием хлора и повышенным содержанием сульфат-иона и гидрокарбонат-иона; б) если они значительно удалены от областей инфильтрации — повышенной и резко высокой минерализацией, увеличенным содержанием хлора, натрия, кальция (или магния), пониженным — сульфат-иона. Первые занимают краевые части платформенных впадин, геосинклинальные склоны предгорных прогибов, распространяясь по погружению водоносных комплексов до глубин 1000 м и более. Они относительно подвижны (0,03—0,05 м/год), в прошлом испытывали постоянное влияние атмосферных факторов. Вторые приурочены к относительно пониженным структурам на платформах, занимают центральные части платформенных впадин, предгорных прогибов на глубинах от 300 до 5000 м и более; слабоподвижны (менее 0,03 м/год).

В пределах этого типа развиты четыре подтипа физико-химических моделей. Подтип II.1 приурочен к краевым частям артезианских бассейнов. Это воды сульфатно-хлоридного и хлоридно-сульфатного натриевого состава с минерализацией 2,0—3,0 г/л и более. Сульфат-ион этих вод — результат растворения сульфатных пород и примесей; хлор-ион — результат концентрирования в воде ионно-солевого морского комплекса. Воды подтипа II.2 хло-

ридные натриевые с минерализацией более 3,0–5,0 г/л; максимальные ее величины достигают 100 г/л и более. Это пластовые воды погруженных частей артезианских бассейнов. Источники хлора и натрия (эквивалентного хлору) — минералы терригенных пород (слюды), атмосферная влага, питающая пластовые водонесные комплексы. Основной процесс формирования хлоридных натриевых вод — концентрирование. На участках развития галогенных пород из последних хлористый натрий поступает в подземные воды терригенных и карбонатных отложений путем диффузии.

Воды подтипа II.3 — это воды метасоматического замещения и концентрирования. Процесс метасоматического замещения развивается в полевошпатовых осадочных породах под воздействием хлоридных натриевых вод. Происходит замещение натрия воды кальцием полевых шпатов. Формируются хлоридные натриево-кальциевые воды со степенью минерализации чаще всего в диапазоне 20–300 г/л; в некоторых случаях этот диапазон расширяется за счет увеличения максимального предела минерализации.

Подземные воды подтипа II.4 — это хлоридные натриево-кальциевые магниевые воды с различным сочетанием между катионами. Формируются помимо процессов концентрирования путем разложения пород водами с повышенной ионной силой. Породы разлагаются высокоминерализованными хлоридными натриевыми водами. Разложению подвергаются карбонатные породы и карбонатные примеси к песчаным и другим породам, а также сульфатные породы и сульфатные примеси к другим породам. При взаимодействии с известняком и сульфатными породами увеличивается в водах содержание кальция; при воздействии на доломитизированные породы в водах увеличивается также содержание магния. Степень минерализации вод часто от 40 до 340 г/л; в некоторых частях земной коры она достигает 500–600 г/л.

Подземные воды типа III — воды растворения — приурочены к разнообразным структурам в пределах платформ, предгорных прогибов, межгорных впадин и других, на глубинах от нескольких сотен до тысяч метров. Пластовая температура 20–200° и более, давление  $(25–1250) \cdot 10^5$  Па и более. Воды этого типа имеют разнообразное положение по отношению к областям инфильтрации. В различной степени они испытывают влияние атмосферных факторов, постоянно разбавляются атмосферной влагой, вследствие чего обладают тенденцией к взаимодействию с породами. По приуроченности к породам разного минералогического состава в водах этого типа выделяются воды: галитовых пород — хлоридные натриевые; сильвинитовых пород — хлоридные натриево-кальциевые; карналлитовых пород — хлоридные натриево-магниевые.

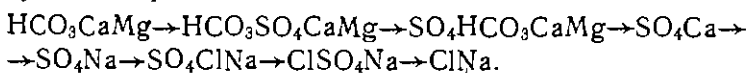
Подземные воды типа IV — воды континентального засоления. Они развиты в аридных областях на участках преобладания испарения над осадками. По условиям залегания это грунтовые воды. По составу — преимущественно хлоридные натриевые с минерализацией 20–80 г/л, реже хлоридные натриево-кальциевые и

магниевого с минерализацией 100 г/л и более. Эти воды формируются при незначительных глубинах залегания, обеспечивающих интенсивное их испарение. Последнее способствует развитию процессов континентального засоления. Взаимодействие подземных вод с засоленными породами приводит к их значительной минерализации. По условиям формирования и химическому составу воды этого типа подразделяют на три подтипа. Подтип IV.1 включает подземные воды регионального распространения и взаимодействия с засоленными породами и концентрирования. Это воды хлоридного натриевого состава с минерализацией от 10 до 80 г/л. Подтип IV.2 — воды сложного взаимодействия с породами в областях питания речными водами, горными водотоками и атмосферными осадками. Области питания речными водами расположены вблизи речных долин; горными водотоками — в предгорьях; атмосферными осадками — на равнинах в сухих руслах и на участках такыров. Воды пресные и слабоминерализованные (до 10,0—20,0 г/л). Подтип IV.3 — воды концентрирования при интенсивном испарении. Образуют линзы рассольных и соленых вод. Помимо хлора и натрия содержат повышенные концентрации кальция и магния.

Воды типа V выделяются как воды смешения с разнообразным ионным составом и минерализацией. Приурочены они к зонам разрывных тектонических нарушений (см. табл. 27).

Между физико-химическими моделями существует связь. Она проявляется в пределах зоны интенсивного водообмена и от зоны интенсивного водообмена в направлении к зоне затрудненного водообмена. Четко выделяются два ряда перехода одних физико-химических моделей в другие. Один ряд включает физико-химические модели подземных вод, приуроченных к глинистым разностям пород морского генезиса, обогащенным ионно-солевым комплексом, в составе которых главными компонентами-анионами являются гидрокарбонат- и хлор-ион. В зоне интенсивного водообмена ряд выглядит следующим образом: подземные воды состава  $\text{HCO}_3\text{CaMg}$  сменяются водами состава  $\text{HCO}_3\text{ClCaMgNa}$ , затем водами состава  $\text{ClHCO}_3\text{NaCaMg}$ . Воды  $\text{ClHCO}_3\text{NaCaMg}$  состава на участках регионального погружения в краевых частях артезианских бассейнов сменяются водами  $\text{ClNa}$  состава. Все физико-химические модели характеризуются конкретными величинами минерализации.

Второй ряд включает физико-химические модели подземных вод, приуроченных к породам, обогащенным сульфидами или сульфатными примесями. Главные компоненты-анионы в зоне интенсивного водообмена гидрокарбонат- и сульфат-ион, а в зоне затрудненного водообмена — сульфат- и хлор-ион. Ряд выглядит следующим образом:



Изменения в физико-химических моделях охватывают перво-



начально области инфильтрации в водоносные комплексы атмосферных осадков, области транзита подземных вод и области разгрузки. В то же время изменения распространяются на области регионального погружения водоносных комплексов. Области регионального погружения характеризуются переходом воды от гидрокарбонатного в хлоридный или сульфатный типы и величиной минерализации в 1,0 г/л или близкой к ней. Переходы физико-химических моделей из одной в другую на уровне величины минерализации 0,5–0,8 г/л и около 2,0 г/л сопровождаются кристаллизацией в первом случае  $\text{CaMgCO}_3$ , во втором  $\text{CaSO}_4$ .

## РЕГИОНАЛЬНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

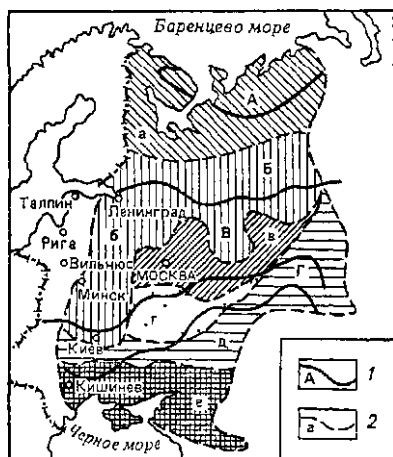
IV.1. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПО КЛИМАТИЧЕСКИМ, ГЕОЛОГИЧЕСКИМ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ ПРИЗНАКАМ  
В ЦЕЛЯХ ИЗУЧЕНИЯ РЕГИОНАЛЬНЫХ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Признаки систематизации подземных вод для региональных гидрогеохимических условий обобщены. Так, климатическими признаками являются гумидный и аридный климат; геологическими — структурно-тектонические и литологические; гидродинамическими — условия залегания подземных вод. В первую категорию признаков входят структурно-тектонические признаки, исходя из которых выделяются подземные воды: 1) платформенных областей; 2) межгорных впадин; 3) горно-складчатых областей; 4) кристаллических массивов. Вторая категория признаков: условия залегания подземных вод, исходя из которых подземные воды платформенных областей и межгорных впадин подразделяются на грунтовые и пластовые подземные воды. Грунтовые воды платформенных областей по климатическому признаку подразделяются на грунтовые воды платформенных областей с гумидным климатом и грунтовые воды платформенных областей с аридным климатом. В основу разграничения пластовых вод платформенных областей и межгорных впадин положены структурно-тектонические признаки второго порядка, заключающиеся в делении подземных вод на воды, приуроченные к краевым частям, и воды, приуроченные к глубоким частям артезианских бассейнов. Дальнейшее более детальное разграничение пластовых вод артезианских бассейнов проводится по литологическому признаку. Подразделению подлежат подземные воды краевых и глубоких частей артезианских бассейнов платформенного типа и межгорных впадин. В каждой из этих категорий подземных вод выделяются воды, заключенные: 1) в терригенных и карбонатных отложениях; 2) в сульфатных отложениях; 3) в галогенных отложениях. Помимо рассмотренных типов подземных вод в особые категории выделяются подземные воды вулканогенных областей и областей с вечной мерзлотой.

Выделение среди подземных вод различных их категорий в связи со структурно-тектонической приуроченностью позволяет рассмотреть особенности минерализации и компонентного состава подземных вод в наиболее общем плане. Эти гидрогеохимические показатели отличаются значительной контрастностью; особенно подземные воды платформенных областей и межгорных впадин отличны по минерализации и компонентному составу от подземных вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов

(рис. 26). Минерализация первых находится в пределах от нескольких миллиграммов до сотен граммов на 1 л, а вторых — от нескольких миллиграммов до нескольких сотен миллиграммов на 1 л. По компонентному составу первые гидрокарбонатного, сульфатного и хлоридного типов; вторые — преимущественно гидрокарбонатного типа. Рассмотрение пластовых подземных вод в связи с их приуроченностью к краевым и глубоким частям артезианских бассейнов позволяет выявить изменения химического состава в направлении погружения водоносных комплексов. Эти из-

Рис 26. Распределение грунтовых вод в пределах европейской части СССР с гумидным климатом. 1 — по Б. Л. Личкову А — тундр, Б — хвойных лесов; В — лиственных лесов, Г — лесостепи; 2 — по В. С. Ильину а — тундровых вод; б — высоких вод севера; в — неглубоких оврагов, г — глубоких оврагов, д — овражно-балочных; е — балочных



менения своеобразны в зависимости от того, какими литологическими разностями представлены водовмещающие породы. Поэтому литологический состав водовмещающих отложений является признаком, наиболее детализирующим химический состав подземных вод.

#### IV.2. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПЛАТФОРМЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ

##### Грунтовые воды территорий с гумидным климатом

К грунтовым водам гумидных областей относятся воды районов, где осадки преобладают над испарением. Гумидные области широко распространены на территории СССР, охватывают большую часть Русской платформы, Западную и Восточную Сибирь. Последние представлены районами вечной мерзлоты со сложными, изменяющимися с севера на юг условиями промерзания — оттаивания. Европейская территория Советского Союза характе-

ризуется различными геоморфолого-климатическими зонами, обуславливающими разнообразие залегания грунтовых вод. По В. С. Ильину, в эту территорию входят зоны грунтовых вод: типа тундровых, высоких вод севера, неглубоких и глубоких оврагов. По Б. Л. Личкову, воды всех этих зон объединяются в зону тундры, хвойных и лиственных лесов, лесостепи (см. рис. 26).

Особенности распространения грунтовых вод на карте Л. Н. Семухатова, В. И. Духаниной, Н. В. Родионова связываются в значительной степени с рельефом местности (рис. 27).



Рис. 27. Распределение грунтовых вод (Семухатов, Духанина, Родионов, 1958):

1 — Балтийский кристаллический щит; 2 — Белозерско-Беломорское каменноугольное плато; 3 — Северо-Двинская равнина; 4 — Тиманский край; 5 — Печорская равнина; 6 — Северные Увалы; 7 — Прибалтийско-Ладжская низменность; 8 — Силурийское плато; 9 — моренные равнины Северо-Запада; 10 — область мощной аккумуляции ледниковых образований Северо-Запада; 11 — Валдайская возвышенность; 12 — Смоленско-Московско-Клинская возвышенность; 13 — аллювиальные низины и водораздельные плато бассейна Верхней Волги; 14 — Вятские Увалы и Верхнекамская возвышенность; 15 — Уфимское плато; 16 — Полесская аккумулятивная равнина; 17 — Среднерусская возвышенность; 18 — долина р. Дона; 19 — Донской

язык максимального оледенения; 20 — северная часть Приволжской возвышенности; 21 — Приволжская возвышенность; 22 — аллювиальные равнины Средней Волги; 23 — высокое Заволжье; 24 — Общий Сырт и Сыртовое Заволжье; 25 — Воляно-Подольская возвышенность и Предкарпатская равнина; 26 — Правобережная Приднепровская возвышенность; 27 — Приднепровская низменность; 28 — Левобережная Приднепровская возвышенность; 29 — Донецкий край с прилегающей долиной Северного Дона; 30 — Азово-Черноморская равнина; 31 — Азовский кристаллический массив; 32 — Азово-Кубанская равнина; 33 — долина Манычей; 34 — Сало-Ергенинское плато; 35 — Прикаспийская низменность; 36 — Ставропольская возвышенность; 37 — Терско-Кумская низменность; 1 — граница гидрогеологического района и его номер

Глубины их залегания в гумидных областях, как правило, небольшие: чаще всего несколько метров, реже несколько десятков метров. Они значительно изменяются на коротких расстояниях — от водоразделов к долинам рек и озерным котловинам. В этом направлении глубины залегания вод уменьшаются. Малые глубины залегания вод в северных районах обусловили широкое развитие болот. В региональном плане на европейской территории СССР глубины залегания грунтовых вод увеличиваются с севера на юг.

Водовмещающие породы представлены разнообразными в литологическом и минералогическом отношении осадочными отложениями морского генезиса различного возраста, а также континентальными образованиями. Среди последних значительно развиты аллювиальные образования, а в северных районах — ледниковые. На Украине и в некоторых других районах Советского Союза широко развиты лёссы. Осадочные породы морского генезиса представлены преимущественно терригенными и карбонатными отложениями. Глинистые породы здесь разнообразного минералогического состава, большое место принадлежит кварцевым песчаным отложениям. Среди карбонатных пород преобладают известняки, доломиты и мергели. В отдельных районах (юго-восток Русской платформы, Иркутский амфитеатр и др.) значительно распространены гипсы, ангидриты и каменная соль. В связи с разнообразием водовмещающих пород грунтовые воды являются поровыми, порово-трещинными, трещинно-поровыми, трещинными и кавернозными.

В пределах развития грунтовых вод гумидных областей сложно сочетаются инфильтрация атмосферной влаги, подземный сток, разгрузка. Как правило, инфильтрация и подземный сток приурочены одновременно к одним и тем же участкам. Однако при этом в центральных частях водоразделов инфильтрация часто преобладает над стоком и на склонах водоразделов сток над инфильтрацией. Участки разгрузки грунтовых вод чаще всего обособлены от участков инфильтрации и подземного стока, хотя и встречаются районы, с которыми они совпадают. К таким районам относятся северные (особенно зона тундры), в которых совпадение участков инфильтрации и разгрузки приводит к широкому развитию болот. В направлении с севера на юг на территории СССР более четко проявляется обособленность участков инфильтрации и стока от участков разгрузки грунтовых вод. Чем южнее, тем значительнее их обособленность (рис. 28). Скорость фильтрации грунтовых вод данных областей испытывает значительные колебания, что определяется разнообразием величин напорного градиента в связи с резкой изменчивостью рельефа, а также величин коэффициента фильтрации из-за литологической изменчивости пород. В общем виде эта скорость достигает десятых и сотых долей метра в сутки.

Грунтовые воды гумидных областей разнообразны по минерализации и компонентному составу. Исходя из минерализации воды делятся на группы: 1) с минерализацией до 1,0 г/л; 2) от 1,0 до 2,0—3,0 г/л; 3) более 2,0—3,0 г/л. Воды первой и второй групп широко распространены, а третьей группы развиты локально на фоне первых двух.

Широкое распространение пресных и очень слабоминерализованных вод — следствие значительной приуроченности грунтовых вод гумидных областей к терригенным и карбонатным породам, практически лишенным растворимых солей. Локальное развитие галогенных и засоленных сульфатных пород обусловило обособ-

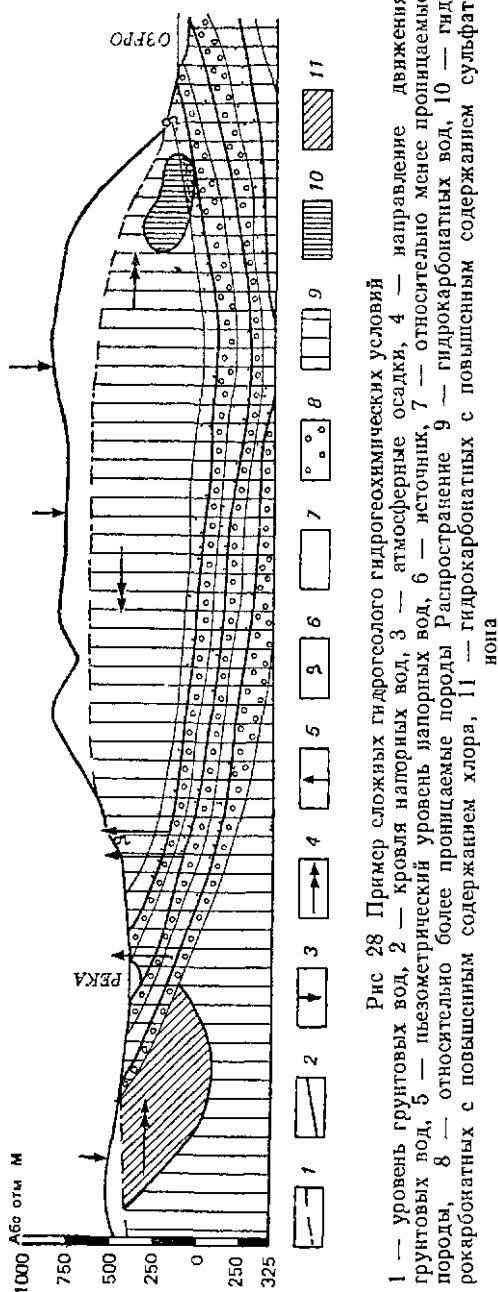


Рис 28 Пример сложных гидрогеохимических условий

1 — уровень грунтовых вод, 2 — пьезометрический уровень напорных вод, 3 — атмосферные осадки, 4 — направление движения грунтовых вод, 5 — уровень напорных вод, 6 — источник, 7 — относительно менее проницаемые породы, 8 — относительно более проницаемые породы, 9 — распространение гидрокарбонатных вод, 10 — гидрокарбонатных с повышенным содержанием хлора, 11 — гидрокарбонатных с повышенным содержанием сульфата иона

ленность и незначительность развития соленых и рассольных вод

Воды с минерализацией до 1,0 г/л характеризуются преобладанием карбонатных ионов. Наряду с карбонатными ионами в них повышенный процент составляют сульфаты или хлор при  $\text{HCO}_3 > \text{Cl}$   $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4$ . Воды с минерализацией от 1,0 до 2,0—3,0 г/л принадлежат к сульфатному или хлоридному типу при  $\text{Cl} > \text{HCO}_3$  и  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ . Катионный состав как пресных, так и слабоминерализованных вод разнообразный. Воды с минерализацией более 2,0—3,0 г/л преимущественно сульфатно-хлоридные натриевые, хлоридно-сульфатные натриевые и хлоридные натриевые.

Для грунтовых вод гумидных областей характерны закономерные региональные изменения химического состава. Изменения заключаются в возрастании минерализации вод в направлении их движения от областей инфильтрации, приуроченных к водоразделам, к областям разгрузки, приуроченным к долинам рек, котловинам озер и водохранилищ. Степень возрастания минерализации

различна и определяется разнообразием литолого-геохимических условий. По литолого-геохимическому признаку водовмещающие породы делятся на однородные и неоднородные. В случае однородных условий различают породы однородные мономинеральные и однородные полиминеральные. Минерализация грунтовых вод в условиях мономинеральных однородных пород возрастает преимущественно до 0,5—0,7 г/л; в условиях полиминеральных пород она до этих величин возрастает в случае малых длин путей фильтрации. Эти условия характеризуются относительно малым временем протекания физико-химических процессов поступления компонентов в воду. В полиминеральных однородных условиях при больших длинах путей фильтрации минерализация воды возрастает до 0,7—1,0 г/л, что объясняется длительностью протекания физико-химических процессов поступления в них компонентов.

В случае возрастания минерализации до 0,5—0,7 г/л изменения ограничиваются геохимическими группами; воды гидрокарбонатного состава сменяются водами или гидрокарбонатно-сульфатного или гидрокарбонатно-хлоридного состава. При возрастании минерализации до 0,7—1,0 г/л изменяются геохимические типы. Полные ряды изменений следующие: 1) при терригенном составе водовмещающих пород, обогащенных сульфидами, или карбонатно-сульфатном составе пород (или карбонатном, обогащенном сульфатными примесями):  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{Na}$ ; 2) при терригенно-карбонатном составе водовмещающих пород, обогащенных ионно-солевым комплексом:  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClHCO}_3$ . Воды состава  $\text{HCO}_3$  имеют минерализацию до 0,5—0,7 г/л;  $\text{HCO}_3\text{SO}_4$  и  $\text{HCO}_3\text{Cl}$  — от 0,7 до 1,0 г/л;  $\text{SO}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{ClHCO}_3$  — более 1,0 г/л. Воды состава  $\text{SO}_4\text{Ca}$  от 1,0 до 2,0 г/л,  $\text{SO}_4\text{Na} > 2,0$  г/л. Воды с минерализацией до 0,5—0,7 г/л приурочены к областям атмосферного питания и транзита в пределах водоразделов и их склонов; более 0,7 г/л — к областям транзита и разгрузки в пределах терригенных частей склонов водоразделов, речных долин, озерных котловин.

Большие длины путей фильтрации для грунтовых вод с близкими скоростями фильтрации обуславливают большее время их взаимодействия с породами и способствуют тем самым переходу значительных количеств вещества из пород в воду и увеличению степени минерализации вод. На европейской территории СССР изменение длин путей фильтрации подчиняется определенной закономерности: с севера на юг они увеличиваются от водоразделов к дренирующим долинам. Наряду с другими факторами с этим связано возрастание степени минерализации вод в южном направлении.

При равном времени фильтрации усиление физико-химических процессов свойственно водам с большей скоростью фильтрации, так как они за одно и то же время успевают пройти больший путь, чем воды с меньшей скоростью, провзаимодействовать с породами большей протяженности и получить из пород большие ко-

личества иона (табл. 28). Это положение действительно, если водовмещающие породы сложены слаборастворимыми минералами и практически лишены хорошо растворимых веществ, что свойственно гумидным областям.

Таблица 28

**Влияние гидрогеологических условий на степень минерализации  
грунтовых вод в гумидных областях**

Гидрогеологические условия существования системы «вода—порода» на разных участках			Относительная результативность процессов взаимо- действия вод с породами	Результативная минерализация воды
Равные ско- рости филь- трации	малые длины пу- тей фильтрации	краткое время взаи- модействия вод с породами	малая	относительно уменьшенная
	большие длины путей фильтра- ция	длительное время взаимодействия вод с породами	большая	относительно увеличенная
Равное время фильтрации	малые скорости фильтрации	воды взаимодейст- вуют с породами на коротких расстоя- ниях	малая	относительно уменьшенная
	большие скорос- ти фильтрации	воды взаимодейст- вуют с породами на больших расстояни- ях	большая	относительно увеличенная
Равные дли- ны путей фильтрации	малые скорости фильтрации	длительное взаимо- действие с породами	большая	относительно увеличенная
	большие скорос- ти фильтрации	краткое взаимодей- ствие с породами	малая	относительно уменьшенная

При равных длинах путей фильтрации в условиях малых скоростей фильтрации взаимодействие вод с породами более длительное, что приводит к относительно большему увеличению минерализации воды по сравнению с условиями больших скоростей фильтрации.

Неоднородным литолого-геохимическим условиям свойственна гидрогеохимическая неоднородность. Вследствие этого на соседних двух участках водоносного комплекса с различной литолого-геохимической характеристикой воды будут иметь разный ионный состав и степень минерализации. При прослеживании этих двух вод от одного участка к другому смена их ионного состава



и степени минерализации довольно четкая. Так, при прослеживании грунтовых вод от участка, сложенного известняками, к участку, сложенному галитами, наблюдается резкая смена пресных гидрокарбонатных кальциевых вод рассольными хлоридными натриевыми. При наблюдении грунтовых вод от участка, сложенного терригенными породами, обогащенными сульфидами металлов, к участку, сложенному карбонатными породами, пресные сульфатные воды сменяются также пресными, но гидрокарбонатными и т. д. Чем значительнее литолого-геохимическая неоднородность водовмещающих пород, тем существеннее изменения в химическом составе грунтовых вод.

Источники химического состава описываемых вод — атмосферные осадки и водовмещающие породы. Атмосферные осадки во многих случаях влияют на характер ионного состава пресных и очень слабоминерализованных подземных вод. В различных районах это влияние качественно неодинаковое. Так, вблизи морских побережий, где в осадках значительное место принадлежит хлору и натрию, в грунтовых водах относительно увеличено содержание этих ионов. Атмосферные осадки, принесенные в гумидные из аридных областей, также способствуют увеличению содержания в грунтовых водах этих областей хлора и натрия. На большей же части распространения гумидных областей атмосферные осадки из-за преобладания в их составе сульфат- и гидрокарбонат-ионов вызывают относительное повышение содержания в грунтовых водах этих ионов. Изменяя их ионный состав, атмосферные осадки, как правило, изменяют и степень минерализации в сторону ее уменьшения.

Водовмещающие породы — основной источник вещественного состава грунтовых вод платформенных областей с гумидным климатом. Главные особенности химического состава этих вод в основном являются результатом литолого-геохимических свойств пород. Так, распространение на большей части территории гумидных областей терригенных и карбонатных осадочных морских и континентальных отложений, практически лишенных хорошо растворимых веществ, обусловило обширное развитие пресных гидрокарбонатных кальциевых и магниевых вод. Эти воды можно считать нормальным гидрогеохимическим фоном грунтовых вод гумидных областей. Воды иного состава локально распространены на этом фоне. Так, сульфатно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные пресные или очень слабоминерализованные воды развиты только на участках обогащения терригенных пород и в незначительной степени карбонатных пород сульфидами металлов. Связь вод с породами четко прослеживается по катионам. Так, гидрокарбонатные воды в известняках имеют кальциевый состав, в доломитах — кальциево-магниевый (или магниевый-кальциевый), в полевошпатовых песчаниках — натриевый. Кроме того, отмечаются участки развития грунтовых вод, приуроченных к болотным, аллювиальным суглинистым отложениям, песчаным кварцевым породам. Воды, приуроченные к болотным отложениям,

обогащены железом, что затрудняет их использование в питьевых целях. Накопление в этих водах железа связано с восстановительной средой, формирующейся в присутствии большого количества органических веществ. Грунтовые воды, приуроченные к аллювиальным отложениям, из-за их хорошей проницаемости, как правило, содержат незначительное количество веществ. Степень их минерализации часто выражается несколькими десятками миллиграммов на 1 л. Воды суглинистых отложений, обладающие слабой проницаемостью, часто характеризуются повышенной степенью минерализации (2—3 г/л). Эти воды в бездождливые периоды подвержены капиллярному подъему и испарению, что и способствует увеличению их минерализации. Воды песчаных кварцевых пород характеризуются малой степенью минерализации, что является результатом слабой выщелачиваемости этих пород.

Грунтовые воды гумидных областей, благодаря питанию атмосферными осадками, постоянно и повсеместно содержат углекислый газ и кислород. Сочетание с определенными в литолого-геохимическом отношении породами обуславливает действенность преимущественно того или иного газа, что определяет своеобразие физико-химического процесса в системах «грунтовая вода — порода». В связи с этим породы делятся в обобщенном виде на группы: 1) карбонатные и терригенные кварцевые с карбонатным цементом; 2) терригенные — песчаные полевошпатовые; 3) терригенные — глинистые; 4) терригенные и карбонатные с сульфидами металлов; 5) сульфатные и галитовые (табл. 29).

При взаимодействии грунтовых вод с карбонатными и терригенными с карбонатным цементом породами, а также терригенными кварцевыми развивается углекислотное выщелачивание этих пород и воды обогащаются: при взаимодействии с карбонатными —  $\text{HCO}_3$ , Ca, Mg, а с кварцевыми —  $\text{HSiO}_3$ , Na, Ca. Таким образом, по анионному составу все воды углекислотного выщелачивания — гидрокарбонатные и кремниевые. Катионный состав целиком определяется составом пород. В отдельных случаях при пестроте минералогического состава пород воды содержат одновременно гидрокарбонат- и гидросиликат-ионы и являются смешанными по катионам. Взаимодействие грунтовых вод с полевошпатовыми терригенными породами протекает по реакции гидролиза, при этом формируются гидрокарбонатные натриевые воды. С глинистыми породами эти воды взаимодействуют посредством катионного обмена. Поскольку в катионный обмен вступают чаще всего наиболее широко распространенные гидрокарбонатные кальциево-магниево-натриевые воды, то происходит обмен кальция и магния вод на поглощенный натрий глинистых пород. В результате формируются гидрокарбонатные натриевые воды. С породами, обогащенными сульфидами металлов, грунтовые воды взаимодействуют путем окисления. С сульфатными и галогенными породами воды гумидных областей взаимодействуют через растворение. При растворении сульфатных пород в результате их засоленности воды становятся солеными сульфатно-хлоридными и

Систематизация осадочных пород по литолого-геохимическим свойствам  
в связи с формированием химического состава грунтовых вод гумидных областей

Литолого-геохимические особенности пород	Основные физико-химические процессы	Химический состав вод	Источники ионов в водах
Песчаные кварцевые	состав вод близок составу атмосферных осадков		
Песчаные кварцевые с карбонатным цементом	углекислотное выщелачивание	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ $\Sigma_m < 1 \text{ г/л}$	$\text{HCO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{карбонатный цемент} \\ \text{атмосферный } \text{CO}_2 \\ \text{Ca, Mg — карбонатный цемент} \end{array} \right.$
Карбонатные	углекислотное выщелачивание	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ $\Sigma_m < 1 \text{ г/л}$	$\text{HCO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{порода} \\ \text{атмосферный } \text{CO}_2 \\ \text{Ca, Mg — порода} \end{array} \right.$
Песчаные полевые шпатовые	гидролиз	$\text{HCO}_3\text{Na}$ $\Sigma_m < 1 \text{ г/л}$	$\text{HCO}_3$ — атмосферный $\text{CO}_2$ Na — полевой шпат
Преимущественно глинистые	катионный обмен	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ $\text{HCO}_3\text{Na}$ $\Sigma_m < 1 \text{ г/л}$	Ca, Mg, Na — поглощенный комплекс пород
Терригенные и карбонатные, обогащенные сульфидами	окисление	$\text{SO}_4\text{CaMg}$ $\Sigma_m < 1 \text{ г/л}$	$\text{O}_2$ — атмосферный $\text{O}_2$ Ca, Mg, S — породы
Терригенные и карбонатные, обогащенные ионно-солевым комплексом	растворение	$\text{SO}_4\text{ClNa}$ ; $\text{ClSO}_4\text{Na}$ ClNa $\Sigma_m 1-10 \text{ г/л}$	$\text{SO}_4$ , Cl, Na — породы
Сульфатные	растворение	$\text{SO}_4\text{Ca}$ $\Sigma_m < 2 \text{ г/л}$	$\text{SO}_4$ , Ca — породы
Галитовые	растворение	$\text{ClNa}$ $\Sigma_m 10-100 \text{ г/л}$ и более	Cl, Na — породы

хлоридно-сульфатными натриевыми ( $\text{SO}_4$  п.  $\text{ClNa}$ ,  $\text{SO}_4\text{ClNa}$ ,  $\text{ClSO}_4\text{Na}$ , Cl п.  $\text{SO}_4\text{Na}$ ), а при растворении галитов — солеными и рассольными хлоридными натриевыми. В случае хорошей проницаемости сульфатных пород воды характеризуются сульфатным кальциевым составом с минерализацией до 2 г/л.

Большое распространение в грунтовых водах гумидных областей имеют процессы кристаллизации. Кристаллизации и выходу в твердую фазу подвержены слабо растворимые соединения — карбонаты кальция и магния и сульфаты кальция. Первые кристал-

лизуются при достижении насыщения ими грунтовых вод, содержащих их около 130 мг/л. Это воды с минерализацией около 0,5—0,7 г/л. Исходя из закономерностей распространения этих вод, участки выпадения из них карбонатов кальция и магния приурочены к склоновым частям водоразделов. Сульфат кальция в твердой фазе формируется при его концентрации и общей минерализации сульфатных кальциевых вод около 2,0 г/л, в районах речных доли, озерных котловин, т. е. в районах преимущественно их разгрузки. В районах выпадения из вод в твердую фазу слаборастворимых соединений ухудшаются фильтрационные свойства пород и возрастают прочностные свойства.

### Грунтовые воды территорий с аридным климатом

Аридные области на территории СССР широко распространены в среднеазиатских республиках, занимают обширные пространства Казахстана, развиты в Прикаспийской низменности, Причерноморье и Предкавказье. В морфологическом отношении это равнинные территории, занятые степями, полупустынями, пустынями; предгорья и нижние части склонов гор; мелкосопочник Казахстана; столовые горы (Мугоджары, Устьурт и др.) (рис. 29). В аридных областях резко преобладает испарение над осадками.

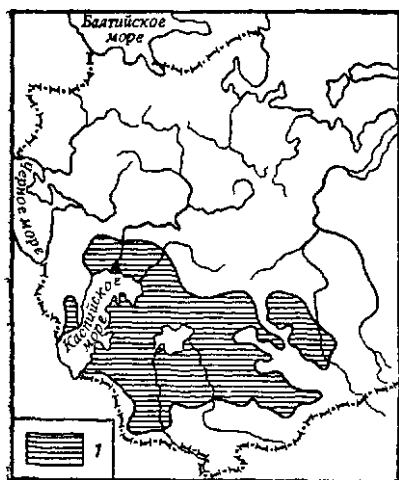


Рис. 29. Распространение аридных областей СССР (по О. К. Ланге, 1969):

1 — зона равновесия подземного стока и испарения

Водовмещающие породы — континентального и морского генезиса. Первые представлены в непосредственной близости к горам пролювием; на склонах гор, возвышенностей и холмов — делювием; в полупустынных равнинных районах — эоловыми образованиями; на обширных равнинных пространствах пустынь Средней Азии — древнеаллювиальными образованиями. Породы морского генезиса — это песчаноглинистые отложения четвертичного

(хазарского, бакинского, хвалынского) возраста, развитые в полупустынях Казахстана, Прикаспийской низменности, Предкавказья, Причерноморья.

Характер вмещения вод в породы преимущественно поровый, реже порово-трещинный. Глубины залегания вод колеблются от нескольких сотен метров: минимальные — вблизи рек, в предгорьях, в местных понижениях на равнинных территориях; значительные (десяtkи метров) — на преобладающей части равнинных

территорий; максимальные (первые сотни метров) — в пределах столовых гор. Для грунтовых вод аридных областей характерно пространственное и сезонное непостоянство уровня. Оно связано с особенностями климата и рельефа местности: понижение в рельефе и усиленное испарение вызывают здесь спад уровня воды к концу лета; поступление в грунтовый поток вод горных водотоков вызывает повышение уровня грунтовых вод в предгорьях в весенне-летнее время. На остальной территории их уровень посезонно изменяется слабо.

Грунтовые воды аридных областей формируются преимущественно за счет речных вод и атмосферных осадков, на отдельных участках значительна роль конденсации. Речные воды дают начало грунтовым водам значительных площадей. Так, в Каракумах они получают существенное питание из Амударьи. В отличие от районов с гумидным климатом в этих областях питание атмосферными осадками носит локальный характер, проявляющийся в стоке атмосферной влаги с гор и такыров. Инфильтрации атмосферных осадков в грунтовые воды способствуют также широко развитые песчаные холмы и наиболее проницаемые песчано-галечниковые образования сухих русел. Сток грунтовых вод, развитых в Средней Азии, Казахстане и в Прикаспийской низменности, осуществляется в Каспийское и Аральское моря; в Причерноморье — в Черное и Азовское моря; в Предкавказье — в Черное, Азовское и Каспийское моря. Частично воды стекают в реки, озера, бессточные котловины. Таким образом, разгрузка вод аридных областей в значительной степени осуществляется путем дренирования их морскими бассейнами, реками и озерами. Важна здесь также разгрузка грунтовых вод испарением. Участки испарения — понижения в рельефе разных размеров, в пределах которых уровень грунтовых вод близок к поверхности. Наиболее интенсивному испарению подвержены воды, залегающие на небольших глубинах (менее 6—8 м). На участках испарения поверхность земли часто покрыта солями. Такого рода понижения в рельефе в аридных областях носят название «шоров», «соров».

Химический состав грунтовых вод аридных областей разнообразен. Степень минерализации находится в пределах от 1,0 до 200 г/л и более; выделяется несколько групп вод с разной минерализацией: 1) менее 1,0 г/л; 2) от 1,0 до 10—20 г/л; 3) от 10 до 80 г/л; 4) более 80 г/л. По компонентному составу они подразделяются на гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный типы. Воды гидрокарбонатного типа пресные; сульфатного с минерализацией от 1,0 до 10—20 г/л; хлоридного — более 10—20 г/л. Воды гидрокарбонатного типа преимущественно кальциево-магниевые; сульфатного и хлоридного главным образом натриевые. Регионально распространены хлоридные натриевые воды с минерализацией от 10 до 80 г/л; они приурочены к равнинным территориям, удаленным от речных долин и горно-складчатых сооружений. Пресные и слабоминерализованные воды (с минерализацией до 10—20 г/л) приурочены к долинам рек, предгорьям, такырным

участкам, массивам развееваемых песков, руслам сухих рек. Сильноминерализованные воды имеют узколокальное распространение, будучи приуроченными к понижениям на равнине.

Изменения в составе грунтовых вод происходят в направлении их движения от областей питания речными водами и горными водотоками к обширным равнинным территориям и в направлении к региональным областям дренирования (Черному, Аральскому, Азовскому и Каспийскому морям). Изменения заключаются в увеличении минерализации подземных вод и смене компонентного состава от гидрокарбонатного типа через сульфатный к хлоридному. Изменения минерализации и компонентного состава вод взаимосвязаны. Они протекают по следующей схеме: воды с минерализацией до 0,5—0,7 г/л гидрокарбонатного и гидрокарбонатно-сульфатного состава сменяются водами с минерализацией от 0,7 до 3,0 г/л сульфатно-гидрокарбонатного и сульфатного состава и далее водами с минерализацией от 2,0 до 20 г/л сульфатно-хлоридного и хлоридно-сульфатного состава и, наконец, водами с минерализацией более 10—20 г/л хлоридного натриевого состава. Эти изменения можно записать следующим образом:  $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\text{Cl} \rightarrow \text{ClSO}_4 \rightarrow \text{ClNa}$ . По катионному составу воды, начиная с гидрокарбонатных и включая сульфатные, являются кальциево-магниевыми, а далее — натриевыми. Подземные воды карбонатного и сульфатного типов по сравнению с водами хлоридного типа распространены незначительно; они занимают узкие полосы вдоль рек и горных сооружений. Воды хлоридного типа широко распространены и приурочены к равнинным площадям. Все рассмотренные выше воды следует отнести к грунтовым водам регионального распространения.

Закономерное изменение минерализации и компонентного состава регионально распространенных грунтовых вод эпизодически нарушается участками опресненных или более концентрированных вод. Самостоятельное формирование более опресненных и более концентрированных по сравнению с гидрогеологическим фоном грунтовых вод аридных областей подтверждается замкнутостью изолиний минерализации и отдельных ионов (рис. 30, 31). О взаимосвязи формирования химического состава этих вод с гидрогеологической обстановкой свидетельствует соответствие конфигураций изолиний минерализации и отдельных компонентов гидроизогипсам. Участки опресненных вод связаны с местными очагами инфильтрации атмосферной влаги с такыров в окружающие их пески, с инфильтрацией в районах развееваемых песков и сухих русел. Участки вод более концентрированных, чем воды с гидрогеохимическим фоном, приурочены к местным понижениям в рельефе, характеризующимся повышенным испарением вод. Таким образом, пресные и сильноминерализованные грунтовые воды аридных областей имеют линзообразное залегание. Состав пресных вод линзообразного залегания чаще всего гидрокарбонатный кальциевый, магниевый или натриевый, реже — хлоридный натриевый, хлоридный натриево-кальциевый (магниевый) (рис. 32, 33).

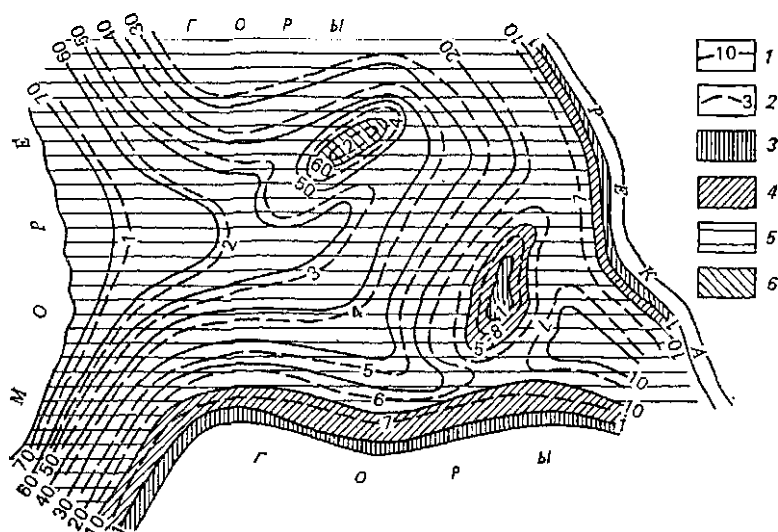


Рис. 30. Изменение степени минерализации и ионного состава грунтовых вод аридных областей:  
1 — изолиния степени минерализации вод, г/л; 2 — гидроизогипса, абс. м. Воды по ионному составу: 3 — гидрокарбонатные; 4 — сульфатные; 5 — хлоридные натриевые; 6 — хлоридные натриево-кальцево-магниевые

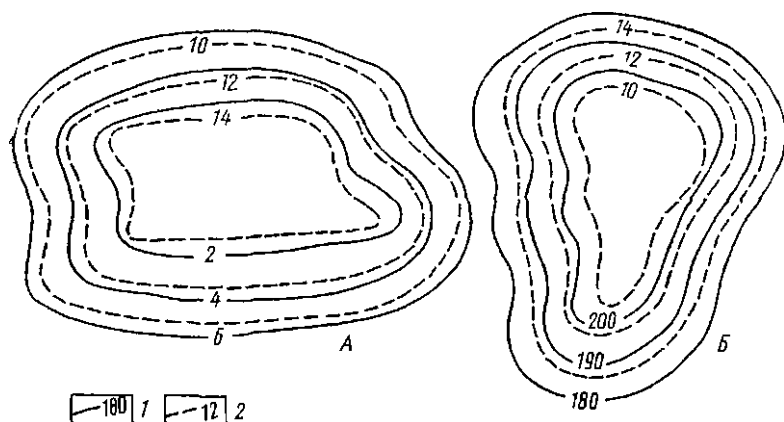


Рис. 31. Распределение степени минерализации и гидроизогипс грунтовых вод аридных областей на участках инфильтрации атмосферной влаги (А) и участках испарения грунтовых вод (Б):  
1 — изолиния степени минерализации вод, г/л; 2 — гидроизогипса, абс. м

Пресные и слабоминерализованные гидрокарбонатные кальциевые, магниевые или натриевые воды на всех участках их развития формируются путем углекислотного выщелачивания пород и гидролиза. Углекислота поступает в грунтовые воды с атмосферными осадками, горными водотоками, речными водами. При углекислотном выщелачивании карбонатных минералов формируются кальциевые и магниевые воды, а при гидролизе полевошпатовых пород — натриевые. Пресные воды хлоридного натриевого и

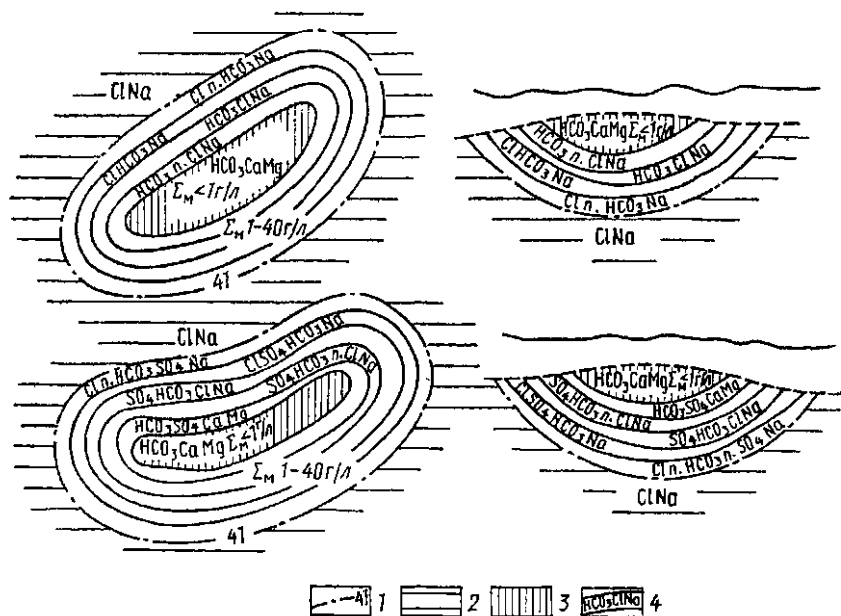


Рис. 32. Ионный состав длительно существующих линз пресных вод в аридных областях:

1 — граница между пресными и минерализованными водами; 2 — минерализованные  $\text{ClNa}$  воды; 3 —  $\text{HCO}_3\text{CaMg}$  воды центральной части линзы; 4 — изменение ионного состава воды в периферийной части линзы

хлоридного натриево-кальцевого (магниевого) состава формируются из атмосферной влаги, взаимодействующей с породами, обогащенными хлористыми солями. Среди пресных вод линзообразного залегания различаются линзы краткого и длительного существования. Первые более разнообразны по компонентному составу. Это объясняется кратким временем их взаимодействия с породами. За это время они извлекают из пород растворимые соли. Кроме хорошо растворимых солей они выщелачивают слабо-растворимые терригенные породы и карбонатные примеси. На участках развития линз длительного существования воды успевают промыть породы от хорошо растворимых солей. Поэтому со-



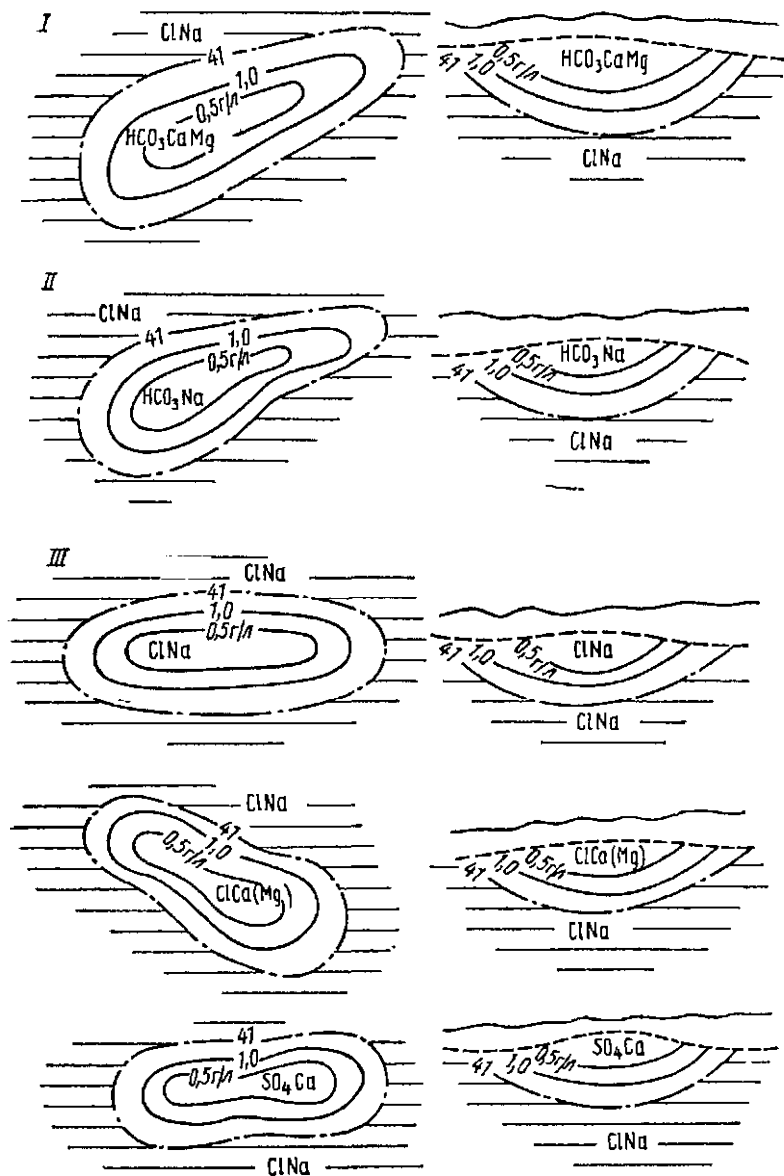


Рис. 33. Ионный состав кратковременно существующих линз пресных вод в аридных областях.

*I* — состав воды линз сформирован при взаимодействии с карбонатными минералами пород. *II*. Состав воды сформирован при взаимодействии с полеволупатовыми минералами песчаных пород. *III*. Состав воды линз сформирован при взаимодействии с хорошо растворимыми веществами пород

став вод длительного существования формируется за счет выщелачивания слаборастворимых пород, что обеспечивает их однообразный гидрокарбонатный состав.

Среди специалистов, занимающихся проблемой формирования вод аридных областей, значительное распространение получил взгляд, что пресные линзы длительного существования являются остаточными погребенными водами, сформировавшимися в отдаленные геологические времена. Так трактуется происхождение огромных линз пресных вод в Каракумской пустыне, в частности Ясханской линзы в долине сухого русла р. Узбоя. Есть и другие мнения. Например, считают, что современное формирование линз пресных вод происходит путем конденсации влаги в песках или питания за счет поверхностного стока с гор. Горное питание в ряде случаев действительно оказывает влияние на распространенность пресных вод в пределах равнинных участков, но необходимым условием для этого является хорошая проницаемость водовмещающих пород. Схематизированное рассмотрение изменения состава вод от центральных частей пресных линз по направлению к минерализованным водам регионального распространения позволяет выделить два вида изменений. Первый затрагивает длительно существующие линзы; изменения состава от гидрокарбонатных кальциевых (магнелиевых) к хлоридным натриевым либо к сульфатно-хлоридным, а затем — к хлоридным натриевым водам. Постепенность изменения состава вод объясняется, по-видимому, диффузией солей от минерализованных вод к участкам развития пресных вод. Второй вид изменения состава вод в направлении от пресных вод линзообразного залегания к минерализованным региональному распространения водам наблюдается на участках кратковременно существующих линз. Отличительная черта изменения — резкий переход от пресных вод к минерализованным хлоридным натриевым. Резкий переход в этом случае объясняется тем, что за краткое время существования линз пресных вод процессы диффузии не успевают проявиться.

Состав вод более концентрированных, чем гидрогеохимический фон, главным образом хлоридный натриевый и хлоридный натриевый с повышенным содержанием кальция, магния. Относительно большая минерализация рассольных вод линзообразного залегания в значительной степени объясняется помимо взаимодействия этих вод с засоленными породами также интенсивным их испарением и уменьшением объема (рис. 34).

Изменения химических свойств регионально распространенных грунтовых вод при движении от гор к равнинам так же, как при удалении от рек, носят зональный характер (см. рис. 30). Тот факт, что закономерное изменение степени минерализации и ионного состава грунтовых вод аридных областей от пресных к минерализованным происходит в направлении движения вод, свидетельствует о том, что увеличение минерализации и изменение компонентного состава вод в основных своих чертах — результат взаимодействия вод с породами. Формирование химического со-

става грунтовых вод аридных областей происходит при взаимодействии с породами.

Отличительной особенностью пород самой верхней части земной коры аридных областей является их засоленность хорошо растворимыми хлористыми солями, а также сульфатом кальция. По данным Л. В. Славяновой и М. С. Галицына (1970), водовмещающие породы в аридных районах Прикаспийской впадины и прилегающих районах практически все засолены. Водные вытяжки из песчано-глинистых пород, аргиллитов и известняков этой

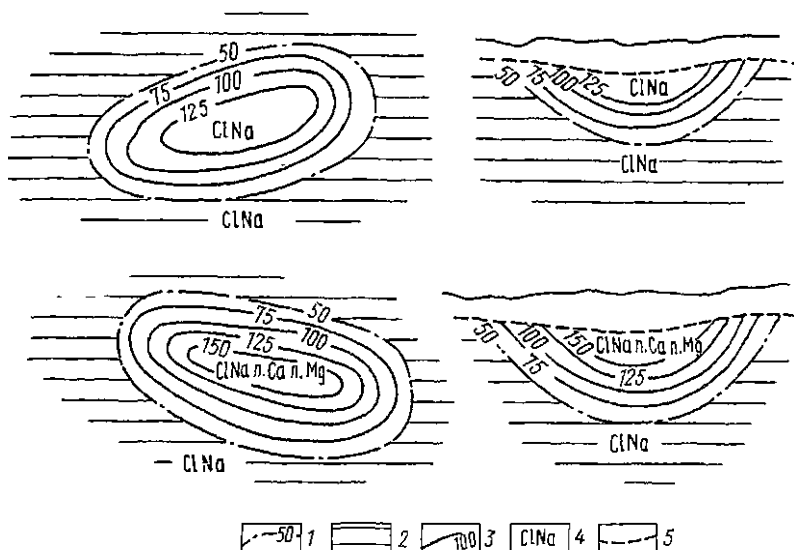


Рис. 34. Ионный состав линз рассольных вод в аридных областях:  
 1 — граница между минерализованными, регионально распространенными, грунтовыми водами и рассольными водами линз;  $\Sigma_{\text{M}}$  — минерализованных вод (г/л); 2 — минерализованные воды регионального распространения; 3 — изолиния  $\Sigma_{\text{M}}$  рассольных вод; 4 — формула химического состава вод; 5 — пьезометрическая поверхность грунтовых вод

территории хлоридного натриевого состава с минерализацией, значительно превышающей 1 г/л. Обогащенность пород солями является результатом континентального засоления. При неглубоком залегании подземных вод процессы засоления доминируют в обогащении их минеральными веществами. В аридных районах просачивающейся в породу влаги из-за недостаточного увлажнения не хватает для покрытия расхода воды на испарение — создаются восходящие капиллярные токи, преобладающие над инфильтрацией. При испарении в породе остаются и накапливаются растворимые соединения натрия, кальция, магния. В сезоны, когда уровень грунтовых вод повышается, вещества частично снова

переходят в воды. Особенно сильно континентальное засоление развито в пределах участков наибольшего испарения и формирования наиболее концентрированных вод. В результате континентального засоления в породах скапливаются помимо сульфата кальция и хлористого натрия соли хлористого магния, иногда кальция. Этим и объясняется хлоридный натриевый состав воды с повышенным содержанием кальция и магния в пределах замкнутых участков с усиленным испарением. В результате процессов растворения хорошо растворимых солей, накопленных в породах путем континентального засоления, воды аридных областей становятся сульфатно-хлоридными натриевыми ( $\text{SO}_4\text{п. ClNa}$ ,  $\text{SO}_4\text{ClNa}$ ,  $\text{ClSO}_4\text{Na}$ ,  $\text{Clп. SO}_4\text{Na}$ ), хлоридными натриевыми и хлоридными натриевыми с повышенным содержанием кальция, магния. Таким образом, соленые и рассольные грунтовые воды в аридных областях приобретают минерализацию в результате растворения солей, накапливаемых в породах при континентальном засолении.

В районах Прикаспийской впадины и ее обрамления значительное влияние на состав грунтовых вод оказывают соляные купола. Как правило, вблизи них воды имеют хлоридный натриевый состав и высокую степень минерализации (до 100 г/л и более). Такая минерализация в аридных областях на отдельных участках обуславливается также подтоком напорных вод по зонам тектонических нарушений. Л. В. Славяновой и М. С. Галицыным (1970) приводятся сведения о хлоридно-натриево-кальциевом составе и высокой минерализации грунтовых вод в некоторых районах (например, западное оз. Челкар) в связи с поступлением в них вод из нижележащих водоносных комплексов.

### **Пластовые воды краевых частей артезианских бассейнов**

К краевым частям артезианских бассейнов относятся те их части, в которых начинают формироваться из инфильтрационных вод грунтового типа пластовые слабонапорные воды с региональными фильтрационными потоками, подчиняющимися условиям пластов. Глубины залегания их от нескольких десятков и сотен метров до 1000 м и более. Большие глубины залегания возможны в условиях хорошей проницаемости пород. Они характерны для водоносных комплексов, сложенных песчаными породами и распространенными в геосинклинальных частях предгорных прогибов со значительным погружением пород. Примером являются аптские и альбские водоносные комплексы, широко распространенные в окраинных частях Русской платформы. Таким образом, в краевых частях артезианских бассейнов по условиям глубин залегания подземные воды делятся на две группы: 1) с относительно малыми глубинами порядка 300—500 м и 2) с глубинами около 1000 м и более. Малые глубины залегания характерны для пород с относительно слабыми фильтрационными свойствами и пород, сложенных соединениями с повышенной растворимостью.

Подземные воды, приуроченные к различным литологическим разностям, на близких глубинах залегания имеют различную минерализацию и компонентный состав. Выделяются карбонатные и терригенные бессульфидные, сульфатные и терригенные сульфидные, галогенные породы.

Подземные воды карбонатных и терригенных бессульфидных пород в краевых частях артезианских бассейнов имеют преимущественно хлоридный натриевый состав с минерализацией более 3—5 г/л (рис. 35), увеличивающейся до нескольких десятков. Уве-

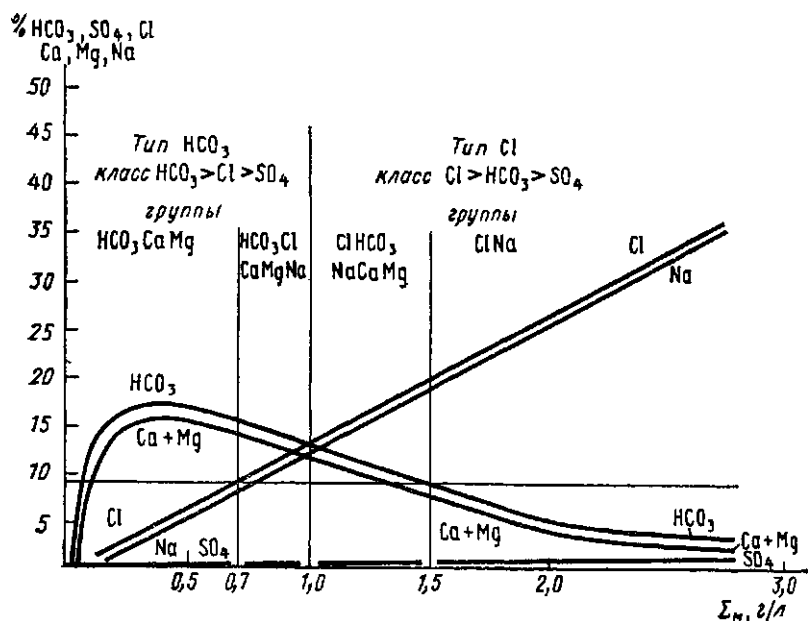


Рис. 35. Распределение подземных вод различного компонентного состава в зависимости от минерализации в краевых частях артезианских бассейнов, сложенных морскими осадочными породами

личение минерализации происходит в направлении погружения водоносных комплексов. Рассматриваемые хлоридные натриевые воды являются результатом дальнейшего преобразования грунтовых вод  $\text{ClHCO}_3\text{Na}$  состава, т. е. на участках регионального погружения вод в рассматриваемых условиях эти воды сменяются водами  $\text{ClNa}$  состава. Хлор и натрий в этих водах — результат перехода в них ионно-солевого комплекса. Подземные воды, приуроченные к сульфатным породам и терригенным с сульфидной минерализацией породам, в пределах краевых частей артезианских бассейнов имеют хлоридный натриевый состав с повышенным содержанием сульфатов, с минерализацией, изменяющейся в направлении погружения водоносных комплексов от 3—5 г/л до

нескольких десятков (рис. 36). Порядок изменения в компонентном составе вод в направлении возрастания минерализации:  $\text{SO}_4\text{ClNa} \rightarrow \text{ClSO}_4\text{Na} \rightarrow \text{ClNa}$ . Воды  $\text{SO}_4\text{ClNa}$  состава формируются из грунтовых вод  $\text{SO}_4\text{Na}$  состава посредством перехода в воду ионно-солевого комплекса в форме хлора и натрия.

Подземные воды, приуроченные к галогенным породам, в краевых частях артезианских бассейнов имеют хлоридный натриевый состав и в зависимости от состава галогенных пород повы-

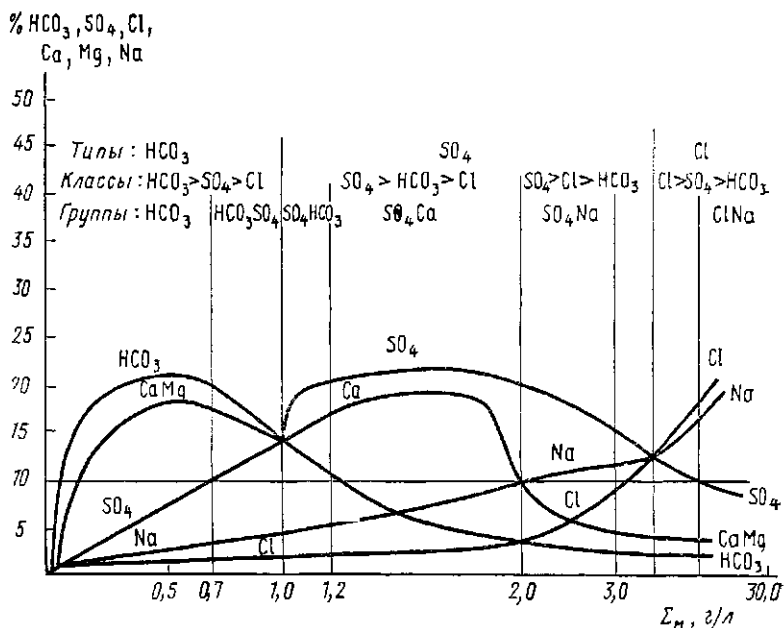


Рис. 36. Распределение подземных вод различного компонентного состава в зависимости от минерализации в краевых частях артезианских бассейнов, сложенных породами с сульфидами и сульфатными породами

шенные концентрации калия (в случае сильвинитов) и магния (в случае корналлитов). Минерализация этих вод несколько граммов на 1 л. Пластовые воды краевых частей артезианских бассейнов, приуроченные к терригенным и карбонатным породам, имеют в условиях хорошей проницаемости скорости фильтрации 0,1—0,05 м в год. Пластовые давления изменяются в широких пределах (25—250)  $10^5$  Па и более, гидростатические давления также имеют большой диапазон (1—10)  $10^6$  Па и более. Температура вод изменяется от нескольких десятков до 100° и чаще имеет аномальные величины как в сторону пониженных, так и повышенных их значений. Пониженные значения температуры на соответствующих глубинах являются результатом влияния атмосферных факторов, а повышенные — глубинных очагов.

Степень минерализации рассматриваемых вод колеблется в нескольких до 20—25 г/л. Главные ионы этих вод — гидрокарбонат-ион, хлор, натрий; повышено содержание кальция и магния. В зависимости от соотношения между гидрокарбонат-ионом и хлором воды характеризуются следующим химическим составом:  $\text{HCO}_3\text{ClNa}$  или  $\text{ClHCO}_3\text{Na}$ .

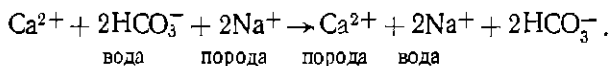
На территории СССР эти воды широко развиты в палеозое Днепровско-Донецкой впадины и краевых частей Русской платформы, в палеозое и мезокайнозое Предкарпатья и Закарпатья, в мезокайнозое Предкавказья, Средней Азии, Западной Сибири и Прикаспийской впадины. Формированию степени минерализации и ионов гидрокарбонатных вод до последнего времени уделялось мало внимания. В действительности же этот вопрос требует решения, так как эти воды содержат в ряде случаев повышенные количества некоторых микроэлементов, представляющих промышленный интерес. Формирование этих вод некоторыми исследователями связывается с процессом метаморфизации седиментационных вод, заключающимся в разбавлении седиментационных вод атмосферными осадками. При этом уменьшается степень минерализации седиментационных вод; хлоридный состав сменяется на хлоридно-гидрокарбонатный. Разбавление седиментационных вод атмосферной влагой не следует представлять в качестве механического процесса. Автором (1969) проведено сравнение ионного состава современных гидрокарбонатных вод с составом разбавленных седиментационных вод и установлено их различие. Так, в подземных водах со степенью минерализации 10, 20, 35 г/л присутствует  $\text{NaHCO}_3$ , которого нет в разбавленной до этих минерализаций седиментационной воде (разбавление получено расчетным путем). В подземных водах отсутствует  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$ , присутствующие в разбавленной седиментационной воде. Ионный состав седиментационной воды как неразбавленной, так и разбавленной до минерализации 10 и 20 г/л одинаков, различия только количественные. В целом отличие современных подземных вод от седиментационных заключается в пониженных  $\Sigma_m$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$  и повышенном содержании  $\text{HCO}_3$ . Отличия состава седиментационных разбавленных и подземных вод свидетельствуют о том, что рассматриваемые подземные воды формируются активным путем, в котором велика роль их взаимодействия с породами.

Е. В. Посохов (1968) отмечает, что среди многочисленных факторов формирования рассматриваемых подземных вод ведущими являются: 1) выветривание натриевых силикатных пород; 2) биохимическое восстановление сульфатов натрия; 3) вытеснение из коллоидного комплекса обменных ионов натрия; 4) обменные реакции ионов водорода в растворе на ионы натрия в кристаллической решетке минералов. Наиболее обосновано формирование указанных вод, по мнению Е. В. Посохова, путем глубокого и длительного взаимодействия вод с породами, при котором преобразуются их составы. Этот процесс связан с присутствием больших количеств углекислоты и действием фактора времени.

Обменным реакциям ионов водорода в растворе на ионы натрия в кристаллической решетке минералов, т. е. процессу гидролиза, благоприятствуют зоны тектонических разломов, прикрытые слабопроницаемыми породами. Г. И. Пустовалова и Л. Г. Учителева (1968) на примере Западной Сибири, Предкавказья, Апшерона и Куринской впадины показали, что появление «щелочных» вод регионального развития обязано литолого-фациальным особенностям водовмещающих пород и степени обогащения их органическим веществом. Метаморфизация органического материала и взаимодействие продуктов метаморфизации с окружающими породами и водами ведут к обогащению подземных вод гидрокарбонатами натрия.

А. Г. Коссовская (1962) и Е. А. Басков (1968) склоняются к выводу, что в карбонатных, песчано-глинистых и угленосных отложениях в результате взаимодействия с ними подземных вод последние приобретают гидрокарбонатный и хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав с минерализацией до 5—10 г/кг. Чаще всего разложению поддаются биотит, пироксен, амфибол и кальциево-натриевый плагиоклаз, замещаются они цеолитами и кальцитом.

Многими исследователями отмечается, что при наличии глинистых разностей пород с натрием в поглощенном комплексе формируются гидрокарбонатные воды катионного обмена. В их составе главные ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ . Наличие натрия в поглощенном комплексе глинистых пород объясняется их морским происхождением. Глинистые разности с натрием в обменном комплексе присутствуют обычно в разрезах всех водоносных комплексов осадочных пород, но в случае карбонатных пород, в которых глинистые разности представлены глинистым цементом, емкость обмена меньше. Обмен протекает между поглощенным комплексом и гидрокарбонатными кальциевыми или магниевыми водами, т. е. водами углекислотного выщелачивания карбонатных пород и карбонатных примесей к терригенным породам. Обмен происходит по схеме



Та часть ионов натрия в гидрокарбонатно-хлоридных натриевых водах, которая эквивалентна хлору, формируется так же, как и хлор, за счет ионно-солевого комплекса пород. О значительной роли пород и углекислоты в формировании гидрокарбонатных натриевых и гидрокарбонатно-хлоридных натриевых подземных вод платформ, предгорных прогибов и межгорных впадин высказываются ряд других исследователей.

По мнению автора, главные источники вещества в рассматриваемых водах — породы и углекислота, а главные факторы, обуславливающие взаимодействие вод с породами, — структурно-тектонические и гидрогеологические условия. Структурно-тектонические условия формирования вод заключаются в положении этих



вод в пределах платформенных структур, характеризующихся относительно высокими гипсометрическими отметками или соседством с горно-складчатыми областями. Это обеспечивает значительное инфильтрационное питание рассматриваемых вод. Условия формирования вод заключаются главным образом в повышенной подвижности вод, что способствует распространению инфильтрационного влияния на значительные (до 1000 м и более) глубины. Структурно-тектонические и гидрогеологические условия влияют на формирование вод с позиции усиления атмосферного инфильтрационного питания. Относительно близкое положение гидрокарбонатных вод к областям инфильтрации обеспечивает постоянный приток в них свежих порций углекислоты. О значительном содержании углекислоты в этих водах свидетельствует соотношение в водах разного состава атмосферных и глубинных газов. В гидрокарбонатных водах преобладают углекислота и кислород и практически отсутствует сероводород, в удаленных от областей инфильтрации хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых водах кислород практически отсутствует, углекислоты меньше, чем в гидрокарбонатных водах, преобладает сероводород. Помимо атмосферной углекислоты в формировании гидрокарбонатных вод принимают участие термометаморфическая, биогенная и глубинная углекислота. Присутствие термометаморфической углекислоты определяется залеганием водоносных комплексов с гидрокарбонатными водами на значительных глубинах и наличием среди пород карбонатного материала, что обеспечивает его термометаморфическое разложение. Содержание биогенной углекислоты определяется присутствием среди водовмещающих пород глинистых, обогащенных органическим веществом, разностей и преобразованием его с выделением углекислоты. Положение гидрокарбонатных вод на больших глубинах обуславливает возможность участия в углекислотном выщелачивании пород глубинной углекислоты. Большая миграционная подвижность углекислоты способствует участию глубинной углекислоты в формировании гидрокарбонатных вод с относительно незначительными глубинами залегания.

В системе «подземная вода — порода» при участии углекислоты развиваются процессы углекислотного выщелачивания.

Наряду с углекислотным выщелачиванием осуществляется переход в воду хлора и натрия в виде ионно-солевого комплекса. В результате углекислотного выщелачивания натрийполевошпатовых пород в воде формируются в эквивалентных количествах гидрокарбонат-ион и натрий. Другая часть натрия, эквивалентная хлору, а также хлор формируются за счет ионно-солевого комплекса. Воды получают гидрокарбонатно-хлоридный и хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав. В условиях значительной глинистости пород морского генезиса, содержащих в поглощенном комплексе преимущественно натрий, между водой и породой протекает процесс катионного обмена и вода обогащается еще и обменным натрем.

Воды, приуроченные к терригенным и карбонатным отложениям. Глубины их залегания колеблются от нескольких сотен до 6—8 тыс. м и более. Мощности водоносных комплексов, сложенных терригенными и карбонатными породами, достигают нескольких сотен метров. Карбонатные породы представлены известняками, доломитами и другими разностями; терригенные — кварцевыми, полевошпатовыми песчано-глинистыми разностями. Водоносные комплексы терригенных и карбонатных отложений распространены в палеозое (преимущественно в девоне и карбоне) Русской платформы, Прикаспия, Предуральского прогиба; в кембрии Ангаро-Ленского артезианского бассейна; в мезокайнозое Северного Кавказа, Сибири, Средней Азии. По характеру вмещения в породы они являются: 1) в случае приуроченности к терригенным породам — порово-трещинными и трещинно-поровыми; 2) карбонатным — преимущественно трещинными. Минерализация рассматриваемых вод в целом изменяется от 25—30 до 500 г/л и более. Для подземных вод отдельных водоносных комплексов конкретных артезианских бассейнов характерны более узкие пределы колебания минерализации; как правило, они составляют несколько десятков граммов в 1 л. Различна минерализация подземных вод, приуроченных к разным в стратиграфическом отношении водоносным комплексам. Менее минерализованы воды относительно молодых артезианских бассейнов; чем древнее артезианский бассейн, тем более минерализованы воды. Так, минерализация подземных вод кембрийских водоносных комплексов Ангаро-Ленского артезианского бассейна более 500 г/л; палеозойских водоносных комплексов артезианских бассейнов Русской платформы до 200 г/л и более; мезокайнозойских водоносных комплексов Западно-Сибирского и других артезианских бассейнов до 100 г/л и более. Исходя из компонентного состава, подземные воды терригенных и карбонатных отложений делятся на две группы с конкретным диапазоном минерализации. В первую группу входят хлоридные натриевые воды с максимальной минерализацией до 300 г/л, содержание в них хлора и натрия составляет 90—95%. Эти воды содержат многие микрокомпоненты, некоторые из них (бор, бром, стронций, иод) в повышенных концентрациях. Изменения в составе хлоридных натриевых вод происходят в результате возрастания минерализации за счет концентрации хлора, натрия и незначительно кальция и магния.

Ко второй группе относятся хлоридные воды с главными катионами натрием, кальцием, магнием в разных соотношениях и с максимальной минерализацией 400—500 г/л. Для них характерны малые концентрации сульфатов (0,01—1,0, реже 3% общей минерализации) гидрокарбонатов (0,01—0,5% минерализации) и повышенные концентрации брома, стронция, бора, иода. Изменения в составе этих вод касаются минерализации и компонентов. Минерализация вод возрастает в направлении погружения водонос-

ных комплексов. В этом же направлении изменяются соотношения между катионами при сохранении хлора в качестве главного аниона. Возрастают абсолютные содержания хлора, натрия, кальция, магния (кальция и магния больше). В целом в направлении погружения водоносных комплексов изменения в компонентном составе вод по мере возрастания минерализации выражаются следующим рядом:  $\text{ClNa} \rightarrow \text{ClNaCa} \rightarrow \text{ClNaCaMg} \rightarrow \text{ClCaNaMg} \rightarrow \text{ClCaMg} \rightarrow \text{ClCaMgNa}$ . В подземных водах этой группы  $\text{Cl} > \text{Na}$ .

Формирование химического состава подземных вод, приуроченных к терригенным и карбонатным отложениям, следует рассматривать относительно: 1) эквивалентных хлора и натрия, т. е. хлоридных натриевых вод (первая группа); 2) кальция и магния в водах второй группы.

Для объяснения формирования высоких концентраций хлора и натрия в подземных водах терригенных и карбонатных отложений погруженных частей артезианских бассейнов можно использовать литературные сведения о формировании в целом минерализации соленых и рассольных вод.

Гипотезы, касающиеся формирования минерализации соленых и рассольных вод, делятся на седиментационные и магматогенные. Первые имеют несколько разновидностей. Одна из них рассматривает соленые и рассольные подземные воды, в том числе хлоридные натриевые, в качестве остаточных вод древних седиментационных бассейнов (Каменский, 1958; Зайцев, 1962). М. Г. Валяшко рассматривает формирование рассолов с позиции гравитационного перемещения соленых и рассольных вод в вертикальном разрезе. В гравитационном поле Земли устойчивым будет состояние, когда жидкость с наибольшей удельной массой будет занимать в разрезе наиболее низкое положение, а наиболее легкая — наиболее высокое положение. В случае, если над легкой жидкостью появится тяжелая, будут происходить процессы, стремящиеся поменять эти жидкости местами и привести их к равновесному состоянию. Перемещение происходит струями сквозь пласты; через глинистые прослои жидкость также перемещается, только в этом случае медленнее. В результате в самых нижних частях разреза скапливаются наиболее плотные, концентрированные растворы, вытесняя оттуда менее плотные растворы. Если в разрезе имеются соленосные отложения или отложения бассейнов повышенной солености, все нижерасположенные отложения оказываются пропитанными более или менее концентрированными седиментационными растворами, являющимися по своему генезису маточными рассолами того солеродного бассейна, в котором сформировались соленосные отложения.

Есть основные возражения, вызываемые данной гипотезой: 1) на обширных территориях земной коры, заключающей соленые и рассольные воды, отсутствуют галогенные периоды; 2) на территориях, в разрезе которых присутствуют галогенные породы, подземные воды подстилающих водоносных комплексов менее минерализованы, чем воды соленосных отложений, или характеризу-

ются изменчивой по вертикали минерализацией (палеозой юго-востока Русской платформы). Формирование рассолов в терригенных и карбонатных отложениях за счет перетоков вниз из соленосных пород имеет, скорее всего, узколокальное распространение и приурочено к плоскодонным участкам платформенных впадин, испытывавших в геологическом прошлом преимущественное погружение.

Ряд исследователей рассматривают формирование соленых и рассольных подземных вод терригенных и карбонатных отложений с гравитационных позиций, подразумевающих гравитационное воздействие на водную массу толщ пород, которые ее перекрывают (Вассоевич, Мухин, 1965 и др.). Каждый из глубокозалегающих водоносных комплексов перекрыт обычно толщей водоносных пород различной мощности. Эти толщи оказывают на водоносные комплексы давящее воздействие. Если в породах водоносного комплекса, испытывающего это воздействие, присутствуют глинистые разности (а чаще всего они есть), то из них выжимается вода. При этом часть внешней нагрузки воспринимается минеральными частицами породы, а другая — поровой водой. В порах, заполненных водой, возникает избыточное гидростатическое давление, под влиянием которого из породы выжимается вода. Выжимание воды и уплотнение при этом породы продолжается до тех пор, пока приложенная нагрузка не перераспределится на минеральный скелет породы. Поскольку наибольшее давление наблюдается в центральных частях отрицательных структур, вода отжимается в вышележающие проницаемые породы. Огромные объемы воды, отжимаемые из глинистых пород, разгружаются по перифериям артезианских бассейнов, в его бортовых частях по воздымающимся пластам, а также по разломам. Так как поровые воды глинистых пород являются седиментационными, то вследствие их перемещений подземные воды артезианских бассейнов должны быть также седиментационными. Исходя из данной гипотезы некоторые исследователи считают, что соленые и рассольные подземные воды платформенных областей, предгорных прогибов, межгорных впадин — это остаточные седиментационные воды, выжимаемые в водоносные комплексы из глинистых пород под влиянием геостатического давления.

Для объяснения формирования всех соленых и рассольных пластовых вод терригенных и карбонатных отложений эту точку зрения принять безоговорочно нельзя, так как она находится в противоречии с гидродинамическими условиями водоносных комплексов артезианских бассейнов, предусматривающими движение вод от повышенных к пониженным частям структур. Кроме того, можно высказать предположение, что основная масса поровых вод вытесняется в виде иловых вод из осадка в самом начале действия на осадок геостатического давления (при перекрытии осадка новыми его порциями мощностью в несколько сантиметров) в открытый морской водоем. В настоящее время еще неясен вопрос относительно состава отжимаемых вод в целом и состава отдель-

ных порций вод, отжимаемых из пород в определенной последовательности. Некоторые гидрогеохимические явления могут быть объяснены с позиций выжимания вод из глинистых пород в коллекторы в ходе геологической истории. Так, по мнению Ю. В. Мухина (1965), в отдельные периоды геологического времени на локальных участках под давлением вышележащих толщ или, наоборот, в результате снятия давления происходит уплотнение породы и выжимание из нее воды или разуплотнение породы и поступление в нее воды. В этом перемещении участвуют воды различного состава, что в каждом конкретном случае определяет своеобразие гидрогеохимической обстановки.

Магматогенные точки зрения формирования соленых и рассольных подземных вод в общих чертах сводятся к влиянию: 1) тепла глубин; 2) вещества глубин на формирование соленых и рассольных подземных вод. Некоторые исследователи (Альтовский, 1958; и др.) предполагают, что под влиянием увеличивающейся с глубиной температурой происходит испарение подземной воды, вследствие чего теряется часть воды и увеличивается концентрация оставшейся части. Механизм действия подземного испарения М. Е. Альтовский объясняет так: «Рассеянные в подземной воде мельчайшие пузырьки газа и являются той газовой фазой, внутри которой происходит подземное испарение всех подземных вод, в том числе и глубоких напорных... Большая часть смеси газов и водяных поров рассеивается в земной коре и улетучивается вновь в атмосферу путем вертикальной диффузии и выделения спонтанных газов, идущих вверх по восстанию слоев или глубоким тектоническим трещинам». Объяснение механизма испарения не подтверждено количественно и большинством гидрогеологов не признается. Действие вещества земных глубин на соленые и рассольные подземные воды рассматривается в региональном плане. Поступлением вещества глубин в водоносные комплексы объясняется высокая минерализация заключенных в них вод. Вещество глубин оказывает влияние на химический состав подземных вод практически только в районах современной или недавней прошлой вулканической деятельности.

Мнение о ювенильном характере вод земной коры поддерживается геохимиками, в работах которых своеобразно и интересно показываются пути формирования подземных вод. По мнению одних, молекулы воды и вещества вод — продукт глубинных недр Земли. Допускается взаимодействие глубинных возгонов с породами земной коры. Так, А. П. Виноградов (1964) придает большое значение воздействию глубинной HCl на породы земной коры, в результате чего в водный раствор поступают вещества из пород, в частности натрия. Обращается внимание на концентрирование глубинных возгонов. По В. М. Дерпгольцу (1972), повышение концентрации глубинных возгонов — следствие расходования молекул воды на построение минералов при кристаллизации магматических расплавов.

Значительное развитие в земной коре осадочных фаций повышенной солености привело к выводу об их существенной роли в формировании современного гидрогеохимического облика земной коры. Интерес представляет теоретический анализ миграции хлора и натрия в подземных водах на основе физико-химической гидродинамики, выполненный С. И. Смирновым. Автором были сделаны выводы о том, что в подземных водах большинства районов не содержится веществ морских вод древнее кайнозойских, а также о том, что аномально высокая концентрация хлора и натрия в подземных водах, заключенных в терригенных и карбонатных породах, — результат диффузионного рассеяния этих элементов от залежей галогенных пород. Выше было указано на ряд положений, противоречащих седиментационному представлению формирования соленых и рассольных хлоридных натриевых вод. Рассмотрение высокоминерализованных хлоридных натриевых подземных вод в качестве седиментационных, захороненных не имеет серьезных оснований из-за различия в составе тех и других. Современные подземные воды часто значительно более минерализованы, чем седиментационные. Они содержат в больших количествах хлор и натрий; в них меньше, чем в седиментационных, сульфат-иона и намного больше кальция и магния (табл. 30).

К. Е. Питьевой (1969, 1971) предполагается, что в сложных путях формирования соленых и рассольных хлоридных натриевых вод терригенных и карбонатных отложений главное — это одновременное проявление процессов привноса в воды хлора и натрия и процессов их концентрирования. Источники хлора и натрия — атмосферная влага, седиментационные воды и вмещающие породы. Строгую количественную оценку источников хлора и натрия каждого отдельно и всех вместе провести трудно. Можно предположить, что все они при рассмотрении каждого в отдельности малы, но в совокупности ощутимы. Наименее существенны атмосферные осадки. Хлор и натрий седиментационных вод, даже при допущении полного сохранения, могли бы составить пятую — десятую часть современных хлоридных натриевых вод. Более значительная роль пород в обогащении хлором и натрием, особенно роль водно-растворимой части пород. Сам факт присутствия хлора в терригенных и карбонатных породах не оспаривается. Хлор присутствует в породах разных районов Советского Союза. По А. П. Виноградову (1955), в осадочных породах земной коры 0,016% хлора. Он обнаружен в отжатых илах Черного моря (Красищева, Шишкина, 1959) и отжатых глинах глубоких водоносных горизонтов (Козин, 1958). В составе водных вытяжек терригенных и карбонатных пород, как правило, NaCl 90%. Иногда степень минерализации водных вытяжек достигает нескольких граммов в 1 л. По-видимому, хлор и натрий водовмещающих пород являются существенным источником для вод, вмещенных непосредственно в данные породы.

Формирование хлоридных натриевых вод происходит непосредственно в пределах каждого конкретного водоносного комплекса.

**Состав морской воды нормальной и пониженной солености  
и хлоридных натриевых подземных вод, заключенных в терригенных  
и карбонатных отложениях**

Ионы	Единица измерения	Вода	
		морская	подземная
$\Sigma_{\text{M}}$	г/100 г	1,3—3,55	1—26
$\text{Cl}^-$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,5—1,967 40—55,33	0,4—14,5 40—60
$\text{SO}_4^{2-}$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,3—0,274 23—7,71	0,0035—0,24 0,3—1,0
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,02—0,008 1,5—0,23	0,001—0,07 0,1—0,3
$\text{Na}^+$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,3—0,09 23—30,66	0,3—9 30—35
$\text{K}^+$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,01—0,04 0,7—1,12	0,003—0,1 0,3—0,4
$\text{Ca}^{2+}$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,036—0,43 3—1,21	0,002—1,0 0,2—4,0
$\text{Mg}^{2+}$	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,078—0,133 6—3,74	0,0015—1,0 0,15—4,0
Br	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,0007—0,007 0,055—0,12	0,0006—0,05 0,006—0,2
B	г/100 г % от $\Sigma_{\text{M}}$	0,0005 0,015	0,001—0,03 0,1—1
Формула воды		$\text{ClNa} \cdot \text{SO}_4 - \text{ClSO}_4 \text{Na} \cdot \text{Mg}$	$\text{ClNa}$

Об этом свидетельствует и качественное сравнение распределения хлора и натрия в подземных водах и во вмещающих их породах.

Главный источник хлора и натрия для пластовых высокоминерализованных вод — это водовмещающие породы. В зависимости от обогащенности пород хлором и натрием они могут полностью или частично обеспечивать хлоридный натриевый состав вод. Количества хлора и натрия, которые при полном их извлечении водой из карбонатных пород могли бы перейти в воду по расчету,

произведенному для водоносного комплекса  $C_1-C_2$  юго-востока Русской платформы, составляют соответственно 53,5 и 49,3 г/л, т. е. около 50% хлора и натрия, содержащихся в современных хлоридных натриевых водах этого комплекса. Можно предположить, что в отдельные времена породы водоносных комплексов  $C_1-C_2$  (а также других) содержали значительно больше хлора и натрия. Часть их в течение длительного геологического времени перешла в воды, обусловив их высокую минерализацию. В комплексах  $P_{2u}-kz_1$  и  $P_{1as}, s$ , а Северного Прикаспия на участках с пониженными давлениями и сложенных терригенными и карбонатными породами хлора и натрия в хлоридных натриевых водах в два раза больше, чем можно было бы их получить при извлечении из пород. В этих же комплексах на участках с повышенными давлениями хлор и натрий в водах в 20 раз (иногда более) превышает количества, которые могут быть извлечены водами из пород. Недостача хлора и натрия в породах может компенсироваться в водах концентрированием, что происходит в течение длительного геологического времени. В водах гидрогеологически малоактивных участков концентрирование проявляется значительнее, чем в водах активных участков.

Формирование повышенных концентраций кальция в минерализованных водах терригенных и карбонатных отложений глубоких частей артезианских бассейнов многие исследователи связывают с породами. Однако породы в качестве источников кальция в водах рассматриваются исследователями по-разному. Многие отводят главную роль в качестве источника кальция поглощенному комплексу пород. В литературе представление об обогащении минерализованных подземных вод кальцием получило распространение под названием «прямой метаморфизации», которой подвержены седиментационные воды. Процесс прямой метаморфизации предполагает, что до настоящего времени сохраняется седиментационная природа вод, изменяется характер и содержание в воде катионов. В процессе геологической истории вода теряет магний и в ней появляется кальций эквивалентный магнию. Сторонником этой гипотезы является М. Г. Валяшко и др. Большую роль катионному обмену в формировании хлоридных кальциевых вод приписывали В. А. Сулин (1948) и Г. Н. Каменский (1955). По их мнению, хлоридные кальциевые рассолы формируются из хлоридных натриевых за счет обмена натрия воды на кальций поглощенного комплекса пород. Такой обмен осуществляется накоплением в водах больших количеств натрия и вытеснением им кальция (или магния) из поглощенного комплекса пород.

Многие исследователи предполагают, что кальциевый состав хлоридных кальциевых вод был сформирован в периоды существования древних морей непосредственно в их бассейнах. До настоящего времени нет единой точки зрения на состав воды морей и океанов. Одни исследователи считают состав морского океана в геологической истории неизменным (Валяшко и др.), другие — что его состав менялся в зависимости от физико-географических усло-



вий прошлых геологических эпох. Исходя из предположения, что состав вод морей прошлых геологических эпох был иным, нежели вод современных морей, А. Н. Бунеев (1956) провел экспериментальные исследования, в результате которых пришел к выводу, что хлористый кальций в подземных водах — следствие метаморфизации вод морей в прошлые геологические эпохи. Метаморфизация протекала непосредственно в морском бассейне. Она состояла в катионном обмене кальция терригенного материала, приносимого с суши пресными гидрокарбонатными кальциевыми водами в моря в значительных количествах в периоды трансгрессий, на натрий морской воды. Е. В. Посохов (1962) склонен также считать, что в минувшие геологические эпохи существовали хлоридные натриевые моря. Однако их формирование он объясняет по-иному: ионно-обменные реакции в глубоких горизонтах земной коры имеют очень незначительное распространение из-за уменьшения степени коллоидности пород в этих условиях и перевода в необменное состояние большей части обменных катионов. По мнению Е. В. Посохова, седиментационные воды древних, особенно палеозойских бассейнов осадконакопления, изначально имели хлоридный натриево-кальциевый состав. Формировался он следующим образом: в атмосфере палеозойского времени было много углекислоты, что способствовало выпадению из воды морей доломитов, а не известняков. При этом кальций оставался в морской воде, накапливался в ней, что приводило к формированию хлор-кальциевой седиментационной воды, захороненной в глубоких пластах.

Многие исследователи при объяснении формирования минерализованных хлоридных кальциевых вод терригенных и карбонатных отложений большое внимание уделяют физико-химическим процессам взаимодействия вод с породами. А. Н. Павлов и В. Н. Шемякин (1968) указывают на взаимодействие хлоридных натриевых вод с плагиоклазами и на огромное значение этого процесса в преобразовании состава вод. Они отмечают, что при такого рода взаимодействии происходит альбитизация плагиоклаза, течение процесса возможно из-за неустойчивости плагиоклаза в хлоридных натриевых водах. Воздействие вод натриевого состава может привести к полной альбитизации плагиоклаза. В результате в водах повышается концентрация ионов кальция.

По данным Н. В. Лонгвиненко (1957), А. Г. Коссовской (1962) и других авторов, при значительном (до глубин 3—5 тыс. м) погружении песчано-глинистых морского генезиса отложений в результате возрастания давления и температуры в них происходит растворение и регенерация кварца и полевых шпатов. По мнению Е. А. Баскова (1968), при погружении морских осадочных отложений с ними непрерывно взаимодействуют воды, вследствие чего преобразуется состав и вод и отложений. Так, в стадию диагенеза сульфатно-хлоридные магниевые-натриевые морские воды песчано-глинистых отложений преобразовываются в хлоридные кальциево-натриевые воды. При этом в отложениях

появляются аутигенные кальцит, анкерит, сульфиды, гидроокислы железа и др.

По мнению В. И. Лебедева (1965), хлоридные магниевые воды стадии галогенеза, переходя в стадию диагенеза, претерпевают изменения и становятся хлоридными кальциевыми в результате замены магния маточных рассолов на кальций пород. В. И. Лебедев отмечает, что наиболее распространенным является процесс диагенеза гипергенных силикатов. В гипергенных условиях имеет место нарушение закона плотнейшей упаковки кристаллических веществ. При переходе в другие условия (диагенеза) кристаллические вещества будут стремиться к плотнейшей упаковке. В силикатных породах, содержащих в гипергенных условиях значительные количества СаО, в условиях диагенеза происходит перераспределение катионов. В этом перераспределении принимают участие воды. Седиментационные хлоридные магниевые воды меняют магний на кальций минералов, что энергетически выгодно. Обмен катионами между водой и минералами происходит на глубинах 1000—2000 м при повышенных температуре и давлении. По мнению В. И. Лебедева, образование хлоркальциевых рассолов в земной коре может происходить различными путями, но обязательно должно подчиняться энергетическим законам физикохимии.

По мнению Е. К. Питьевой, объяснение формирования высоких концентраций кальция и магния в минерализованных водах терригенных и карбонатных отложений с седиментационных позиций вызывает серьезные возражения, и в первую очередь на основании значительного различия в составе седиментационных вод стадии терригенных и карбонатных осадков и современных подземных вод, заключенных в терригенных и карбонатных породах. В частности, подземные хлоридные натриево-кальциевые и хлоридные натриево-кальциево-магниевые воды отличаются от седиментационных вод значительно большими величинами степени минерализации, большим содержанием хлора, натрия, кальция, магния и меньшим процентным содержанием сульфат-иона (табл. 31). Не получается даже очень приближенный баланс по

Таблица 31

Состав подземных хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных натриево-кальциево-магниевых и седиментационных вод бассейнов накопления терригенных и карбонатных осадков

Характеристика вод	$\Sigma_m$	$Na^+ + K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$
Седиментационные воды	35	10,35	1,30	0,41	19,35	2,70	0,14
Водоносный комплекс $D_2 - C_1$	220	52,4	2,4	9,82	152,4	0,91	0,15
Водоносный комплекс $D_2 - D_3$	270	71,0	3,8	29,74	169,0	0,04	0,06

кальцию и магнию между подземными и седиментационными водами, а именно количество кальция в подземных водах значительно превышает количество магния в седиментационных. Кроме того, в подземных водах многих районов помимо кальция высоко содержание и магния, т. е. количество магния в подземных водах превышает количество магния в седиментационных водах. Это свидетельствует о том, что кальций и магний в высокоминерализованные подземные воды поступали и поступают вероятно из пород.

Процессы перехода кальция и магния в подземные воды — это физико-химические процессы сложного характера, обуславливающие переход этих компонентов в подземную воду. Переход кальция и магния осуществляется в подземные воды, главными компонентами которых являются хлор и натрий. Таким образом формирование кальция и магния осуществляется в миграционной системе подземная вода хлоридного натриевого состава — терригенная и карбонатная (или терригенно-карбонатная) порода.

Как показали региональные исследования, поведение ионов в хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных натриево-кальциево-магниевых водах близко к их поведению в хлоридных натриевых водах. В целом хлоридные натриево-кальциевые и хлоридные натриево-кальциево-магниевые воды сохраняют главные черты хлоридных натриевых вод. Исключение составляют кальций и магний, содержание которых в этих водах значительно возрастает с повышением минерализации (в хлоридных натриевых водах их содержание также возрастает, но слабо). Отсюда можно сделать вывод, что формирование хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных натриево-кальциево-магниевых вод — дальнейшее развитие хлоридных натриевых вод при условии поступления в последние значительных количеств кальция и магния. Характер процессов привноса кальция и магния в воды, показанный экспериментально и на региональном материале, различен для подземных вод, приуроченных к карбонатным, песчаным и глинистым породам. В первом случае кальций и магний поступают в подземные воды путем разложения известняков и доломитов хлоридными натриевыми водами с повышенной ионной силой. Разложение без количественной оценки, а только с качественных позиций можно представить следующим образом. В результате метасоматических замещений между водой и песчаными породами формируются хлоридные натриево-кальциевые воды. Во втором случае преобладают процессы метасоматического замещения кальция в кристаллических решетках плагиоклазов на натрий подземных вод. В водах, вмещенных в глинистые и другие обогащенные глинистым материалом породы, значительна роль катионного обмена, что подтверждено экспериментально фильтрацией растворов при атмосферном и повышенном давлениях через глинистые породы и при их центрифугировании. Посредством катионного обмена вода обогащается кальцием и магнием.

Малые концентрации сульфатов в минерализованных подземных водах терригенных и карбонатных отложений объясняются

широким развитием процессов сульфатредукции, чему способствуют восстановительные условия глубоких частей артезианских бассейнов.

Низкие концентрации карбонатов в рассматриваемых водах объясняются очень малой растворимостью карбонатных соединений.

**Воды, приуроченные к сульфатным отложениям.** Сульфатные отложения представлены на больших глубинах ангидритами, чаще всего они распространены в комплексе с карбонатными, а также карбонатно-терригенными породами. Особенностью сульфатных пород является их обогащение хлоридами натрия в рассеянном виде. Сульфатные породы с вмещенными в них подземными водами локально распространены во многих районах территории Советского Союза: Предуральский прогиб, Прикаспийская впадина, Северный Прикаспий (главным образом, в перми, меньше в девоне и карбоне), Русская платформа (преимущественно в перми), Днепровско-Донецкая впадина (в девоне), Ангара-Ленский бассейн (в кембрии); Средняя Азия, Сев. Кавказ, Предкарпатье (в мезокайнозое).

Подземные воды сульфатных отложений в пределах глубоких частей артезианских бассейнов минерализованы до 200 г/л и более; минимальные величины минерализации 10—20 г/л. В компонентном составе преобладают хлор, сульфат и натрий. Изменения в химическом составе вод заключаются в возрастании минерализации в направлении погружения водоносных комплексов, сложенных сульфатными породами. По характеру изменения в этом направлении компонентов воды образуют следующий ряд:  $\text{SO}_4\text{п. ClNa} \rightarrow \text{SO}_4\text{ClNa} \rightarrow \text{ClSO}_4\text{Na} \rightarrow \text{Clп. SO}_4\text{Na} \rightarrow \text{ClNa}$ .

Исходными для них явились седиментационные воды стадии садки гипса, имевшие  $\text{Clп. SO}_4\text{Naп. Mg}$  состав и степень минерализации 13—27,5 г/100 г. Седиментационные воды в ходе геологической истории подверглись сильным изменениям, которые происходили главным образом под влиянием атмосферных факторов, что было обусловлено выходами водоносных комплексов в различные периоды на поверхность и подвижным состоянием вод. Седиментационные воды разбавлялись атмосферной влагой и удалялись с территорий. Таким образом, на первых стадиях формирования сульфатно-хлоридных натриевых вод происходило смешение инфильтрационных вод с седиментационными. Первоначально объем последних превышал объем инфильтрационных вод, затем объем инфильтрационных вод становился значительнее, и наконец они становились преобладающими. Однако степень минерализации их была высокой, так как инфильтрационные воды постоянно взаимодействовали с засоленными сульфатными породами. Это привело к образованию в пределах сульфатных пород современных подземных вод, отличающихся от седиментационных меньшей степенью минерализации, меньшим содержанием хлора, сульфат-иона, натрия, магния, брома, бора и большим содержанием кальция и гидрокарбонат-иона. Степень минерализации и со-

держание хлора и натрия в хлоридно-сульфатных натриевых водах меньше, чем в морских водах в 3—6 раз, содержание сульфат-иона в 1,5—3 раза, магния в 10—30 раз, брома и бора в 1,5—5 раз. Степень минерализации и содержание хлора, натрия в хлоридных с повышенным сульфат-ионом натриевых водах меньше, чем в морских водах, в 1,5—3 раза, сульфат-иона в 2—4 раза, магния в 10—50 раз. Содержание гидрокарбонат-иона и кальция в подземных водах увеличено по сравнению с морскими водами в 1,5—5 раз. Сильная засоленность сульфатных пород определила высокую степень минерализации подземных вод и значительное содержание в них хлора и натрия.

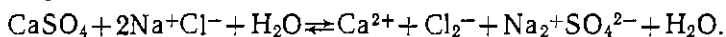
На примере пермских водоносных комплексов юго-востока Русской платформы хорошо видно несоответствие степени минерализации и ионного состава современных сульфатно-хлоридных натриевых вод с седиментационными водами пермских бассейнов. Содержание  $\text{NaCl}$  в водах максимальное (0,05—0,25); меньше содержится  $\text{CaSO}_4$  (0,004—0,0012) и  $\text{MgSO}_4$  (0,001—0,007); минимальное содержание  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (0,0001—0,0015 г·экв/100 г). В водах  $\text{MgSO}_4$  больше, чем  $\text{CaSO}_4$ ; в  $\text{Clp}.\text{SO}_4\text{Na}$  водах — наоборот. Большие величины степени минерализации хлора, натрия наблюдаются в сульфатно-хлоридных натриевых водах более засоленных пород водоносных комплексов  $\text{P}_{2kz_2}$ ,  $\text{P}_{2u-kz_1}$ ,  $\text{P}_{1k}$  юго-востока Русской платформы. Меньшие — в водах менее засоленных пород водоносных комплексов  $\text{P}_{1as}$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $\text{C}_1$ — $\text{C}_2$  этой территории. В водах с большей степенью минерализации, как правило,  $\text{SO}_4 < \text{Cl}$ , с меньшей —  $\text{SO}_4 > \text{Cl}$ . В связи с этим первые имеют  $\text{Clp}.\text{SO}_4\text{Na}$  и  $\text{ClSO}_4\text{Na}$  состав; вторые —  $\text{SO}_4\text{ClNa}$  состав. В районах с разными гидрогеологическими условиями сульфатно-хлоридные натриевые воды имеют различную минерализацию. Так, сульфатно-хлоридные натриевые воды Предкавказья менее минерализованы, чем сульфатно-хлоридные натриевые воды юго-востока Русской платформы. Это объясняется тем, что воды Предкавказья более подвижны и более подвержены атмосферному влиянию.

Процессы формирования минерализованных сульфатно-хлоридных натриевых подземных вод — растворение и выщелачивание. Растворению подвергается галит, присутствующий в рассеянном состоянии среди сульфатных пород. Выщелачиваются сульфатные породы.

Большая часть сульфатно-хлоридных натриевых вод содержит сульфат кальция в количествах, превышающих его растворимость в дистиллированной воде в атмосферных условиях. Содержание сульфата кальция в рассматриваемых водах превышает также его возможные количества в водах, имеющих повышенную температуру и давление. А водоносные комплексы, к которым приурочены минерализованные сульфатно-хлоридные натриевые воды, имеют большой диапазон температуры и давления. Исходя из того, что растворимость сульфата кальция с увеличением температуры до  $40^\circ$  повышается, при более  $40^\circ$  — понижается, а с увеличением

давления растворимость сульфата кальция повышается, процесс выщелачивания водами сульфатных пород носит сложный характер. Известно, что растворимость сульфата кальция повышается при наличии в водах веществ, не имеющих с сульфатом кальция одноименных ионов. Влияние разноименных ионов на растворимость сульфата кальция сложное. По данным Э. В. Штерниной (1949), максимальная растворимость гипса в растворе с содержанием 138,75 г/л хлористого натрия равна 7,326 г/л. Присутствие в хлоридном натриевом растворе до 3% хлористого кальция понижает растворимость сульфата кальция; более высокие концентрации хлористого кальция не влияют на его растворимость. Слабоминерализованные хлоридные натриевые растворы с хлористым кальцием сильнее понижают растворимость сульфата кальция, чем более минерализованные.

Подземные воды, приуроченные к засоленным сульфатным породам, всегда содержат повышенные и высокие количества хлористого натрия, что способствует увеличению выщелачиваемости гипсов и ангидритов. Интенсивное воздействие хлоридных натриевых водных растворов на сульфатные породы осуществляется за счет повышенной ионной силы этих растворов. В погруженных водоносных комплексах, где температура более 40°, ее понижающее влияние на растворимость сульфата кальция подавляется действием повышенной ионной силы. Таким образом, формирование сульфат-иона в сульфатно-хлоридных натриевых водах протекает преимущественно по схеме.



В сульфатно-хлоридных натриевых ( $\text{SO}_4\text{п. ClNa}$  и  $\text{SO}_4\text{ClNa}$ ) водах содержится брома до 50 мг/л, бора до 20, лития до 10, стронция до 200 мг/л; в сульфатно-хлоридных натриевых ( $\text{ClSO}_4\text{Na}$ ) водах содержится брома до 200 мг/л, бора 30—40, лития до 10, стронция до 500 мг/л.

**Воды, приуроченные к галогенным отложениям**, имеют одиобразный анионный состав (хлоридный) и разнообразный катионный. Последний в зависимости от состава галогенных пород натриевый (в случае галитов), калиевый (сильвинов), магниевый (карналлитов). Подземные воды глубоких частей артезианских бассейнов, приуроченные к галогенным отложениям, имеют значительную минерализацию: хлоридных натриевых 300 г/л, калиевых и магниевых до 400 г/л и более.

Воды, приуроченные к галитам, — хлоридные натриевые, содержат брома до 300 мг/л, стронция до 100, бора до 30, лития единицы. В соответствии с особенностями распространения галитовых пород хлоридные натриевые воды на территории СССР приурочены к разным частям стратиграфического разреза. Они развиты в кембрии в пределах ангарской и других свит Иркутского амфитеатра, образуют водоносные комплексы значительной мощности среди нижне- и верхнепермских отложений юго-востока Русской платформы, Предуралья, прогиба и Прикаспийской

впадины, имеют место в девоне Днепровско-Донецкой впадины, присутствуют в мезозое (преимущественно в юре) Предкавказского прогиба, неогене Предкарпатского и Закарпатского прогибов, а также в мезокайнозое Средней Азии. Преимущественно галитовый состав галогенных пород, к которым приурочены хлоридные натриевые воды, может быть изначальным, а также вторичным — результатом вымывания из галогенных пород более растворимых солей, чем хлористый натрий. Первые широко распространены в северных районах юго-востока Русской платформы, в кунгурском ярусе перми, в кембрии Иркутского амфитеатра; вторые — частично в казанском ярусе перми юго-востока Русской платформы. Так, в пределах отдельных положительных тектонических структур юга Татарского и Башкирского сводов, которые являются местами древнего и современного выхода пород на дневную поверхность, в казанское время распространялся басейн, в котором наряду с галитом отлагались сильвин и другие соли. Приподнятое положение этих структур в течение длительного исторического времени обеспечило значительную подвижность подземных вод в их пределах, которые растворили и вынесли с этой территории более растворимые по сравнению с галитом соли (сильвин и др.), так что в пределах этих структур к настоящему времени сохранились преимущественно галиты.

Глубины залегания хлоридных натриевых вод увеличиваются в направлении погружения водоносных комплексов. Так как погружение водоносных комплексов в осевые части предгорных прогибов и к центральным частям платформенных впадин часто резкое, то глубины залегания хлоридных натриевых вод значительно увеличиваются на коротких расстояниях. В краевых частях предгорных прогибов, платформенных и межгорных впадин погружение водоносных комплексов сопровождается нарушением сплошности водонесущих пород, что значительно усложняет залегание хлоридных натриевых вод. В таких условиях они часто имеют линзообразное залегание.

В рассматриваемых условиях хлоридные натриевые воды приурочены к областям подземного стока с удаленной областью инфильтрации атмосферных осадков. Здесь протекают одновременно процессы незначительного разбавления вод атмосферными осадками и растворения галита. Постоянное действие разбавления, вызывая понижение степени минерализации минерализованных хлоридных натриевых вод, обеспечивает постоянное действие процесса растворения. В результате разбавления хлоридные натриевые подземные воды оказываются ненасыщенными по хлористому натрию, что способствует непрерывному растворению в них галита. Некоторые особенности растворения природного галита, выявленные экспериментально, представляют интерес для интерпретации формирования вод соленосных пород. Так, центрифугирование галитов с  $\text{ClNa}$  раствором с  $\Sigma_{\text{м}}$  15 г/л; с  $\text{ClNa} \cdot \text{Ca}$  раствором с  $\Sigma_{\text{м}}$  30 г/л; с  $\text{ClNa} \cdot \text{HCO}_3\text{Na}$  раствором с  $\Sigma_{\text{м}}$  10 г/л; с  $\text{ClNa} \cdot \text{SO}_4\text{Na} \cdot \text{Mg}$  раствором с  $\Sigma_{\text{м}}$  34 г/л показало, что в растворы из них поступает

хлористый натрий и степень минерализации при этом повышается примерно до 200 г/л. На растворении галитов этими растворами не сказывается присутствие в растворах Ca, Mg,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  (от 5 до 10%). Колебание степени минерализации экспериментальных растворов в интервале от 10 до 34 г/л не влияет на характер взаимодействия с галитами.

Таким образом, хлоридные натриевые пластовые воды в большинстве не являются остаточными, седиментационными. Они по сравнению с седиментационными водами древних солеродных бассейнов имеют, как правило, меньшую степень минерализации и содержат в меньших количествах каждого иона (кроме  $\text{HCO}_3$ ). В них брома в 3—10 раз, а бора в 3—5 раз меньше, чем в седиментационных водах. Величины бром-хлорного  $\left(\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}\right)$  и бор-хлорного  $\left(\frac{\text{B} \cdot 10^4}{\text{Cl}}\right)$  коэффициентов также меньше, чем в седиментационных водах.

Гидрогеохимические закономерности на участках развития хлоридных натриевых вод заключаются в изменении степени минерализации. Последняя увеличивается в направлении погружения водоносных комплексов. Изменение минерализации незначительно, так как уже в областях инфильтрации хлоридные натриевые воды галитовых пород являются, как правило, солеными. Тем не менее характер изменения степени минерализации хлоридных натриевых вод на разных участках различен, что связано с неодинаковой подвижностью подземных вод и с особенностью залегания галитов. На участках с большей подвижностью они менее минерализованы и изменение степени их минерализации в направлении погружения водоносных комплексов происходит слабее по сравнению с участками развития менее подвижных вод. Влияние подвижности на степень минерализации хлоридных натриевых вод следует связывать с возобновляемостью вод, питанием их атмосферными осадками и с разбавлением. Чем больше подвижны воды, тем больше их возобновляемость, разбавление атмосферными осадками, а следовательно, меньше их минерализация.

Особенности залегания галитов заключаются в присутствии их в пласте в виде залежей или в рассеянном виде. В первом случае приуроченные к галитам воды более минерализованы, чем во втором. Так, хлоридные натриевые воды водоносных комплексов  $\text{P}_{2kz}$  и  $\text{P}_{1k}$  юго-востока Русской платформы с мощными пластовыми залежами галита в отличие от вод водоносных комплексов  $\text{P}_{2u-kz_1}$  и  $\text{P}_{1as, s, a}$ , в которых хлористый натрий представляет собой рассеянные примеси к сульфатным, карбонатным и терригенным породам, имеют большую степень минерализации, содержат больше хлора, брома, бора, характеризуются значительными бром- и бор-хлорными коэффициентами. Пределы колебания степени минерализации и содержания хлора в водоносных комплексах  $\text{P}_{1kq}$  и  $\text{P}_{2kz_2}$  соответственно 16—28 и 9—16 г/100 г (чаще 20—23 и 13—15 г/100 г), а водоносных комплексах  $\text{P}_{1as, s, a}$  и



$P_{21} - k_{21} - 12 - 28$  и  $7 - 17$  г/100 г (чаще  $16 - 21$  и  $10 - 13$  г/100 г).

Значительный интерес представляют подземные воды с высоким содержанием магния. Наряду с магнием в этих водах сохраняются и большие концентрации натрия. Поэтому в направлении погружения водоносных комплексов обогащенных магниевыми солями, в водах изменяется соотношение магния с натрием: возрастает содержание магния по отношению к натрию. Изменения в составе этих вод записываются следующим рядом:  $ClNa \cdot Mg \rightarrow ClNaMg \rightarrow ClMgNa \rightarrow ClMg_{n+1}Na \rightarrow ClMg$ , что соответствует возрастанию минерализации.

Ряд исследователей относят эти воды к остаточной рапе соленодных бассейнов. В действительности же большая часть хлоридных магниевых вод значительно отличается от седиментационных вод по степени минерализации и количественной характеристике ионов. В качестве примера можно рассмотреть хорошо изученные и широко распространенные хлоридные магниевые воды водоносных комплексов  $P_{1k}$  и  $P_{2k2}$  юго-востока Русской платформы. Хлоридные магниевые воды водоносного комплекса  $P_{1k}$  в центральной части указанной территории приурочены к галогенным породам эпсомит-сильвин-карналлитовой стадии.

Конкретный состав подземных вод хлоридный натриевый с повышенным содержанием магния ( $ClNa \cdot Mg$ ), хлоридный натриево-магниевый ( $ClNaMg$ ), хлоридный магниевый-натриевый ( $ClMgNa$ ). Седиментационные воды имели в первом районе хлоридно-сульфатный магниевый-натриевый ( $ClSO_4MgNa$ ), во втором — хлоридно-сульфатный магниевый с повышенным содержанием натрия ( $ClSO_4Mg_{n+1}Na$ ) состав. Подземные воды от седиментационных в пределах первого района отличаются пониженной степенью минерализации (в 1,3—1,4 раза), пониженными содержаниями сульфат-иона (в 30—50 раз), магния (в 4—6 раз), брома и бора (в 1,3—1,5 раза), повышенными содержаниями натрия (в 3—7 раз) и кальция (в 5 раз) (табл. 32). Состав геотетических веществ подземных вод также отличен от седиментационных. В подземных водах  $NaCl > MgCl_2 > CaSO_4 > Ca(HCO_3)_2$  (табл. 33), в седиментационных  $MgCl_2 > Na_2SO_4 > Ca(HCO_3)_2$ . В процессе развития водоносного комплекса  $P_{1k}$  из седиментационных вод исчез  $Na_2SO_4$ , появились  $CaSO_4$  и  $NaCl$ , в 4—6 раз уменьшилось содержание  $MgCl_2$  и в 2—10 раз увеличилось  $Ca(HCO_3)_2$ . Воды водоносного комплекса  $P_{1k}$  в районах развития пород карналлитовой стадии также отличаются от седиментационных вод (табл. 34). На начальном этапе формирования подземных хлоридных магниевых вод водоносного комплекса  $P_{1k}$  протекало одновременно в направлении разбавления седиментационных вод, их вытеснения и взаимодействия с породами. Со временем вытеснение уменьшилось, разбавление оставалось более или менее постоянным, взаимодействие с породами в результате изменения состава формирующихся вод становилось качественно другим. Сульфат-ион из вод удалялся путем: 1) осаждения  $Na_2SO_4$ :  $Mg^{2+} \cdot SO_4^{2-} + 2Na^+ \cdot Cl^- \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Mg^{2+} + 2Cl^-$  и 2) сульфатредук-

Сравнение степени минерализации и ионного состава хлоридных магнневых подземных вод водоносного комплекса Р<sub>1</sub>к юго-востока Русской платформы с водами бассейна накопления эпсомита, сильвина и карналлита

Компоненты и коэффициенты	Морская вода эпсомит-сильвин-карналлитовой стадии	Подземные воды	
		сорочинская площадь	ромашкнская площадь
$\Sigma_m, \text{г/100 г}$	32,57—34,249	25,6	24,0
$\text{Cl}^-, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	15,829—19,235	16,1	14,9
$\text{SO}_4^{2-}, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	0,445—0,541	0,45	0,415
$\text{SO}_4^{2-}, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	3,128—5,139	0,1	0,16
$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	0,0652—0,127	0,002	0,0033
	0,314—0,181	0,06	0,15
	0,022—0,003	0,0001	0,002
$\text{Na}^+, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	2,048—1,039	8,2	6,8
	0,0887—0,0448	0,35	0,3
$\text{Mg}^{2+}, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	5,35—7,566	1,0	1,15
	0,439—0,6202	0,082	0,094
$\text{Ca}^{2+}, \frac{\text{г/100 г}}{\text{экв.}}$	0,09—0,121	0,4	0,68
	0,0045—0,006	0,02	0,03
$\text{Br}, \text{г/100 г}$	0,211—0,303	0,14	0,17
$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$	13,3—15,7	8,7	11,4
$\frac{\text{Br} \cdot 10^4}{\text{Cl}}$	10,1—15,0	8,3	8,7
$\frac{r \text{ Mg} \cdot 10^3}{r \text{ Cl}}$	98,6—144,6	18,2	22,4
	$\text{ClSO}_4\text{MgNa}$	$\text{Clп. MgNa}$	$\text{ClНап. Mg}$
	$\text{ClSO}_4\text{Mgп. Na}$		

Таблица 33

Состав гипотетических веществ морской и подземной вод на участках распространения эпсомит-сильвин-карналлитовых солей в комплексе Р<sub>1</sub>к Прикаспия

Вещества	Морская вода $\text{ClSO}_4\text{MgNa}$ $\text{ClSO}_4\text{Mgп. Na}$ состава	Подземная вода, г-экв/100 г	
		$\text{ClMgNa}$ состава	$\text{ClMгп. Na}$ состава
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,004—0,006	0,0001	0,002
$\text{CaSO}_4$	нет	0,002	0,0033
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,05—0,1	нет	нет
$\text{NaCl}$	нет	0,35	0,35
$\text{MgCl}_2$	0,4—0,6	0,1	0,1

**Состав гипотетических веществ морской и подземной вод на участках распространения карналлитовых солей в комплексе Р<sub>1</sub>к Прикаспия**

Вещества	Морская вода ClSO <sub>4</sub> Mgп. Na состава	Подземные воды, г. экв./100 г	
		ClSO <sub>4</sub> MgNa состава	ClNaMg состава
Ca (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,003	0,0016	0,0016
CaSO <sub>4</sub>	0,003	0,0034	0,0035
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,087	нет
MgSO <sub>4</sub>	0,047	нет	нет
NaCl	нет	0,083	0,3
MgCl <sub>2</sub>	0,54	0,42	0,2

ции, которая уже в начале формирования комплекса развивалась на тех же участках, галогенные породы которых содержали глинистый материал с органическим веществом. Удаление из вод магния является результатом: 1) доломитизации (по схеме Мариньяка):  $2Ca^{2+} \cdot 2CO_3^{2-} + Mg^{2+} \cdot 2Cl^- \rightleftharpoons CaCO_3 \cdot MgCO_3 + Ca^{2+} \cdot 2Cl^-$ , о чем свидетельствует одновременное, с удалением магния, накопление в водах кальция; 2) катионного обмена магния морской воды на кальций и натрий поглощенного комплекса глинистых примесей к галогенным породам. Уменьшение хлора в седиментационных водах полностью зависело от их разбавления менее минерализованными водами, поскольку он во вторичном минералообразовании и обмене не участвовал.

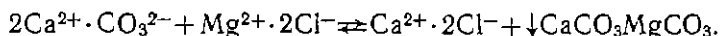
Степень минерализации современной подземной воды водоносного комплекса Р<sub>1</sub>к<sub>2</sub> (табл. 35) меньше, чем сильвинной стадии на 0,077 г. экв./100 г. Эта величина складывается, с одной стороны, из убывания из подземных вод калия, сульфат-иона и магния, а с другой — из увеличения содержания в них хлора, кальция и бора. Приведем содержание компонентов в морской воде (г. экв./100 г): MgCl<sub>2</sub> 0,475; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0635; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0565; MgSO<sub>4</sub> 0,005; CaCl<sub>2</sub> 0,005; в подземной: MgCl<sub>2</sub> 0,066; NaCl 0,0565; CaCl<sub>2</sub> 0,025; KCl 0,02. Следовательно, морская вода в процессе геологической истории резко изменялась.

Сильноминерализованные хлоридные магниевые воды галогенных отложений формируются преимущественно путем растворения наряду с хлористым натрием, солей магния галогенных пород. Растворение возможно в результате постоянного разбавления подземных вод атмосферными осадками и снижения степени минерализации, что способствует поддержанию в водах состояния насыщенности по хорошо растворимым солям. Чаще всего хлоридные магниевые воды формируются из хлоридных натриевых, поступающих в пределы развития галогенных пород с магниевыми солями. Притекающие на территорию распространения магниевых солей хлоридные натриевые воды менее минерализованы по сравнению с хлоридными магниевыми, что обеспечивает постоянное разбавление последних и относительно повышенное содержание в них натрия. С удалением от границы распространения хло-

Сравнение хлоридных магниевых подземных вод  
водоносного комплекса  $P_2KZ_2$  юго-востока Русской платформы  
с водами бассейна осадконакопления

Компоненты	Подземная вода $ClMgNa$ ; $ClMgNa$ ; $ClNaMg$ составов	Морская вода начала сильвиновой стадии $ClSO_4MgNa$ состава
г/100 г $\Sigma_m$ , г·экв/100 г	28 1,1472	33 1,2242
г/100 г $Cl^-$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	20,0 0,56 70,0	17,0 0,48 52,0
г/100 г $SO_4^{2-}$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,05 0,001 0,4	6,0 0,125 18,4
г/100 г $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,15 0,002 0,36	0,1 0,002 0,30
г/100 г $Na^+$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	1,3 0,0565 5,0	1,3 0,0565 4,0
г/100 г $K^+$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,8 0,022 3,5	2,6 0,066 8,0
г/100 г $Mg^{2+}$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	5,6 0,466 20,0	5,8 0,480 17,8
г/100 г $Ca^{2+}$ , г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,5 0,025 0,02	0,1 0,005 0,003
г/100 г Вг, г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,3 0,0037 1,1	0,3 0,0037 0,9
г/100 г В, г·экв/100 г % от $\Sigma_m$	0,04 0,011 0,14	0,02 0,006 0,06

ридных натриевых вод в хлоридных магниевых водах происходит перераспределение между количеством натрия и магния. Последний увеличивается, увеличивается и степень минерализации хлоридных магниевых вод. Это результат взаимодействия подземных вод с галогенными породами, содержащими соли магния. Воды при этом претерпевают сложные превращения, в результате которых отдельные ионы частично убывают из подземных вод, частично изменяют количественные соотношения с другими ионами. Так, магний в результате реакции  $2\text{Na}^+ \cdot \text{Cl}^- + \text{Mg}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} \times \times 2\text{Cl}^- + \downarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$  перераспределяется на хлор; сульфат-ион и натрий — удаляются из вод; сульфат-ион, кроме того, удаляется из вод посредством сульфат-редукции, о чем свидетельствует наличие в водах сероводорода. Процесс доломитизации способствует накоплению в водах кальция, эквивалентного хлору:



Присутствие калия, брома и бора в породах обуславливает повышенное содержание этих элементов в водах. Здесь также имеет влияние фактор, благоприятствующий растворению солей, — подвижность подземных вод.

### Гидрогеохимическая зональность артезианских бассейнов платформенного типа

До настоящего времени среди многих исследователей гидрогеохимическая зональность известна как гидрохимическая. Это результат терминологической неточности, возникшей из-за того, что часто ошибочно раздел науки, изучающий химический состав подземных вод, именовался гидрохимией, а не гидрогеохимией. О гидрогеохимической зональности — закономерном изменении химического состава подземных вод в пространстве — к настоящему времени имеется обширная литература. Пространственное изменение химического состава подземных вод происходит в пределах водоносных комплексов по горизонтам и вертикально, в связи с чем исследователи различают горизонтальную и вертикальную гидрогеохимическую зональность. М. Е. Альтовский отметил: «Следует учитывать, что в гидрогеологии существуют два вида вертикальной зональности: одна наблюдается нами при бурении скважин, а другая — по падению водоносных пластов. Первую следовало бы называть вертикальной зональностью наложения, а вторую — вертикальной пластовой или даже просто пластовой зональностью». И. К. Зайцев и Н. И. Толстухин (1972) выделили широтную (географическую) зональность подземных вод, к которой отнесли изменения в химическом составе грунтовых вод, и вертикальную (геологическую) зональность подземных вод, к которой отнесли изменения в химическом составе пластовых вод. Таким образом, имеются три вида гидрогеохимической зональности: 1) широтная, свойственная грунтовым водам; 2) пластовая,

наблюдаемая по падению водоносных комплексов в пределах водоносных комплексов; 3) вертикальная, наблюдаемая по вертикальному разрезу через серию водоносных комплексов.

По И. К. Зайцеву и Н. И. Толстихину (1972), широтная зональность подземных вод «проявляется в пределах СССР в последовательной смене вод зоны свободного водообмена разной минерализации и солевого состава от северных, более увлажненных широт к южным, более засушливым широтам». Широтная связывается ими с изменением с севера на юг среднегодовых температур воздуха, с уменьшением количества атмосферных осадков, с увеличением испарения. В результате увеличивается минерализация грунтовых вод, в них начинают преобладать сульфаты и хлориды и воды становятся сульфатными, сульфатно-хлоридными, хлоридными, а по катионам — натриевыми. Большое значение смены климатических условий в формировании гидрогеохимической зональности почвенных и грунтовых вод придавалось почвоведом (Докучаев и др.). Многие исследователи (Ланге, 1947; Ильин, 1930; Гармонов, 1948; и др.) склонны считать, что имеются факторы, определяющие гидрогеохимическую зональность грунтовых вод, — прежде всего климатические и геоморфологические. Б. Л. Личков отмечает также огромную роль растительного покрова. К. Е. Питьева (1969) придает большое значение в формировании гидрогеохимической зональности грунтовых вод гидродинамическим условиям. Из гидродинамических условий главные — это длины путей фильтрации и направление движения вод. С увеличением с севера на юг на Русской платформе длин путей фильтрации и с преобладающим движением вод в южном направлении изменяется ионный состав вод и возрастает степень их минерализации. Изменение скорости фильтрации грунтовых вод накладывает определенный отпечаток на их химический состав, поскольку при одинаковой длине пути фильтрации обуславливают разное время взаимодействия с породами. Изменение скоростей фильтрации вызывает нарушение закономерного постепенного изменения химического состава грунтовых вод.

Гидродинамические факторы обуславливают главным образом изменения в степени минерализации грунтовых вод гумидных областей и менее значительно влияют на изменения ионного состава. Эти изменения постепенные и заключаются только в соотношении между ионами. При этом, как правило, тип воды сохраняется неизменным. Резкие изменения в ионном составе вод вызываются изменением литолого-геохимических свойств пород.

В аридных областях так же, как и в гумидных, имеет место гидрогеохимическая зональность. Закономерное изменение состава грунтовых вод в аридных областях происходит от участков их питания речными водами и поверхностными водотоками с гор. Отсюда пресные, преимущественно гидрокарбонатные воды быстро становятся солеными сульфатными, а затем преимущественно рассольными хлоридными. Основная причина изменения состава вод — их взаимодействие с засоленными породами.

При рассмотрении широтной зональности следует обратить внимание на то, что каждая широтная зона характеризуется различными изменениями минерализации от центральных частей водоразделов к долинам рек, т. е. от областей питания к областям дренирования. Чем южнее расположена зона, т. е. чем значительнее длины путей фильтрации в пределах водобалансовых участков, тем существеннее изменения в минерализации подземных вод. В северных широтных зонах минерализация изменяется от областей питания к областям дренирования на 0,1—0,2 г/л, а южнее — на 0,5 г/л и более.

Второе положение заключается в том, что характер изменения компонентного состава грунтовых вод в направлении увеличения минерализации от областей питания к областям дренирования в пределах каждой широтной зоны зависит от литолого-геохимических свойств пород. В зависимости от этого приведем наиболее типичные изменения в компонентном составе грунтовых вод: 1) от вод гидрокарбонатного состава к водам гидрокарбонатно-сульфатного, сульфатно-гидрокарбонатного, сульфатного состава ( $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3\text{SO}_4$   $\text{SO}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4$ ). Они свойственны грунтовым водам, заключенным в сульфатных породах или других породах с сульфатными примесями, а также в терригенных породах, обогащенных сульфидами; 2) от вод гидрокарбонатного состава к водам гидрокарбонатно-хлоридного и хлоридно-гидрокарбонатного состава ( $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClHCO}_3$ ). Эти изменения наблюдаются в грунтовых водах, приуроченных к терригенным и карбонатным породам морского генезиса.

Количество широтных зон в зависимости от детальности исследований может быть различным в пределах изучаемых территорий.

Пластовая гидрогеохимическая зональность рассмотрена от краевых частей артезианских бассейнов наиболее погруженных их частей (включая последние). Изменение химического состава пластовых вод глубоких водоносных комплексов происходит по простиранию водоносных комплексов в направлении погружения. Увеличивается степень минерализации вод и изменяется ионный состав. На перемещение вод по пласту влияют восходящие движения вод. Попадающие в пределы того или иного водоносного комплекса воды более глубоких комплексов частично продолжают перетекать вверх, а частично увлекаются потоком вод данного комплекса. Иногда под влиянием восходящих вод образуются аномальные гидрогеохимические участки. Как правило, подземные воды аномальных участков более минерализованы по сравнению с водами данного комплекса и содержат несколько иные ионы.

Изменения в минерализации и компонентном составе вод в направлении погружения водоносных комплексов сложные, в ряде случаев не подчиняющиеся строгой зависимости от глубины залегания. Закономерное изменение состава вод с глубиной проявляется только при относительной литолого-геохимической и фильтрационной однородности пород. В этом случае, как правило, уве-

личивается степень минерализации вод за счет возрастания ионов, свойственных конкретному геохимическому типу. Так, например, в гидрокарбонатных водах, приуроченных к терригенным полевошпатовым отложениям, с глубиной возрастает степень минерализации за счет увеличения содержания хлора и натрия (состав воды изменяется от  $\text{HCO}_3\text{Na}$  к  $\text{HCO}_3\text{ClNa}$  и  $\text{ClHCO}_3\text{Na}$ ). В хлоридных натриево-кальциевых водах, приуроченных к терригенным или карбонатным породам, увеличивается с глубиной степень минерализации вод за счет возрастания содержания хлора и кальция (состав воды изменяется от  $\text{ClNa}$  к  $\text{ClNaCa}$  и  $\text{ClCaNa}$ ). В случае литолого-геохимической и фильтрационной неоднородности пород взаимосвязь между составом воды и глубиной залегания нарушается.

Так, смена сульфатных пород терригенными и карбонатными обуславливает переход сульфатных вод в хлоридные натриевые. Смена карбонатно-терригенных отложений галогенными, содержащими магниевые соли, определяет переход хлоридных натриевых вод в хлоридные магниевые и т. д. Иными словами, в случае литолого-геохимической неоднородности пород происходит независимо от глубины залегания резкое изменение в составе подземных вод.

Слабая связь состава вод с глубинами залегания подтверждается корреляционным анализом. Повышенные коэффициенты корреляции между  $\Sigma_m$  ионами подземных вод и глубиной залегания единичны, встречаются в случаях приуроченности вод к относительно однородным породам. Так, повышенная корреляционная связь с глубиной отмечена: 1) 0,6—0,68 для  $\text{Cl}^-$ , 0,6—0,8 для  $\text{Na}^+$ , 0,4—0,7 для  $\text{Ca}^{2+}$  нижнемеловых вод Азовской антиклинальной зоны и других районов Предкавказья с широким развитием полевошпатовых отложений; 2) 0,65 для  $\text{SO}_4^{2-}$  вод неогена Азовской и Калужской антиклинальных зон, палеогена Калужской антиклинальной зоны, породы которых обогащены сульфидами металлов и сульфатным цементом. Коэффициенты корреляции  $\text{HCO}_3^-$  с глубиной в большинстве случаев отрицательные (минус 0,45—0,03), что указывает на обратную связь, т. е. убывание роли данного иона в водах по мере удаления от областей инфильтрации атмосферной влаги. В целом характер пластовой гидрогеохимической зональности определяется литолого-геохимическими условиями. По приуроченности к ним выделяются три группы подземных вод, заключенных: 1) в терригенных и карбонатных породах; 2) в сульфатных; 3) в галогенных. Минерализация подземных вод, заключенных в терригенных и карбонатных породах, увеличивается в пределах отдельных водоносных комплексов на несколько десятков граммов в 1 л. Абсолютные величины минерализации в водоносных комплексах различного возраста изменяются в разных интервалах: в кембрийских (Ангари-Ленский артезианский бассейн) от 400 до 600 г/л и больше; в девонских, карбоновых, пермских от 150 до 230 г/л и больше; в мезокайнозойских от 25 до 110 г/л и больше. Компонентный состав вод в мезокайнозойское



изменяется от гидрокарбонатно-хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатных натриевых к хлоридным натриевым и далее через хлоридные натриево-кальциевые до хлоридных кальциево-натриевых; в более древних водоносных комплексах от хлоридных натриевых к хлоридным кальциевым. Минерализация подземных вод, заключенных в сульфатных породах, увеличивается в пределах отдельных водоносных комплексов, как и в случае вод первой группы, на несколько десятков граммов в 1 л. Разнообразны минимальные и максимальные величины минерализации вод, приуроченные к разновозрастным водоносным комплексам. Компонентный состав этих вод изменяется по мере увеличения минерализации от сульфатно-хлоридных натриевых через хлоридно-сульфатный натриевый к хлоридным натриевым.

Минерализация подземных вод, приуроченных к галогенным породам, возрастает в пределах водоносных комплексов: в случае галитовых пород до 300 г/л; сильвинитовых и карналлитовых до 400 г/л и больше. В компонентном составе вод изменяются соотношения между натрием и магнием (натрием и калием): уменьшается содержание натрия, возрастает калия или магния (от натриево-магниевых к магниевым-натриевым и магниевым).

Вертикальная гидрогеохимическая зональность в общем виде заключается в увеличении в вертикальном разрезе земной коры степени минерализации подземных вод и компонентного состава. Существующие теоретические положения по вопросу вертикальной гидрогеохимической зональности представлены несколькими точками зрения. Одна из них сводится к влиянию магматических факторов на распределение в земной коре подземных вод различного состава; другая — к влиянию гидродинамических условий и глубин залегания; третья — к влиянию гравитационного и других полей земли. Многие исследователи высокую минерализацию глубоких подземных вод объясняют: влиянием вещества глубин (Виноградов, 1967), влиянием испарения (Альтовский, 1950), кристаллизацией воды (Дерпгольц, 1962) и др. Действие этих процессов затухает в направлении поверхности Земли и в этом же направлении в общих чертах уменьшается степень минерализации вод. Значительная обогащенность наиболее глубоких подземных вод хлором объясняется этими же причинами. Минерализация вод, кроме того, увеличивается, по мнению А. П. Виноградова, в результате взаимодействия соляной кислоты, поступающей из глубин с породами.

Первые положения о связи гидрогеохимической зональности с глубинами и с изменением подвижности подземных вод принадлежат В. И. Вернадскому, который указал на закономерную смену в земной коре пресных вод соленых, а соленых — рассольными. Он указал также на конкретные изменения в химическом составе подземных вод с глубиной (увеличение содержания кальция, уменьшение натрия; замену гидрокарбонатов и сульфатов хлором). Эти изменения в составе вод он связал также с уменьшением их скоростей движения. При этом было отмечено, что в наи-

более глубоких частях плоских синклиналей пластовые воды почти неподвижны.

На динамику подземных вод как фактор, определяющий гидрогеохимическую зональность, в 30- и 40-е годы указывалось во многих работах (Щеголев и Толстухин, 1939; Зайцев, 1940, 1945; Игнатович, 1948; Макаренко, 1948).

Особенно широко известны среди гидрогеологов представления И. К. Игнатовича о взаимосвязи динамики и химического состава подземных вод в вертикальном разрезе земной коры. Им выделены три гидродинамические зоны (сверху вниз): 1) активного водообмена; 2) затрудненного подземного стока; 3) застойного водного режима. В пределах первой (верхней) зоны формируются пресные гидрокарбонатные воды при взаимодействии с породами, из которых выщелочены хлориды и сульфаты. Вторая (средняя) зона медленного вымывания из пород нонно-солевого морского комплекса; воды этой зоны главным образом хлоридно-сульфатные. В третьей (нижней) зоне преобладает концентрирование солей и формируются хлоридные рассолы.

Влияние гравитационного поля Земли на распространение подземных вод различного состава по вертикальному разрезу земной коры изучалось К. В. Филатовым, Д. С. Соколовым и О. Я. Самойловым (1957). Исходя из их построений, главными факторами, определяющими гидрогеохимическую дифференциацию в земной коре, являются физические и химические свойства элементов и гравитационное поле Земли. Последнее является силой, определяющей стремление элементов, ионов занять наиболее низкое положение. Физические и химические свойства элементов обуславливают порядок расположения элементов в вертикальном разрезе земной коры относительно друг друга. Исследования К. В. Филатова, Д. С. Соколова и О. Я. Самойлова показали, что сверху вниз в подземных водах под влиянием гравитационного поля Земли должны быть преимущественно распространены гидрокарбонат-, сульфат-ион и хлор, что в общих чертах соответствует действительному расположению анионов в подземных водах.

Гидрогеохимическая закономерность, заключающаяся в смене гидрокарбонатных вод сульфатными, затем хлоридными, существует не бесконечно. Причина ограниченности в том, что однообразная гидрогеохимическая среда и однотипность смены вод одного состава водами другого состава существуют только в тех площадных и временных пределах, которые обуславливаются соответствующими природными факторами. При смене природных условий возникает новая, свойственная им гидрогеохимическая среда с новыми закономерностями.

Разнообразие гидрогеохимических сред в пределах водоносных комплексов обусловило к настоящему времени в разных частях земной коры своеобразие гидрогеохимических вертикальных разрезов. Например, юго-восток Русской платформы по видам вертикальных гидрогеохимических разрезов девона и карбона делится на три участка. Первый приурочен к Татарскому, Токмовскому,

Воронежскому сводам и примыкающим к ним Мелекесской, Сериеводско-Абдулинской впадинам, западной части Кинельских дислокаций. В его вертикальном разрезе преобладают  $\text{ClNa}$  воды и только нижняя часть разреза (водоносный комплекс  $D_2-D_3$ ) представлена  $\text{ClNaCa}$  водами. Второй включает большую часть Жигулевско-Оренбургского свода, Бузулукскую впадину, восточный склон платформы и Предуральский прогиб. Его вертикальный разрез характеризуется преимущественным распространением  $\text{ClNa}$  вод (водоносные комплексы  $D_3-C_1$ ,  $C_1$ ,  $C_1-C_2$ ); нижняя незначительная по мощности часть разреза (водоносный комплекс  $D_2-D_3$ ) представлена  $\text{ClNaCa}$  и  $\text{ClCaNa}$  водами. Третий расположен в Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском Поволжье, где по всему разрезу развиты главным образом  $\text{ClNaCa}$  и на отдельных площадях —  $\text{ClNaCaMg}$  воды. Деление территории на участки усложнится, если при установлении характера вертикального гидрогеохимического разреза за основу брать более детальную гидрогеохимическую характеристику. Гидрогеохимическое расчленение Северного Прикаспия произведено с учетом не только химического состава вод девона и карбона, но и перми, так как последние там широко развиты. В Северном Прикаспии развиты четыре участка. Первый занимает Татарский свод и близлежащие площади. Вертикальный разрез представлен сверху вниз: 1) сульфатными и хлоридными натриевыми водами перми; 2) хлоридными натриево-кальциевыми водами (водоносные комплексы  $C_2$  и  $C_2-C_3$ ); 3) хлоридными натриевыми и сульфатными водами (водоносный комплекс  $C_1-C_2$ ); 4) хлоридными натриево-кальциевыми водами ( $C_1$ ,  $D_3-C_1$ ,  $D_2-D_3$ ). Второй участок распространен в северной части Жигулевско-Оренбургского свода и в платформенной части Башкирии. В верхней части разреза этого участка развиты хлоридные натриевые и сульфатные воды перми; ниже — хлоридные натриевые воды водоносных комплексов от  $C_2-C_3$ , до  $D_2-D_3$ ; еще ниже хлоридные натриево-кальциевые воды водоносного комплекса  $D_2-D_3$ . В третьем участке (Бузулукская впадина) только подземные воды перми отличаются от второго участка: они хлоридные магниевые. В четвертом участке, самом южном, верхняя часть вертикального разреза представлена хлоридными магниевыми водами перми, нижняя — хлоридными натриево-кальциевыми водами девона и карбона. В центральной части Самаркинской дислокации существует своеобразный гидрогеохимический вертикальный разрез, для которого характерно однообразие состава вод; по всему разрезу (девона, карбона, перми) развиты хлоридные натриево-кальциевые воды.

Пластовая и вертикальная гидрогеохимические зональности тесно взаимосвязаны. Взаимосвязь генетическая и заключается в том, что вертикальная зональность вторичная, в то время как пластовая — первичная. Изменение химического состава подземных вод по вертикальному разрезу — следствие изменений по пластам — водоносным комплексам. Таким образом, конкретные изменения состава подземных вод в пределах водоносных комплек-

сов обуславливают конкретный характер вертикальной гидрогеохимической зональности в конкретном районе.

### **IV.3. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАССИВОВ**

Подземные воды горно-складчатых областей и кристаллических массивов преимущественно трещинные со свободным зеркалом и спорадически распространенными слабыми напорами. Реже встречаются трещинно-жильные воды, приуроченные к зонам тектонической нарушенности. В отличие от горно-складчатых областей кристаллические массивы расположены на платформе (Кольский массив, Украинский щит и др.), в водах тех и иных структур много общего. За небольшим исключением территории распространения рассматриваемых вод характеризуются большим количеством атмосферных осадков, высокой влажностью воздуха и небольшим испарением. Избыточное увлажнение благоприятно сказывается на формировании значительных количеств вод и на их возобновляемости. Питание вод атмосферное; движение характеризуется значительными скоростями; разгрузка вод осуществляется дренированием речными долинами и озерными котловинами. Участки инфильтрации атмосферных осадков и участки подземного стока преимущественно совпадают. Движение вод направлено в стороны дренирующих понижений. Глубины залегания вод изменяются от единиц до нескольких десятков и даже сотен метров; минимальные глубины чаще всего в верховьях речных долин. В связи с широким распространением речных долин и озерных котловин с крутыми обрывистыми склонами в их пределах, так же как и на водоразделах, глубины залегания вод значительные. В целом в зависимости от рельефа местности, фильтрационной неоднородности, степени трещиноватости пород воды имеют различные глубины залегания и мощности потоков.

Водовмещающие породы в горно-складчатых областях и кристаллических массивах представлены различными в минералогическом отношении изверженными и осадочными метаморфическими породами. Одной из характерных особенностей пород рассматриваемых районов является широкое развитие разного рода трещин (первичных, выветривания, тектонических), способствующих проникновению атмосферной влаги через зону аэрации и служащих вместилищами вод. В горно-складчатых областях, как правило, а во многих случаях и в пределах кристаллических массивов, породы смяты в различные по размеру синклинальные и антиклинальные складки, осложненные мелкими складками высших порядков и тектоническими нарушениями, многие из которых в рельефе выражены эрозионными врезами. В пределах синклинальных складок при чередовании различно проницаемых пород формируются напорные воды. По характеру вмещения в породы воды

горно-складчатых областей и кристаллических массивов преимущественно трещинные, реже трещинно-кавернозные.

Общей особенностью химического состава подземных вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов является их малая минерализация. Колебания в минерализации вод незначительные: от нескольких миллиграммов до нескольких сотен миллиграммов в 1 л. Наиболее широко распространены воды с минерализацией в несколько десятков миллиграммов в 1 л. Воды с минерализацией более одного грамма в 1 л не имеют регионального распространения. Исключением являются рассольные воды, вскрытые в последние годы на Кольском полуострове, в пределах Украинского кристаллического массива и др. В ионном составе этих вод преобладают хлор, натрий; генезис этих вод не изучен. Высказывается предположение о том, что минерализованные воды кристаллических массивов поступили в их пределы в геологическом прошлом в периоды морских трансгрессий в условиях погружения и на отдельных участках сохранились до настоящего времени.

Компонентный состав пресных подземных вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов разнообразный; распространены воды гидрокарбонатного, сульфатного и хлоридного типов; катионный состав более разнообразен, чем анионный. Наиболее распространены воды гидрокарбонатного типа; воды хлоридного и сульфатного типов распространены локально.

Физико-химические процессы в водах горно-складчатых областей и кристаллических массивов разнообразны, но объединяющим моментом является связь большинства процессов с атмосферным питанием и наличие в них углекислоты и кислорода. Формирование химического состава вод начинается с момента соприкосновения атмосферных вод с породами в зоне аэрации.

Гидрокарбонатность подавляющей части вод и их кремнистость определяются широким развитием процесса углекислотного выщелачивания пород и гидролиза. Эти процессы развиты по отношению к преобладающей части пород; исключение составляют породы, обогащенные сульфидами металлов, и породы, обогащенные хлоридными минералами. В пределах пород, обогащенных сульфидами металлов, распространено окисление, а обогащенных хлоридными минералами (слюдами и др.) — растворение. Окисление приводит к формированию сульфатных вод, а растворение — хлоридных. В некоторых случаях процессы углекислотного выщелачивания, гидролиза, окисления, растворения протекают одновременно, результатом чего является смешанный анионный состав вод. Катионный состав вод в случае любого физико-химического процесса целиком определяется породами. Так, в щелочных кристаллических породах формируются гидрокарбонатные натриевые воды. В целом натриевый состав вод связан с кислыми породами, кальциевый — с основными; магниевый — с ультраосновными. В водах горно-складчатых областей помимо газов атмосферного происхождения нередко имеются газы глубинного про-

исхождения. Чаще всего это углекислый газ, поступающий в воды с глубин по тектоническим трещинам. Большое влияние на интенсивность проявления физико-химических процессов оказывают количество атмосферных осадков, подвижность вод, фильтрационные свойства пород. Все эти факторы тесно взаимосвязаны и взаимообусловлены. Увеличение количества атмосферных осадков, подвижности вод и фильтрационных свойств пород способствуют повышению взаимодействия вод с породами и удалению из пород определенных минералов или элементов.

Гидрогеохимические закономерности заключаются: 1) в расположении сульфатных и хлоридных вод в виде локальных участков на фоне гидрокарбонатных вод; эти участки приурочены к различным гидрогеологическим условиям; 2) в возрастании минерализации гидрокарбонатных вод в направлении фильтрационных потоков от областей инфильтрационного питания к областям разгрузки; возрастание неравномерное.

В целом факторами формирования гидрогеохимических закономерностей грунтовых вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов являются минералогические особенности пород, гидрогеологические условия и рельеф. Минералогические особенности пород вызывают резкую смену состава этих вод. Характер изменения состава вод целиком определяется перетоком вод из пород с одними минералогическими особенностями в породы с другими минералогическими особенностями. Этим объясняется то обстоятельство, что гидрокарбонатные натриевые, гидрокарбонатные с повышенным содержанием сульфат-иона и гидрокарбонатные с повышенным содержанием хлора воды образуют локальные участки среди гидрокарбонатных кальциевых (магневых вод). Их локальность объясняется спорадическим распространением среди кристаллических и метаморфических пород хлоридных минералов (в пегматитовых жилах и др.) и сульфидов металлов.

Гидрогеологические условия влияют на гидрогеохимические закономерности главным образом в направлении подземного стока. В направлении движения вод от водораздельных участков к долинам рек и котловинам озер в случае минерало-геохимической однородности пород увеличивается степень минерализации вод при неизменности нонного состава. Горный рельеф способствует значительному колебанию степени минерализации вод. Приуроченность кристаллических массивов и горно-складчатых областей к различным климатическим областям позволяет предположить некоторое разнообразие химического состава вод. Однако из-за приподнятости горно-складчатых областей и кристаллических массивов в большинстве климатических зон грунтовые воды получают значительное количество атмосферной влаги, что определяет единую черту их формирования — атмосферное питание, а это в свою очередь — очень малую минерализацию вод.

Рассматриваемые воды различного состава содержат различные редкие элементы. Так, для сульфатных вод окисления харак-

терны Fe, Cu, Co, Mo, Al и др. Накопление этих микроэлементов в водах во многом определяется pH воды. Например, выпадение из воды Ni происходит при pH 6,8—7,0, Cu — 5,3—6,0. Для гидрокарбонатных вод характерны Zr, Nb, Ti, F, P, Be, Li, Mn и др. Особенно высоки содержания этих элементов в гидрокарбонатных натриевых водах, источниками которых являются: фтора—вилломит, флюорит, апатит, лампрофиллит; фосфора — апатит; марганца — титано-ловенит, шизолит и т. д.

#### IV.4. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНАХ ВЕЧНОЙ МЕРЗЛОТЫ

По О. К. Ланге (1963), в районах вечной мерзлоты, распространенных в Западной Сибири и Восточной Сибири, выделяются макрозоны или провинции вечной мерзлоты, состоящие из трех зон грунтовых вод сплошной, таликовой и островной мерзлоты.

В толщах вечной мерзлоты выделяются надмерзлотные, межмерзлотные и подмерзлотные воды. Надмерзлотные воды в жидкой фазе существуют только в летнее время; межмерзлотные воды не промерзают зимой; подмерзлотные также находятся в жидкой фазе. Максимальную мощность вечно мерзлые породы имеют в морских акваториях; к югу она уменьшается и на юге в высокогорьях Алатау, Алая, Памира мерзлота носит островной характер.

Химический состав подземных вод в районах с вечной мерзлотой разнообразен. Надмерзлотные воды пресные, с очень незначительными величинами минерализации (чаще всего около 100 мг/л). В них большой процент составляют различные органические вещества. Межмерзлотные воды также пресные, но с величинами минерализации, превышающими 100 мг/л, бедны органическими веществами. Подмерзлотные воды — соленые и рассольные.

По компонентному составу надмерзлотные воды гидрокарбонатные, часто со значительным содержанием гидросиликатов; межмерзлотные преимущественно гидрокарбонатные; подмерзлотные — хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые. В надмерзлотных водах помимо гидросиликатов на отдельных участках возможны повышенные концентрации хлора. Формирование химического состава надмерзлотных подземных вод происходит при наличии источников компонентов во вмещающей и окружающей средах и при значительном влиянии физико-географических факторов. Среди источников компонентного состава для надмерзлотных вод характерны атмосферные осадки и породы. С атмосферными осадками в эти воды поступают гидрокарбонат-ион, кальций и магний. Они составляют до 10—20%, иногда более, минерализации надмерзлотных вод. Породы по сравнению с атмосферными осадками имеют большее значение для формирования компонентного состава рассматриваемых подземных вод. Они являются источником гидросиликатов (песчано-глинистые

разности); гидрокарбонатов (карбонатные разности); катионов. Из физико-географических факторов большое значение имеет температура, под влиянием которой развивается процесс вымораживания. Он заключается в переходе из подземных вод в твердую фазу слабо растворимых соединений в результате повышения минерализации вод при уменьшении их объема в результате вымораживания. Слабо растворимые соединения, переходящие в твердую фазу, представлены  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMgCO}_3$ . При вымораживании уменьшается минерализация вод, однако при таянии частично соединения, перешедшие в твердую фазу, вновь возвращаются в подземную воду. В периоды кристаллизации и выпадения из вод слабо растворимых соединений в подземной воде возрастает количество компонентов, образующих хорошо растворимые соединения. К таким компонентам относится хлор, а также сульфат-ион. Подземные воды, формирующиеся при участии вымораживания, как правило, гидрокарбонатные с повышенным содержанием сульфатов и хлора.

В формировании состава межмерзлотных пресных вод участвуют породы и процессы углекислотного выщелачивания, обуславливающие их гидрокарбонатный состав. В условиях суглинистых разностей пород морского генезиса, обогащенных поглощенным натрием, формируются многие гидрокарбонатные натриевые воды. При обогащении песчаных разностей пород сульфидными минералами развиваются процессы их окисления, что приводит к формированию гидрокарбонатных с повышенным содержанием сульфат-иона вод. При значительной интенсификации процесса окисления и при наличии в породах карбонатных примесей и цемента вслед за окислением возникают процессы сернокислотного выщелачивания, что приводит к формированию сульфатно-гидрокарбонатных и сульфатных вод с минерализацией более 1,0 г/л (до 2,0—3,0 г/л). Подмерзлотные воды формируются посредством сложных физико-химических процессов, приводящих в итоге к значительному накоплению в водах компонентов и к повышению их минерализации. Компоненты, преобладающие в этих водах, образуют хорошо растворимые соединения. Преимущественно это хлориды натрия, кальция и магния. Из процессов большое значение имеет концентрирование компонентов в подземных водах под влиянием гравитационного поля Земли и др. Кальций и магний поступают в эти воды в значительной степени в результате метасоматического замещения кальция песчаных полевошпатовых пород на натрий подземной воды и при растворении хлоридными натриевыми подземными водами карбонатных пород.

Изменения в химическом составе подземных вод районов вечной мерзлоты подчиняются зональности. При этом широтной зональности подчинены надмерзлотные воды. В отличие от европейской части СССР в районах с вечной мерзлотой практически отсутствуют воды овражно-балочной зоны и зоны глубоких оврагов. Остальные зоны, выделенные В. С. Ильиным, развиты в районах вечной мерзлоты не повсеместно. Так, зона высоких вод севера



развита преимущественно в Западной Сибири; с водами неглубоких оврагов — на юге Западной Сибири. Как и в пределах европейской территории СССР, в районах с вечной мерзлотой с севера на юг увеличивается минерализация грунтовых вод и достигает в южных районах 1,0 г/л и более. Увеличение минерализации от зоны к зоне в южном направлении главным образом связано с возрастанием в этом направлении длин путей фильтрации в междуречных пространствах. Изменения в компонентном составе надмерзлотных вод в южном направлении связаны преимущественно с кристаллизацией и выходом в твердую фазу слаборастворимых карбонатов кальция и магния, вызывающих изменения в соотношении в воде гидрокарбонатов с хлором и с сульфатом. Как правило, возрастает содержание в воде или хлора, или сульфата и уменьшается гидрокарбоната.

Пластовая гидрогеохимическая зональность подмерзлотных вод заключается в увеличении их минерализации в направлении погружения водоносных комплексов, возрастании в воде кальция и магния, уменьшении содержания натрия.

## ПРИКЛАДНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

## V.1. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

## Промышленные подземные воды

В подземных водах присутствуют многие микроэлементы, имеющие то или иное практическое значение. Большое значение в последнее время приобретает использование подземных вод, обогащенных микроэлементами, в качестве минерального сырья. Такие воды называются промышленными. Полезными микроэлементами, извлечение которых, из подземных вод перспективно, являются бром, иод, литий, цезий, рубидий и др.

Подземные воды содержат в промышленных количествах, как правило, не все микроэлементы сразу, а определенный комплекс. По сочетанию микроэлементов в промышленных количествах подземные воды делятся на несколько промышленных типов. Наиболее распространены следующие типы промышленных подземных вод: 1) бромно-иодные (Br—I); 2) борные (B); 3) бромно-борно-иодные (Br—B—I); 4) бромно-борные (Br—B); 5) бромно-литиевые (Br—Li); 6) стронциевые (Sr); 7) бромно-иодно-стронциевые (Br—I—Sr). Как правило, промышленные воды формируются при взаимодействии конкретных гидрогеохимических сред с вмещающими породами, являющимися источниками микроэлементов в подземных водах (табл. 36). Так, источник брома в бромно-иодно-стронциевых и бромно-борно-иодных водах преимущественно глинистых разностей, присутствующих в виде значительных добавок к песчаным и карбонатным породам. Источники стронция в бромно-иодно-стронциевых водах, заключенных в карбонатных породах, преимущественно карбонаты и сульфаты стронция. В терригенных породах, которые, как правило, содержат в разной степени карбонатный цемент, включающий стронциевые минералы, последние являются источником стронция в водах, приуроченных к терригенным породам. Источник стронция в стронциевых промышленных водах сульфатных пород — стронциевый минерал целестин (сульфат стронция), в бромно-иодно-стронциевых водах галитовых пород — целестин и изоморфный стронций. Источники иода во всех иодсодержащих промышленных водах терригенных и карбонатных пород преимущественно иодорганические соединения пород и иод, содержащийся в сорбированном виде в глинистых частицах. Для борных, бромно-иодных и бромно-борно-иодных вод источниками бора в водах являются борные минералы (турмалин, датолит в песчаных породах), а также сорбированный бор глинистых разностей пород. Бромно-борные и бром-

Примеры пород—возможных источников микроэлементов  
в различных промышленных типах подземных вод

Микроэлементы	Типы промышленных вод	Породы
Иод	иодные	терригенные и карбонатные с глинистыми примесями
Бор	борные, борно-иодные, бромно-борно-иодные	песчаные глинистые
Бор	бромно-борные, бромно-борно-литиевые	галитовые
Бром	бромно-иодно-стронциевые бромно-борно-иодные	глинистые
Бром	бромно-борные, бромно-борно-литиевые	галитовые
Бром	бромно-иодно-стронциевые	галитовые, карбонатные, терригенные с карбонатным цементом
Стронций	стронциевые	сульфатные
Литий	литиевые	галогенные
Литий	бромно-борно-литиевые	галитовые

но-борно-литиевые промышленные воды в генетическом отношении — это воды растворения и выщелачивания. По макроионному составу они преимущественно хлоридные магниевые. Водовмещающими являются калий- и магнийсодержащие галитовые породы. Они и есть источник брома, бора и лития в указанных промышленных водах. Главную роль в формировании брома вод галогенных пород играет изоморфный бром. Литий в галогенных породах присутствует в виде изоморфных примесей к галитам, а также в форме вторичных минеральных соединений в сильвинах, карналлитах и других солях. В глинистых частицах галогенных пород литий подобно бромю сорбированный. Из-за большой растворимости литиевых минеральных соединений последние играют значительную роль в формировании литиевых промышленных вод.

Бромно-иодные, борные, бромно-борно-иодные типы промышленных подземных вод в генетическом отношении — воды сложного взаимодействия с терригенными и карбонатными породами (табл. 37). Бромно-борные, бромно-борно-литиевые, стронциевые

**Приуроченность типов промышленных подземных вод  
к породам**

Типы промышленных пород	Породы
Бромно-иодные	терригенные и сульфатные
Бромно-иодно-стронциевые	терригенные, карбонатные и сульфатные
Бромно-борно-иодные	терригенные и карбонатные
Бромно-борно-литиевые	сульфатные и галогенные
Бромно-борные	сульфатные и галогенные
Борные	терригенные и карбонатные
Стронциевые	сульфатные и галогенные

промышленные воды в генетическом отношении воды растворения и выщелачивания сульфатных и галогенных пород. Бромно-иодно-стронциевые промышленные воды в генетическом отношении относятся к обоим вышеназванным типам. Они могут формироваться при выщелачивании терригенных и карбонатных, а также сульфатных пород.

**Формирование Br, B, I, Li, Sr, Rb, Cs в подземных водах**

Факторы формирования микроэлементов в подземных водах рассматриваются применительно к пластовым водоносным комплексам, поскольку к ним приурочены, как правило, промышленные концентрации этих элементов. Основное внимание уделяется структурно-тектоническим, термодинамическим и гидрогеохимическим условиям водоносных комплексов. Распределение микроэлементов в подземных водах в зависимости от структурно-тектонических условий следует рассматривать в двух аспектах: колебательные движения земной коры и их роль в формировании микроэлементного состава вод; структурное положение водоносных комплексов и его влияние на накопление микроэлементов в водах комплексов. Характер тектонических движений оказал существенное влияние на формирование микроэлементов в подземных водах. С этих позиций выделяются три типа регионов. К первому относятся регионы с преобладанием отрицательных тектонических движений, где водоносные комплексы испытывали преимущественно погружение, а воды находились в условиях слабой возобновляемости и слабой связи с атмосферой. Это наиболее погруженные части платформ, межгорные впадины, предгорные прогибы. В таких регионах складывались благоприятные условия для накопления микроэлементов. Ко второму типу относятся регионы с преобладанием положительных движений, где в связи с постоянным воздыманием водоносные комплексы развивались в условиях относительно интенсивной возобновляемости подземных вод при активном воздействии атмосферных факторов. В таких условиях

солёные и рассольные воды опреснялись и содержание микроэлементов при этом уменьшалось. Это горно-складчатые области, сводовые структуры платформ, кристаллические массивы. К третьему типу относятся регионы с чередованием положительных и отрицательных движений, обусловившим и наиболее сложные гидрогеологические условия, и различную обогащённость вод микроэлементами. Это краевые части платформ, предгорных прогибов.

В регионах первого типа распространены пластовые воды повышенной и высокой минерализации хлоридного натриевого и хлоридного натриево-кальциевого (магниевого) состава. В них содержатся повышенные и высокие количества любого из рассматриваемых микроэлементов в пределах, свойственных этим микроэлементам. Количество брома в них колеблется от 300—2000 мг/л и более; бора — от 30 до 100 мг/л и более; лития — 20—100 мг/л и более; иода — 10—60 мг/л и более; рубидия и цезия — единицы миллиграммов в 1 л. В регионах второго типа распространены грунтовые воды; преимущественно они пресные и содержат брома, бора, иода, лития, стронция от долей до единиц миллиграммов в 1 л; рубидия и цезия — следы. Регионы третьего типа промежуточных между регионами первого и второго типов. В этих регионах широко распространены слабоминерализованные гидрокарбонатные натриевые и минерализованные хлоридные натриевые воды, в которых стронция содержится до 300 мг/л; брома — несколько десятков; бора — единицы (первые десятки) в хлоридных натриевых водах и до 100 мг/л и более в гидрокарбонатных натриевых водах; иода — до 10—20 мг/л; рубидия и цезия — следы.

Сложное строение водоносных комплексов определило сложность гидрогеохимических условий (рис. 37, 38) распределения микроэлементов в подземных водах в пределах отдельных водоносных комплексов и по вертикальному разрезу. Так, наиболее крупная структурная особенность платформ, предгорных прогибов, межгорных впадин — погружение водоносных комплексов от повышенных участков к пониженным, определяет увеличение концентрации микроэлементов в водах по мере погружения комплексов (рис. 39, 40). Это характерная особенность распределения микроэлементов в пластовых подземных водах; она наблюдается повсеместно и свойственна рассматриваемым, а также всем прочим микроэлементам. На рис. 41 показано увеличение содержания брома, бора и иода в подземных водах однородного состава водоносных комплексов платформ в направлении регионального погружения комплексов. Минимальные содержания микроэлементов наблюдаются в подземных водах, развитых в пределах платформенных сводовых структур; максимальные — в пределах платформенных впадин. Структуры второго и более мелких порядков на платформах, в предгорных прогибах и межгорных впадинах влияют на распределение в подземных водах микроэлементов. Выделяются две группы структур. Первая — валы и другие положительные структуры второго, третьего и более мелких порядков;



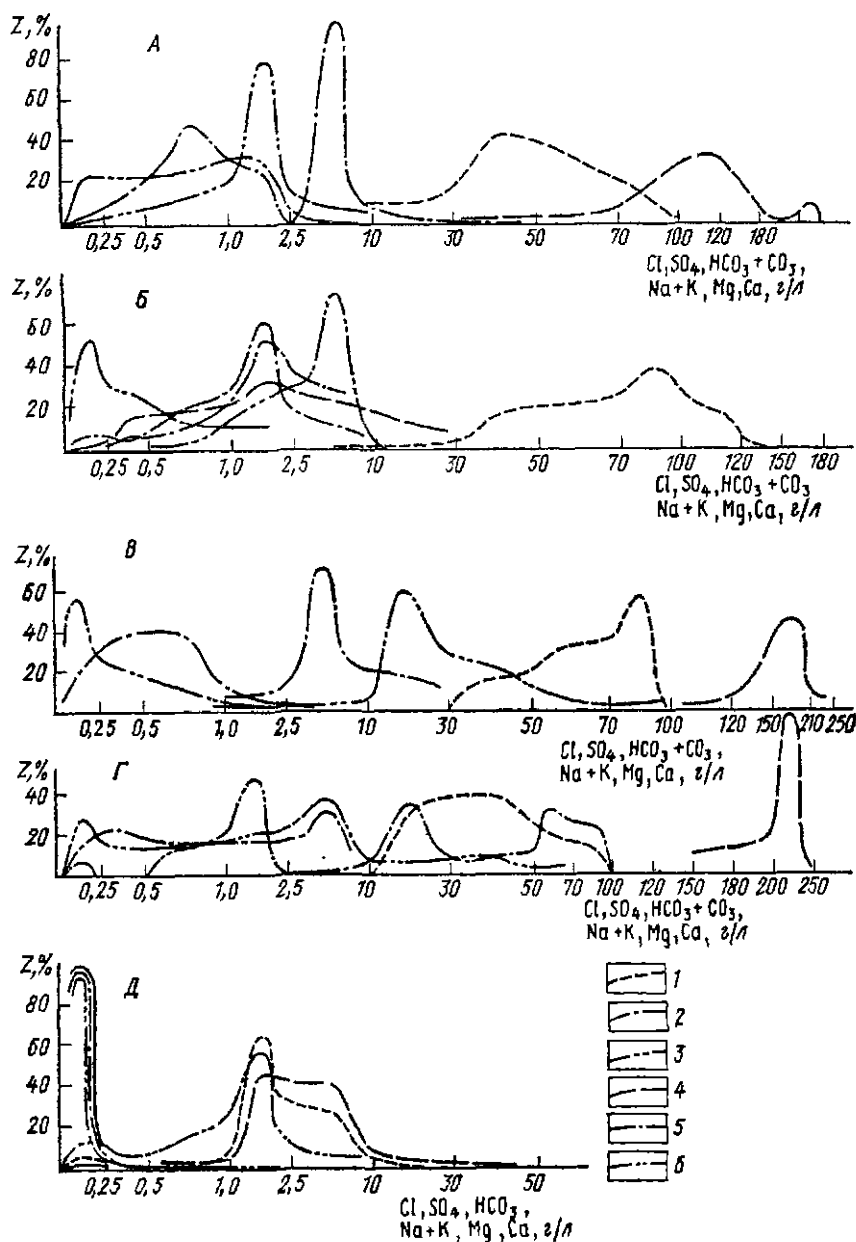


Рис. 38. Распределение ионов в водах разных типов, классов, групп. А. Типы хлоридный, натриевый. Классы  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ ;  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . Группы  $\text{Cl}$  п.  $\text{SO}_4\text{Na}$ ;  $\text{ClSO}_4 > \text{Na}$ . Б. Типы хлоридный, натриевый. Классы  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ ;  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . Группы  $\text{ClNa}$  В. Типы хлоридный, натриевый и кальциевый. Классы  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ ;  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$  и  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ . Группы  $\text{ClNa}$  п.  $\text{Ca}$ ;  $\text{ClNaCa}$ ;  $\text{ClCaNa}$

подземным водам водоносных комплексов этих структур свойственно относительно пониженное содержание микроэлементов. Вторая группа — впадины и другие отрицательные структуры вто-

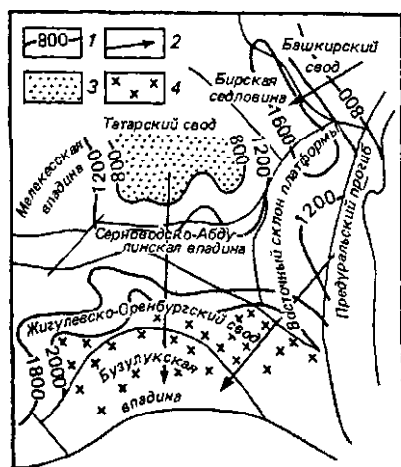


Рис. 39. Распределение Br в минерализованных хлоридных натриево-кальциевых водах в зависимости от макроионов и структурных условий:

1 — изолиния содержания Br (мг/л); 2 — направление увеличения содержания в водах Br, Cl, Ca, Mg и уменьшения Na; 3 — минимальное содержание Br в водах положительных структур первого порядка; 4 — максимальное — в водах отрицательных структур первого порядка

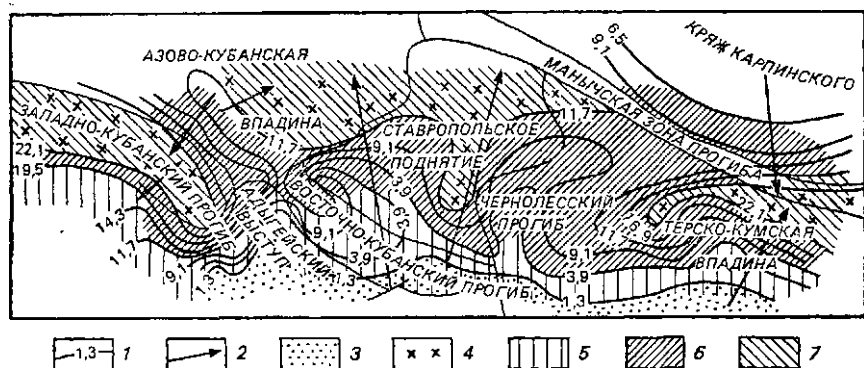


Рис. 40. Распределение I в водах в зависимости от макроионов и структурных условий (на примере Предкавказья):

$K_{Br}$ —ар: 1 — изолиния содержания I (мг/л); 2 — направление увеличения содержания I, Cl, Na, Ca, Mg; 3 — минимальное содержание I в водах положительных структур; 4 — максимальное содержание в водах отрицательных структур. Подземные воды: 5 — гидрокарбонатные; 6 — хлоридные натриевые; 7 — хлоридные натриево-кальциево-магниевые

рого, третьего и более мелких порядков. Подземные воды этих структур, как правило, отличаются относительно повышенным содержанием микроэлементов. Эта закономерность выдерживается



стро́го в случае литолого-геохимической однородности вмещающих пород (рис. 42).

При рассмотрении влияния структурно-тектонических условий на распределение микроэлементов в водах важно учитывать наличие дизъюнктивных нарушений. Крупные нарушения, как прави-

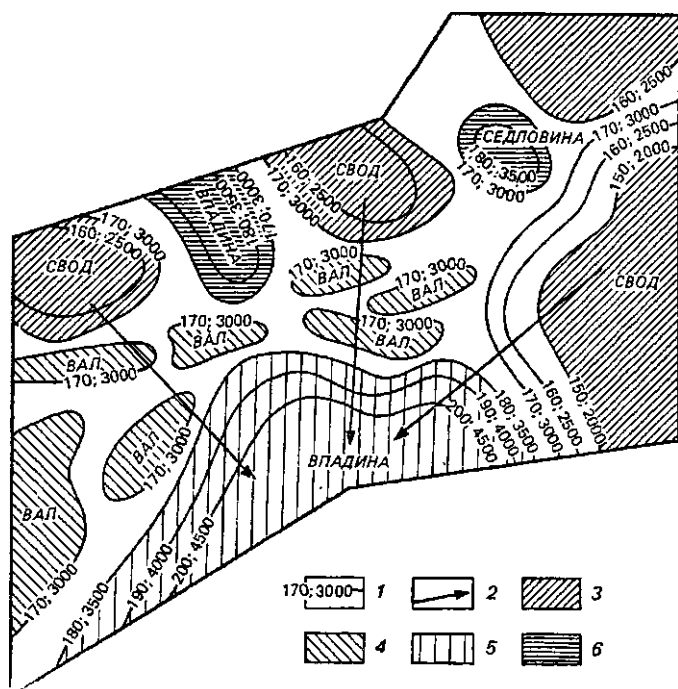


Рис. 41. Распределение Вг, В, J в хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальцево-магниевых водах платформ: 1 — изолиния содержания Вг, В, J в водах (мг/л); 2 — увеличение содержания Вг в водах в направлении регионального погружения водоносного комплекса; 3 — минимальное содержание Вг в водах положительных структур первого порядка; 4 — пониженное — в водах положительных структур второго, третьего и т. д. порядков; 5 — максимальное — водах отрицательных структур первого порядка; 6 — повышенное — в водах отрицательных структур второго, третьего и т. д. порядков

ло, ограничивают горные сооружения. Они широко развиты в пределах предгорных прогибов, платформ на границах разноименных структур, а также в горно-складчатых областях, по ним могут смешиваться воды различного микроэлементного состава, что, вероятно, и объясняет наблюдающееся на этих участках своеобразие в распределении микроэлементов. По данным А. Н. Сул-

танходжаева и Ф. Г. Зигана (1975), подземные воды большинства структур, расположенных в области флексурно-разрывных зон Ферганы, характеризуются высокими содержаниями иода, брома, фтора, бора, аммония. Основная причина этого, по мнению

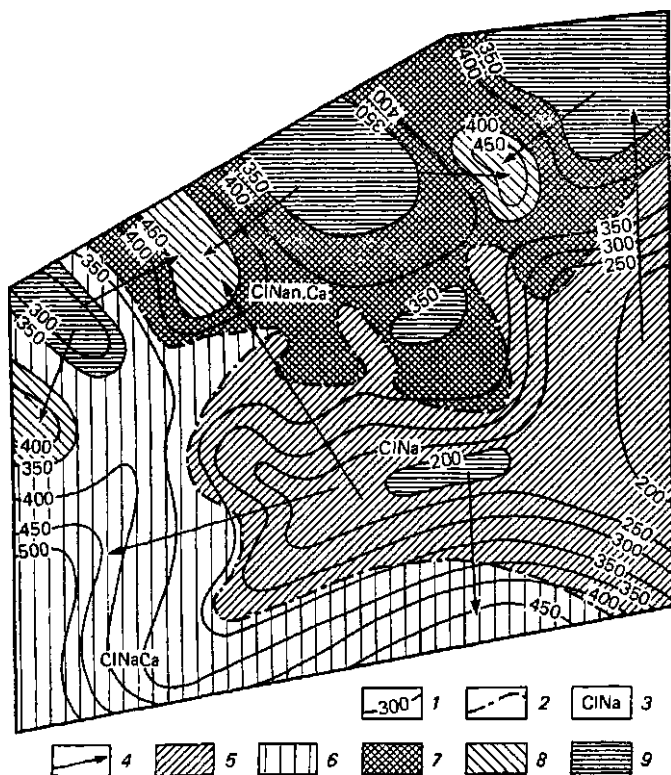


Рис. 42. Распределение Br, B, J в подземных водах различного состава разных структур:  
1 — изолиния содержания Br, B, J (мг/л) в водах; 2 — граница распространения вод различного состава; 3 — индекс химического состава воды; 4 — направление увеличения содержания Br, B, J; 5 — минимальное содержание Br, B, J в хлоридных натриевых водах; 6 — максимальное в хлоридных натриево-кальциевых водах; 7 — промежуточное — в хлоридных натриевых с повышенным кальцием водах; 8 — повышенное — в водах отрицательных структур второго, третьего порядков и т. п.; 9 — пониженное — в водах положительных структур второго, третьего порядков и т. д.

исследователей, — смешение подземных вод выше- и нижележащих водоносных горизонтов по зонам тектонических нарушений. Для многих случаев выяснена зависимость распределения микроэлементов в водах от глубин залегания водоносных горизонтов. Соотношение между содержанием микроэлементов в водах и глу-

биной залегания сложное. Наблюдается общая тенденция увеличения содержания микроэлементов с глубиной; сложность же их распространения проявляется в частом и резком изменении содержания в водах на коротких интервалах глубин. Это объясняется зависимостью миграции микроэлементов в водах (помимо глубины залегания) от макроэлементного состава, степени минерализации вод, литолого-геохимических условий, степени подвижности вод, положений их относительно областей инфильтрации и т. д.

На рис. 43 приведен пример распределения брома, иода и бора в подземных водах вертикального разреза Южно-Эмбинского района. Из рисунка видно, что прямолинейная зависимость между содержанием микроэлементов в водах и глубиной отсутствует. По сведениям А. Н. Султанходжаева и Ф. Г. Зигана, в подземных водах Ферганской долины распределение микроэлементов в вертикальном разрезе также не является функцией глубины — оно носит своеобразный характер, сложившийся под влиянием комплекса факторов. В частности, регионально выделяются на глубинах около 1000 м относительно слабоминерализованные подземные воды верхнемеловых отложений, с аномально пониженным содержанием многих микро-

элементов; выше и ниже по разрезу подземные воды более минерализованы как по макро-, так и по микроэлементам. Своеобразный характер верхнемеловых подземных вод определяется их структурным положением, палеогидродинамическими условиями, фациями. По данным К. Е. Питьевой, распределение брома, бора, иода, лития и стронция в подземных водах палеозоя юго-востока Русской платформы и мезокайнозоя Предкавказского прогиба не имеют строгого подчинения глубине залегания. В водах различных водоносных комплексов, характеризующихся своеобразными литолого-геохимическими и другими условиями, содержание этих микроэлементов изменяется. Получается довольно пестрая картина распределения микроэлементов в подземных водах с глубиной их залегания. Следовательно, глубину залегания следует рассматривать не в качестве формирования микроэлементного состава подземных вод, а как функцию других факторов, в частности структурно-тектонического.

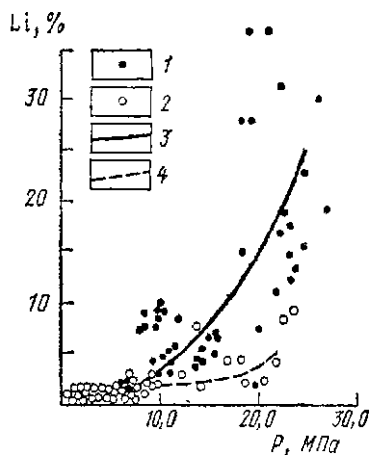


Рис. 43. Зависимость содержания лития от гидростатического давления в подземных водах мезозойских отложений (по Л. В. Славяновой, М. С. Галнцыну, 1970): 1 — подземные воды вала Карпинского; 2 — Южной Эмбы; 3 — среднее содержание лития (мг/л) в водах вала Карпинского; 4 — в водах Южной Эмбы

Рассматривая влияние давления и температуры на распределение микроэлементов в подземных водах, следует отметить, что эти факторы определяют барро- и термодиффузию, а также усиливают другие физико-химические процессы. Степень проявления этих процессов на миграционных способностях микроэлементов почти не изучена. По данным А. Н. Султанходжаева и Ф. Г. Зигана, термодинамическая обстановка подземной гидросферы определяет переход многих химических элементов из твердой фазы в жидкую и газообразную и изменяет скорость химических реак-

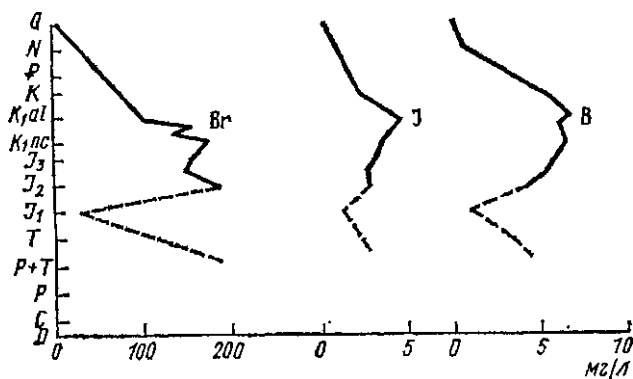


Рис. 44. Зависимость концентрации брома, йода и бора в подземных водах Южно-Эмбинского района от глубины их залегания (по Л. В. Славяновой, М. С. Галицыну, 1970)

ций. В условиях высоких давлений и температур увеличивается агрессивность вод и растворимость многих минералов, содержащих микроэлементы. Поэтому неслучайно высокотемпературные (до  $117^\circ$ ) подземные воды неогена и палеогена многих районов Средней Азии обогащены комплексом микроэлементов. Л. В. Славянова и М. С. Галицын (1970), сравнивая содержание микроэлементов в водах сходного ионного состава, но приуроченных к структурам с различным температурным режимом, пришли к выводу, что неодинаковое содержание микроэлементов в водах этих структур — следствие влияния температуры. Сопоставляя рассолы мезозойских отложений Южно-Эмбинского поднятия с рассолами вала Карпинского, близкими по составу основных ионов и минерализации, Л. В. Славянова и М. С. Галицын отмечают, что в пределах вала Карпинского рассолы, имеющие значительно более высокую температуру, содержат в 2—3 раза больше лития и йода, а также больше рубидия, бора и стронция. На примере вала Карпинского и Южной Эмбы они же показали влияние гидростатического давления на содержание в подземных водах микроэлементов, считая, что содержание их под давлением увеличивается (рис. 44).

Зависимость распределения микроэлементов в подземных водах от химических свойств имеет большое значение для формирования их микроэлементного состава. Химические свойства вод во многом определяют миграционные способности микроэлементов, их склонность к рассеиванию, накапливанию и удалению из вод. Ниже рассматриваются особенности распространения микроэлементов в подземных водах разного состава и поведения в зависимости от макроионов.

В слабоминерализованных гидрокарбонатных водах стронция содержится больше, чем лития. О закономерностях поведения каждого из этих элементов в гидрокарбонатных водах практически нет сведений. Гидрокарбонатные воды с минерализацией до 25 г/л по содержанию брома, бора и иода делятся на две группы: 1)  $B > Br > I$ ; 2)  $Br \approx B \approx I$ . К первой группе относятся воды с соотношением  $HCO_3^- > Cl^-$  и малой (примерно до 10 г/л) минерализацией, ко второй — воды с соотношением  $HCO_3^- < Cl^-$  и повышенной (до 20—25 г/л) минерализацией. В водах первой группы содержание бора может превышать содержание брома, а последнее — иода в несколько (до десяти) раз. В сульфатных подземных водах повышенной минерализации (более 30—50 г/л) содержания брома и стронция часто близки между собой и в то же время больше, чем содержание бора, иода и лития. Между ними существует следующее соотношение: содержание бора незначительно, но все же оно превышает содержание иода и лития; иода и лития — близкие. В минерализованных хлоридных натриевых подземных водах (степень минерализации более 30—50 г/л) в максимальных количествах из всех рассматриваемых микроэлементов присутствуют бром и стронций, в минимальных — иод и литий, бор — в промежуточных. Содержание брома часто близко, а иногда превышает содержание стронция, иода близко к содержанию лития или превышает его.

Соленые и рассольные хлоридные натриево-кальциевые подземные воды по характеру соотношения между микроэлементами близки к хлоридным натриевым водам. Однако в них каждый из микроэлементов содержится в больших концентрациях. Содержание всех микроэлементов в хлоридных натриево-кальциевых водах увеличивается с возрастанием в них кальция, т. е. от вод  $ClNa \cdot Ca$  состава к водам  $ClNaCa$  и  $ClCaNa$ . В соленых и рассольных хлоридных магниевых водах, приуроченных к галогенным отложениям, содержащим магниевые соли, в наибольших количествах содержится бром, в несколько меньших — бор, еще меньших — литий и стронций, в минимальных — иод. Содержание брома, бора и лития возрастает по мере увеличения в водах магния, т. е. от вод  $ClNa \cdot Mg$  состава к водам  $ClNaMg$  и  $ClMgNa$ . Распределение каждого из микроэлементов в подземных водах по отношению к макроэлементам и степени минерализации характеризуется своими особенностями (табл. 38). Тенденция изменения содержания брома в водах разного состава одинакова по отношению к хлору и степени минерализации (рис. 45): содержание

**Поведение микроэлементов в подземных водах  
по отношению к макроэлементам**

Микро-элементы	Макроэле-менты	Состав вод	Поведение микроэлементов по отношению к макроэлементам
1	2	3	4
Бром	хлор	сульфатные, хлоридные натриевые, хлоридные натриево-кальциевые, хлоридные магниевые	больше » »
	натрий	гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные натриево-кальциевые, хлоридные магниевые	больше » меньше »
	кальций	хлоридные натриево-кальциевые	больше
	магний	хлоридные магниевые	больше
	кальций, магний	гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные натриевые	меньше
Бор	хлор	сульфатные, хлоридные натриевые и др.	меньше
	натрий	сульфатные, хлоридные натриевые, хлоридные натриево-кальциевые, хлоридные магниевые	меньше »
	кальций, магний	хлоридные натриевые, хлоридные магниевые, хлоридные натриево-кальциевые	больше »
	кальций, магний, натрий, хлор, гидрокарбонат-ион	гидрокарбонатные	
	сульфат-ион		меньше
Иод	сульфат-ион	хлоридные натриево-кальциевые, хлоридные магниевые	меньше

1	2	3	4
Литий	магний, хлор, натрий, кальций	хлоридные магниевые, хлоридные магниевые, хлоридные магниевые, хлоридные магниевые	больше » меньше »
Стронций	магний кальций,  сульфат-ион	хлоридные магниевые, хлоридные натриево- кальциевые, хлоридные натриево- кальциевые, хлоридные магниевые	больше »  меньше »
	натрий	хлоридные натриево- кальциевые, хлоридные магниевые, хлоридные натриевые гидрокарбонатные и др.	меньше  » больше
	хлор	хлоридные магниевые, хлоридные натриевые, хлоридные натриево- кальциевые и др.	меньше » больше

брома увеличивается с ростом хлора и степени минерализации. Увеличение содержания брома неравномерное. Резкие изменения в содержании брома происходят в узких интервалах степени минерализации и хлора. Так, в сульфатных водах палеозоя юго-востока Русской платформы со степенью минерализации 45—211 г/л содержание брома 20—478 мг/л, в хлоридных натриевых водах этой территории — соответственно 127—352 г/л и 72—630 мг/л; в хлоридных натриево-кальциевых — 127—340 г/л и 100—2464 мг/л; в хлоридных магниевых водах — 313—363 г/л и 1580—5173 мг/л. По соотношению брома с натрием выделяются подземные воды: 1) гидрокарбонатные и сульфатные с коэффициентом корреляции  $r_{Br/Na} > 0,5$ ; 2) хлоридные натриевые с отсутствием однозначного соотношения брома с натрием; хлоридные натриево-кальциевые и хлоридные магниевые с коэффициентом корреляции  $r_{Br/Na} < 0,5$ . Соотношение брома с кальцием и магнием преимущественно прямое (рис. 46, табл. 38), причем с кальцием наиболее отчетливо проявляется в хлоридных натриево-кальциевых водах ( $r_{Br/Ca} > 0,5$ ), а с магнием — в хлоридных магниевых водах ( $r_{Br/Mg} > 0,5$ ). В гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных натриевых водах взаимосвязь брома с кальцием и магнием слабая или отсутствует (величины коэффициентов корреляции  $r_{Br/Ca(Mg)} < 0,5$ ).

Закономерное отношение брома к сульфат-иону и гидрокарбонат-иону в водах различного химического состава отсутствует. Коэффициенты корреляции брома с сульфат-ионом и гидрокарбонат-ионом имеют обратный знак и малые величины, т. е. с увеличением содержания брома содержание сульфат- и гидрокарбонат-иона в водах уменьшается. Бор обнаруживает следующие закономерности распределения относительно различных гидрогеохимических сред: максимальное (более 100 мг/л) содержание его на-

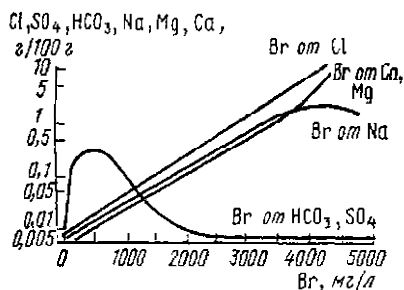


Рис. 45. Поединение Вг в подземных водах в зависимости от макроионов

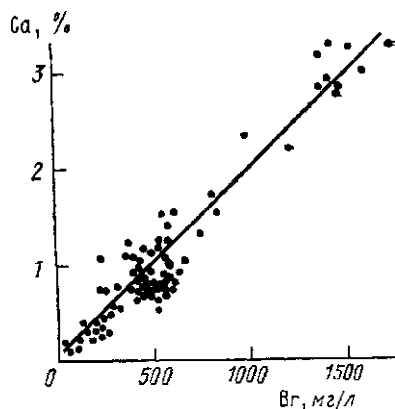


Рис. 46. Зависимость содержания брома от концентрации кальция в подземных водах Куйбышевской области (по Л. В. Славяновой, М. С. Галицыну, 1970)

блюдается в рассольных хлоридных магниевых водах галогенных отложений, минимальное (2—50 мг/л) — в соленых сульфатных и хлоридных натриевых водах различных осадочных отложений, промежуточное (более 80 мг/л) — в рассольных хлоридных натриево-кальциевых, хлоридных натриево-кальциево-магниевых и слабосоленых гидрокарбонатных водах терригенных и карбонатных отложений. Отношение бора к степени минерализации и хлору в водах разного состава прямое. Преобладает положительное корреляционное соотношение бора со степенью минерализации и хлором. С натрием оно в большинстве случаев обратное (рис. 47). Исследованиями установлено, что взаимосвязь бора с кальцием и магнием прямая в минерализованных хлоридных натриевых, хлоридных натриево-кальциевых и сильноминерализованных хлоридных магниевых водах; по отношению к натрию — прямая в водах всех составов, кроме минерализованных хлоридных натриево-кальциевых и магниевых вод (в этих водах она обратная). По отношению к сульфат-иону связь у бора прямая только в сильноминерализованных хлоридных магниевых водах соленосных отложений, а в водах всех других составов она — обратная. Зависи-



мость бора от гидрокарбонат-иона сложная и разнообразная в слабоминерализованных гидрокарбонатных водах и обратная — в водах других составов. Наиболее своеобразно соотношение бора со степенью минерализации и макроионами в слабоминерализованных гидрокарбонатных водах: с  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$  содержание бора и всех ионов (кроме  $\text{SO}_4^{2-}$ ) увеличивается с ростом степени минерализации; в водах с  $\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^-$  содержанием бора, гидрокарбонат-иона и сульфат-иона уменьшается, содержание других ионов увеличивается с ростом степени минерализации. Также сложно

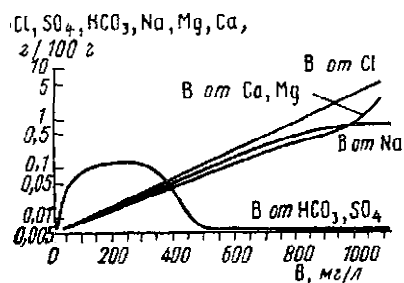


Рис. 47. Поведение В в подземных водах в зависимости от макроионов

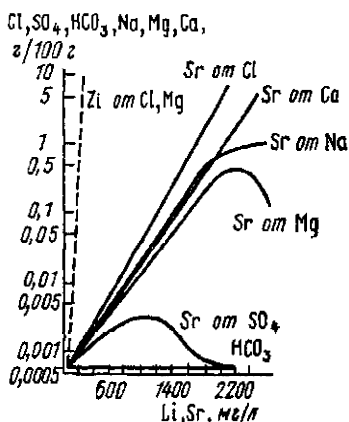


Рис. 48. Поведение Li и Sr в подземных водах в зависимости от макроионов

Оно для вод хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных магниевых. В этих водах его содержание изменяется с изменением содержания кальция и магния: с их увеличением оно возрастает. В этих же водах с ростом кальция и магния уменьшается содержание сульфат- и гидрокарбонат-иона, что определяет обратную взаимосвязь бора с сульфат- и гидрокарбонат-ионом.

Иод — элемент, отличающийся сложным поведением по отношению к степени минерализации и макроэлементам. (см. табл. 38). В основном для него характерны слабые связи со степенью минерализации и макроионами, о чем свидетельствуют малые (0,003—0,45) коэффициенты корреляции. Наиболее отчетливо прослеживается отношение иода к степени минерализации, кальцию, магнию и хлору. Чаще содержание иода увеличивается с увеличением этих ионов и степени минерализации. Это проявляется также в повышенном его содержании (10—12—40 мг/л и более) в хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных магниевых водах высокой минерализации. Отношение иода к сульфат-иону в этих водах обратное; к гидрокарбонат-иону в гидрокарбонатных

водах в случае обогащенности пород органикой — прямое, в других случаях — обратное.

Литий в максимальных количествах содержится в сильноминерализованных хлоридных магниевых водах галогенных отложений; в водах других составов его содержание мало. Отсюда наличие хотя и слабой тенденции лития к положительной связи со степенью минерализации, хлором, магнием и его отрицательное отношение к натрию и кальцию в большинстве подземных вод (рис. 48). Коэффициенты корреляции лития с макроэлементами в водах конкретных составов и комплексов часто менее 0,5, а с магнием и хлором в хлоридных магниевых водах галогенных отложений более 0,5.

Поведение стронция в гидрогеохимических средах по сравнению с другими микроэлементами своеобразно и обособленно, что проявляется: 1) в его четкой прямой связи в водах различного состава с кальцием, а в хлоридных магниевых водах с магнием (коэффициенты корреляции  $Sr/Ca > 0,5$ ); 2) в обратной связи в большинстве вод с сульфат-ионом. Поведение стронция относительно натрия в хлоридных натриево-кальциевых и хлоридных магниевых водах — обратное, в прочих — прямое, а относительно степени минерализации и хлора во всех водах, кроме хлоридных магниевых соленосных отложений, прямое (см. рис. 48).

Источники микроэлементов в подземных водах разнообразны. В настоящее время есть обширная литература об источниках микроэлементного состава подземных вод. Учитываются ювенильный фактор, седиментационные воды, породы. Влиянию земных недр придается серьезное значение, когда речь идет о формировании борных, бромных вод горно-складчатых областей и районов вулканической деятельности. По данным С. Р. Крайнова и М. Х. Корольковой (1962), часть бора углекислых подземных вод альпийской складчатой системы является ювенильным. При вулканических извержениях эти элементы иногда образуют в водах большие, промышленного значения, концентрации. Но эти воды ограничены территориально и не могут представлять большого практического интереса. Микроэлементный состав седиментационных вод безусловно сыграл роль в формировании микроэлементного состава современных подземных вод. Однако это участие было ограничено, так как в ходе геологической истории седиментационные воды претерпели значительные преобразования. Рассматривая породы как источник микроэлементов подземных вод, следует различать органическую и минеральную части пород. О связи некоторых микроэлементов (иода и др.) с органическим веществом свидетельствуют высокие их содержания в подземных водах, контактирующих с нефтяными и газовыми месторождениями, а также наблюдаемое в некоторых случаях соответствие распределения микроэлементов и органических веществ в водах, а кроме того, органических веществ в породах.

По В. В. Красинцевой (1959), иловые растворы хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава обогащаются бором за счет

органических веществ. А. В. Щербаков (1961) отмечает, что бор в подземных водах в значительной степени связан с рассеянными нефтяными и другими органическими веществами. Исходя из взаимосвязи бора с органическими веществами, Н. В. Кулаковым (1964) рекомендуется использовать бор в соленых и рассольных подземных водах в качестве поискового показателя на нефть и газ. Из микроэлементов наиболее тесная связь с органическими веществами, по мнению многих исследователей, наблюдается у иода. Так, Т. И. Казьминой (1953) эта связь отмечена для подземных вод девона Волго-Уральской области. Тесная связь иода с органическими веществами подчеркивается в работах В. М. Швеца (1970). А. Е. Ферсман (1933) писал, что иод — настоящий биогенный элемент, встречающийся во всех без исключения организмах. Если относительно иода следует согласиться с ведущей ролью органического вещества в качестве его источника в подземных водах, то другие микроэлементы с органическими веществами связаны гораздо слабее. Существенным источником брома, бора, лития, стронция, рубидия и цезия в подземных грунтовых и пластовых водах является минеральная часть пород. Практически все породы содержат микроэлементы, но в различном количестве. Относительно содержания брома осадочные породы делятся на три группы. В первую входят гипсы и ангидриты с минимальным (менее 0,004%) содержанием брома. Ко второй относятся доломиты и глинистые разности пород, в которых содержание брома колеблется от 0,0001 до 0,04%. Третья группа — галогенные породы с содержанием брома 0,002—0,02%. В мелкодисперсных породах (глинистые разности, доломиты) бром содержится в сорбированном состоянии. По данным Б. Я. Розена (1951), бром поглощается илами из морской и озерной воды, особенно в присутствии хлоридных и сульфатных солей калия, магния, кальция и натрия.

Наличие брома в сульфатных (гипсах, ангидритах) породах и известняках связано с примесью к ним мелкодисперсного материала. В галогенных породах бром изоморфный. По содержанию бора среди осадочных пород выделяются: терригенные, галогенные, карбонатные и сульфатные. В терригенных песчаных породах значительная часть бора содержится в составе труднорастворимых минералов турмалина и датолита. Последний по сравнению с турмалином более подвержен разложению подземными водами; и тот и другой неодинаково устойчивы относительно вод разного состава; оба поддаются растворению пресными водами различного состава и слабоминерализованными гидрокарбонатными натриевыми водами; в сильноминерализованных хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых водах они растворяются очень слабо.

Глинистые разности пород содержат преимущественно сорбированный бор. В. В. Красинцева (1960) считает, что обогащение морских илов бором происходит не только за счет органических веществ, но и вследствие сорбционных процессов. По ее данным,

резкое понижение содержания бора в иловых водах хлоридного натриево-кальциевого типа, возможно, связано с молекулярной сорбцией труднорастворимых боратов кальция, повышающейся с увеличением примерно втрое концентрации ионов кальция в иловых водах этого типа.

С. П. Попов (1937) отмечал, что нельзя отрицать возможность захвата бора путем адсорбции минералами коллоидного характера. Н. М. Страхов и И. Д. Борнемаи-Старынкевич (1946), рассматривая распределение стронция, брома и бора в породах нижнепермской галогениой толщи Башкирского Приуралья, считали причиной аномального повышенного обогащения терригенных пород этими элементами глинистый материал, который сорбционно извлекал и уводил в осадок из лагунной воды бор и другие микроэлементы. Исследования роли сорбции в процессе миграции бора были произведены В. А. Поляковым, А. И. Пантелеевой и Н. И. Воробьевой (1963). Бор в форме  $H_3BO_3$  сорбируется осадком в интервале pH 4—7. При pH 9 сорбция уменьшается, а при pH 11—12 она достигает всего лишь 3—5%. На сорбционные процессы влияет ионный состав воды. Так, значительные количества сульфат-иона замедляют сорбцию бора (из растворов, содержащих сульфат-ион около 100 мг/л, бор не сорбировался гидроокисью железа ни в кислой, ни в щелочной средах). В седиментационных бассейнах бор мог увлекаться глинистыми частицами, особенно при обогащении глинистых частиц гидроокисями железа, магния и марганца. В галогенных породах бор чаще всего содержится в виде боратов. По данным М. Г. Валяшко и других (1966), основное количество бора выпадает в осадок вблизи эвтоники в виде магнезиевого хлорбората  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yMgCl_2$ , т. е. наиболее обогащены им галогенные породы, содержащие хлорид магния — бишофит. Карбонатным породам не свойственны борные соединения, однако эти породы во многих случаях содержат значительные его количества, что можно объяснить присутствием в карбонатных породах глинистого материала. Обогащенность глинистым материалом галита также способствует повышению содержания хлора в галитовых породах. Сульфатные породы, подобно карбонатным и галиту, содержат мало бора.

Литий в значительных количествах содержится в глинистых разностях пород и доломитах и в малых в галогенных породах, ангидритах и известняках. В глинистых разностях литий присутствует в сорбированном виде, в галогенных — в составе вторичных минеральных образований, так как частично в процессе осадко-накопления литий изоморфно извлекался различными частицами осадка. В целом в терригенных и карбонатных породах бром и бор содержатся преимущественно в сорбированном виде; иод связан с органическими веществами; стронций — со стронциевыми минералами (главным образом карбонатом стронция), которыми обогащены карбонатные породы и карбонатные примеси (цемент и др.) к терригенным породам. Для галогенных галитовых пород характерен изоморфный бром; в галогенных породах более позд-

них стадий соленаккумуляции бром находится в изоморфном и рассеянном состояниях; литий в галогенных породах содержится в изоморфном и рассеянном состояниях. Иод присутствует в органических веществах глинистых примесей к галогенным породам. Стронций в сульфатных породах содержится в форме минерала сульфата стронция.

В последнее время накоплены факты, свидетельствующие о связи микроэлементного состава подземных вод с литолого-геохимическими свойствами пород. По данным Л. В. Славяновой и М. С. Галицына (1970), в пределах юго-восточного склона Русской платформы повышенные содержания бора в подземных водах нижнепермских отложений установлены в тех районах, где эти воды связаны с ангидритами, содержащими относительно более высокие концентрации бора, чем остальные породы этого возраста. Этими же авторами указывается, что в рассолах глубоких горизонтов концентрация микроэлементов рубидия и лития зависит от наличия в породах полевых шпатов. Между содержанием полевых шпатов в толще водовмещающих пород и содержанием в подземной воде рубидия устанавливается прямая связь, а с содержанием лития — обратная. Они объясняют это эпигенетической альбитизацией плагиоклазов (а также другими вторичными процессами), а именно литий, как элемент с небольшим ионным радиусом, стремится войти в кристаллическую решетку вновь образующихся при альбитизации минералов, а рубидий с большим радиусом стремится перейти в раствор.

С позиций закономерностей распределения микроэлементов в пластовых водах в связи с литолого-геохимическими особенностями пород К. Е. Питьевой (1969) выделяются водоносные комплексы: 1) с терригенными, карбонатными; 2) галогенными; 3) сульфатными водовмещающими породами, которым соответствуют воды с конкретным содержанием микроэлементов. Так, для пластовых вод водоносных комплексов первой группы характерны бром (до 2500 мг/л), стронций (до 150), бор (до 100), иод (1—30); для второй группы — бром (до 3000), бор (до 1000), литий (до 100), иод (до 30); для вод третьей группы — стронций (до 500 мг/л и более). Зависимость распределения микроэлементов в подземных водах от обогащенности ими пород прослеживается на конкретных примерах. Для некоторых районов характерно повышенное содержание того или иного микроэлемента в породах и подземных водах, вмещенных в эти породы. В других районах, где породы обеднены микроэлементами, воды, вмещенные в эти породы, также содержат малые количества этих элементов. Или же в породах и водах определенного водоносного комплекса одного микроэлемента содержится больше, чем другого. Например, на юго-востоке Русской платформы в подземных водах и вмещающих их сульфатных породах пермских водоносных комплексов стронция содержится больше (соответственно более 1000 мг/л и 0,07—0,9 г/100 г), чем в водах и вмещающих их терригенно-карбонатных породах девона и карбона (соответственно 200—400 мг/л и

0,005—0,1 г/100 г). Лития содержится больше в подземных водах и галогенных породах пермских водоносных комплексов (соответственно 10—50 мг/л или около 0,005 г/100 г и более), чем в подземных водах и терригенно-карбонатных породах девона и карбона (соответственно 2—9 мг/л и 0,0001—0,005 г/100 г). Стронция содержится в подземных водах девона и карбона до 500—800 мг/л и вмещающих их терригенно-карбонатных породах 0,005—0,1 г/100 г, что значительно превышает содержание в этих породах и водах лития (соответственно 2—9 мг/л и 0,0001—0,005 г/100 г). Определено соответствие в распределении брома в подземных водах и породах.

Отмечается связь бора подземных вод с минеральным, сорбированным, изоморфным и органическим бором пород. Связь бора в подземных водах с минеральным бором, содержащимся в породах, хорошо видна на примере Предкавказья, в породах которого широко развит борный минерал турмалин. Его переход в воды из пород обуславливается повышенной гидрокарбонатностью и относительно малой их минерализацией. Особенно обогащены турмалином породы на участках, соответствующих морским бассейнам, прилежавшим к сушам — областям сноа терригенного материала. О переходе бора в подземные воды при разложении турмалина свидетельствует накопление бора в искусственных растворах, фильтруемых через этот минерал в лабораторных условиях. При этом больше бора накапливается в щелочных гидрокарбонатных натриевых растворах, меньше — в хлоридных натриевых. Свидетельством перехода бора в гидрокарбонатные натриевые воды из пород за счет разложения турмалина является также прямая связь содержания в водах и водовмещающих породах кремния и алюминия, так как турмалин — алюмосиликат и его разложение сопровождается переходом в воду наряду с бором также кремния и алюминия. То, что турмалин является источником бора в подземных водах, подтверждается: 1) наличием бора в солянокислых вытяжках из пород; 2) наличием турмалина в породах; 3) разложением турмалина водными растворами; 4) соответствием содержания турмалина и бора в породах содержанию бора в подземных водах; 5) прямой зависимостью между бором в подземных водах и в солянокислых вытяжках из пород, а также количеством бора в породах, определенного сплавлением; 6) высокими коэффициентами корреляции для бора в подземных водах и породах.

О переходе сорбированного бора из пород в подземные воды свидетельствует соответствие поведения в водах бора поведению лития, рубидия и цезия, т. е. тех микроэлементов, которые одновременно накапливаются в хлоридных натриевых и хлоридных натриево-кальциевых водах в условиях концентрирования. О существенной роли сорбированного бора пород в формировании бороносных вод свидетельствует высокая корреляционная связь между бором и литием (0,5) в минерализованных хлоридных натриевых и натриево-кальциевых водах; коэффициенты корреляции

для тех же элементов в слабоминерализованных гидрокарбонатных водах низкое.

Одним из существенных показателей формирования микроэлементного состава подземных вод за счет пород являются эксперименты по взаимодействию вод с породами. В. В. Красинцева (1960, 1968) показала, что при температуре 200° водой в присутствии углекислоты из пород выщелачиваются бор, мышьяк, аммоний и др. По К. Е. Питьевой (1969), результаты опытов по растворению турмалина искусственными растворами разного состава показали, что имеет место переход бора из турмалина преимущественно в растворы гидрокарбонатного натриевого состава. По данным опыта, в 1 л гидрокарбонатного натриевого раствора с концентрацией 20%, при pH 8 в течение 100 ч перешло из турмалина 2 мг бора. В трех фильтрах раствора гидрокарбонатно-хлоридного натриевого состава (70%  $\text{HCO}_3$  и 30%  $\text{NaCl}$ ) с общей минерализацией 5 г/л, полученных путем взаимодействия с турмалином, было обнаружено 0,15; 0,25; 0,60 мг/л бора; в фильтрах хлоридного натриевого состава бора обнаружено практически не было.

### Лечебные подземные воды

В литературных источниках лечебные часто называют минеральными водами, к которым относят не только воды с лечебными свойствами, но и имеющие промышленное и теплоэнергетическое значение. К лечебным следует относить такие подземные воды, которые обладают специфическими свойствами, оказывающими лечебное воздействие (внутреннее или наружное) на организм человека. К специфическим относятся физические свойства подземных вод (запах, вкус), содержание радиоактивных веществ, органических веществ, газов, макро- и микрокомпонентный состав, степень минерализации, щелочно-кислотные свойства.

Лечебные подземные воды представляют собой полезное ископаемое и как полезное ископаемое характеризуются кондиционными значениями специфических лечебных свойств и их экономической значимостью.

Кондиции на полезные компоненты лечебных вод устанавливаются в зависимости от дебита скважин, глубины залегания продуктивного горизонта, температуры воды, общего солевого состава воды. Малые величины дебитов и большие глубины залегания подземных вод затрудняют их использование. Эксплуатационные запасы должны обеспечивать потребление. Используются они непосредственно на месторождениях (курорты, санатории, пансионаты) и за их пределами (бутылочный разлив, соли). Потребное количество лечебной воды на отдельных объектах колеблется в широких пределах. Чаще всего эксплуатационный расход, обеспечивающий функционирование лечебных учреждений и заводов разлива, составляет первые сотни и десятки кубометров в сутки, на крупных бальнеологических курортах расхо-

дуются тысячи кубометров в сутки, на самых маленьких — единицы. При ориентировочной оценке количества лечебных вод, потребного для бальнеологических учреждений, исходят из расчета 0,25 м<sup>3</sup> на одну процедуру. Разлив 1 млн бутылок в год может быть обеспечен при дебите лечебных вод около 4,0 м<sup>3</sup>/сут. В России количественные критерии на минеральные лечебные воды были разработаны и представлены в 1916 г. В. С. Садыковым. В них вошли общая минерализация воды и содержание CO<sub>2</sub>, Fe, Li, As, S (в виде H<sub>2</sub>S + HS), Si. В 1930 г. количественные критерии рассматривались на четвертом курортном совещании с последующим утверждением на ученом совете Наркомздрава РСФСР. В последующее время был ряд изменений в количественных показателях бальнеологических свойств подземных вод. В настоящее время действуют критерии, разработанные ЦНИИКиФ (1964 г.) для общей минерализации, компонентного и газового состава, газонасыщенности, содержания терапевтически активных минеральных и органических микроэлементов, радиоактивности, pH и температуры вод. Для наружного применения используются воды с минерализацией более 1 г/л, часто более 10 г/л (Старая Русса — 20 г/л, Усолье Сибирское — 80 г/л, Друскиненкай — 10—52 г/л, Славянское — 19—30 г/л и др.). В виде исключения используются воды с минерализацией менее 1 г/л (например, кремниевые). Воды с минерализацией 5—15 г/л приближаются по структурным осмотическим особенностям к плазме крови и поэтому применяются для питьевого лечения; с минерализацией 15—35 г/л в отдельных случаях — для внутреннего применения; с минерализацией более 35 г/л — для внутреннего применения с разведением.

Макрокомпонентный состав лечебных вод оценивается по главным компонентам. Для этого можно использовать классификации вод по химическому составу; целесообразно использовать классификацию К. Е. Питьевой (см. табл. 39). Подземные воды, главными компонентами которых являются гидрокарбонат-ион и натрий, используются в целях изменения кислотно-щелочного равновесия в организме; воды гидрокарбонатные кальциевые оказывают спазмолитическое действие.

Воды хлоридного и натриевого или хлоридного кальциевого состава интенсифицируют обменные процессы, улучшают секреторную функцию желудка и поджелудочной железы.

Воды сульфатные нормализуют биохимические процессы в сыроворотке крови, применяются при лечении печени, сахарном диабете, ожирении. Широко используются воды смешанного макрокомпонентного состава: гидрокарбонатно-хлоридные при гастрите, хлоридно-сульфатные при желудочных заболеваниях, гидрокарбонатно-сульфатные при заболевании желудка с повышенной секреторной функцией. Наличие в воде свободной углекислоты в определенных концентрациях оказывает на организм человека различное лечебное действие. Предельное содержание CO<sub>2</sub> свободной для лечебной воды 750 мг/л. Различают нормы содержания



## Нормы содержания компонентов в лечебных водах

Компонентный состав	Единица измерения	Нижние пределы содержания		
		по Грюнхуту (приняты в СССР до 1956 г.)	руководство «Ос-новы курортологии» 1956 г.	рекомендовано УНИИКиФ 1964 г.
Сухой остаток С.О.	мг/л	1000	1000	2000
Свободный $\text{CO}_2$	»	250	750	500
$\text{H}_2\text{S}$ общий	»	1	10	10
Железо	»	10	10	20
As элементарный	»	—	—	0,7
As — кислота	»	1,0	1,0	—
Бром	»	5,0	25,0	25,0
Йод	»	1,0	10,0	5,0
Литий	»	1,0	5,0	—
В — кислота	»	—	75,0	50,0
В — кислота	»	5,0	50,0	—
Фтор	»	2,0	2,0	—
Радий	г/л	—	$10^{-11}$	—
Стронций	мг/л	10,0	—	—
Барий	»	5,0	—	—
Радон	ед. Махе	3,5	10,0	14 (50 эман)
Температура	$^{\circ}\text{C}$	20,0	20,0	—

$\text{CO}_2$  в воде питьевого назначения (до 500 мг/л) и наружного использования (до 1400 мг/л), что связано с величинами насыщения ею воды с разной температурой. Оценка содержания сульфидов в воде с бальнеологическим его эффектом определяется действием на организм человека. Во многих странах используют критерий, предложенный Грюнхутом:  $[\text{H}_2\text{S} + \text{HS}]$  более 1 мг/л; в Болгарии — более 50 мг/л; в СССР — более 10 мг/л. Сульфидные воды делятся по содержанию сульфидов на четыре группы: 1) слабо-сульфидные 10—50 мг/л употребляются в комплексе с водами хлоридного натриевого состава; 2) среднесульфидные 50—100 мг/л устанавливаются по покраснению кожи; 3) крепкие сульфидные 100—250 мг/л; 4) особо крепкие сульфидные воды с минерализацией более 250 мг/л, чаще всего их применяют в разведенном виде.

Микроэлементы подземных вод с бальнеологической точки зрения делятся на четыре группы: 1) Fe, Co, As, I, Br с выраженными фармакологическими свойствами; 2) I, Fe, Cu, Mo, Zn, Co, Mn с выраженным действием на обменные процессы; 3) As, Zn, Se, Hg, V, F с токсическим действием; 4) Ti, Zr, Ir, Cs с неустановленной биологической ролью. Для токсичных микроэлементов предельно допустимое содержание в воде 10 мг/л; для особо токсичных, таких, как мышьяк, — 1 мг/л и меньше.

В разных странах для йода приняты различные концентрации — 1,0; 5,0 и 10 мг/л, в СССР — 10 мг/л. Пока не дана твердая количественная оценка по йоду для вод наружного приме-

ния. Содержание в бальнеологических водах брома принято за рубежом 5 мг/л, в СССР — 25 мг/л.

Содержание кремниевой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HSiO}_3$ ) также нормировано по-разному: в Польше 100 мг/л, в Болгарии 75 мг/л, в Чехословакии, Венгрии и СССР 50 мг/л.

Содержание органических веществ в лечебных водах точно пока не установлено. Употребляются воды с содержанием органических веществ 15—20 мг/л.

Принятые в различных странах критерии радиоактивности лечебных вод колеблются от 3 до 275 единиц Махе. На совещании представителей курортных НИИ в 1961 г. были приняты следующие критерии: 1) слаборадоновые воды — 14—100; 2) средне-радоновые воды — 110—550; 3) высокорадоновые — более 550 единиц Махе. Величина рН обуславливает использование в лечебных целях сильноокислых вод с рН 1,0—2,0 и сильнощелочных с рН 8,0—9,5.

Температура употребляемых для лечения вод сама по себе не рассматривается как лечебный фактор, но, так как она значительно влияет на растворимость веществ лечебных вод, последние классифицируются на ряд типов. Первый тип фумарольных терм, формирующихся в верхней части земной коры в результате поступления углекислого газа и сероводорода, вулканических газов. Это кислые воды сульфатного состава с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и минерализацией до 7,5 г/л, с характерными содержаниями водорода, алюминия, железа и аммиака; распространены на Камчатке.

Второй тип фумарольных терм, формирующихся при насыщении подземных вод атмосферного питания газами вулканогенного происхождения,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , а также бором, бромом и др. Состав вод сульфатно-хлоридный и хлоридно-сульфатный натриевый с минерализацией до 25 мг/л. В них повышено содержание  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ . Воды имеют рН < 3,0. Источники этих вод приурочены к склонам и кратерам вулканов; распространены на Курильских островах.

Вторая зона минеральных вод четвертичного вулканизма развита на Камчатке и Мал. Кавказе. В ней представлены три типа минеральных вод. Первый тип минеральных углекислых вод различного компонентного состава с минерализацией до 6,0 г/, холодных и теплых, формирующихся при выщелачивании терригенных с сульфидами пород и характеризующихся атмосферным питанием и поступлением  $\text{CO}_2$  по тектоническим разломам. Второй тип минеральных углекислых вод с минерализацией до 7,0 г/л и содержанием  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  до 220 мг/л, температура 60—75°, формирующихся преимущественно при участии атмосферных вод посредством взаимодействия с породами и поступления  $\text{CO}_2$  по тектоническим разломам. Тип третий минеральных азотных вод хлоридно-сульфатного натриевого и натриево-кальциевого состава с минерализацией до 1,5 г/л, с повышенным содержанием кремниевой кислоты, щелочных, формирующихся при взаимодействии с по-

родами в восстановительных условиях. Азот в них глубинного характера.

Вторая провинция минеральных вод охватывает 10 областей и районов распространения углекислых вод: Закарпатье; Бол. Кавказ; КМВ; Мал. Кавказ; Южный Памир; Тянь-Шань; Вост. Саяны; Забайкалье; Южное Приморье; Центральную Камчатку. Месторождения минеральных углекислых вод находятся в пределах артезианских бассейнов, гидрогеологических горно-складчатых областей, гидрогеологических массивов. Воды имеют разнообразный компонентный состав. Выделяются несколько геохимических типов вод. Тип первый гидрокарбонатных кальциево-магниевых, иногда железистых (до 50—80 мг/л) вод с минерализацией до 5 г/л, формирующихся в верхней части земной коры при взаимодействии с кристаллическими породами. Углекислота магматогенного происхождения. Распространен в Забайкалье и Южном Приморье.

Тип второй гидрокарбонатных кальциево-магниевых-натриевых вод с минерализацией до 5 г/л, формирующихся при взаимодействии с кристаллическими породами, обогащенными натриевыми алюмосиликатами. Распространен в Приморье и Забайкалье. Тип третий гидрокарбонатных натриевых углекислых вод с минерализацией 2—26 г/л с температурой до 40°, формирующихся при взаимодействии с алюмосиликатными породами в условиях высоких давлений и температур. Распространен в Закарпатье. Тип четвертый сульфатно-гидрокарбонатных магниевых-кальциевых, реже натриево-магниевых-кальциевых углекислых вод с минерализацией до 5 г/л, формирующихся при выщелачивании карбонатных пород и растворении сульфатных примесей с температурой 40—45°. Распространен в КМВ. Тип пятый кремниевых терм с минерализацией 3—7 г/л с температурой до 60°. Здесь  $\text{CO}_2$  глубинного генезиса. Распространен в КМВ и на Южном Памире. Тип шестой хлоридно-гидрокарбонатных или гидрокарбонатно-хлоридных натриевых углекислых вод с минерализацией 5—15 г/л распространен в КМВ. Тип седьмой хлоридно-гидрокарбонатных натриево-кальциевых или кальциево-натриевых углекислых вод с минерализацией 5—8 г/л распространен в КМВ и Закарпатье. Тип восьмой хлоридно-гидрокарбонатных магниевых-кальциево-натриевых углекислых вод с минерализацией до 8—10 г/л распространен в Кабардино-Балкарии.

Тип девятый хлоридных натриевых углекислых вод распространен в Закарпатье.

Особенно выделяются углекислые мышьяковистые воды с минерализацией до 20—25 г/л. Они группируются в следующие группы: 1) гидрокарбонатных натриево-кальциевых вод с содержанием мышьяка до 5,0 мг/л; 2) гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод с содержанием мышьяка до 60 мг/л и значительным содержанием бора, брома, йода и кремния; 3) хлоридных натриевых и хлоридных кальциево-натриевых с минерализацией 4—10 г/л и содержанием мышьяка 2—8 мг/л.

Третья провинция азотных термальных вод молодых тектонических нарушений протягивается вдоль Южной и Восточной границ СССР, образуя районы: Восточно-Кавказский, Центрально-Памирский, Тянь-Шаньский, Алтайский, Тувинский, Саяно-Байкальский, Ю. Забайкальский, Зейско-Буреинский, Ю. Приморский, Сев. Охотский и Чукотский. В этих районах развиты два типа минеральных вод: 1) смешанного компонентного состава, широко распространенные в этих районах; 2) хлоридных кальциево-натриевых, распространенных менее широко. Воды обоих типов имеют атмосферное происхождение; их макрокомпонентный состав формируется при взаимодействии с породами; значительная роль физико-химических процессов, связанных с восстановительными условиями. Воды содержат до 98—99% азота, температура их колеблется от 35 до 96°.

Четвертая провинция азотных, азотно-метановых и метановых вод артезианских бассейнов наиболее распространена и занимает обширные площади. В ее пределах встречаются различные по компонентному составу и минерализации воды. Выделяются 24 артезианских бассейна платформенного типа, приуроченных к платформам и предгорным прогибам. Эта провинция характеризуется по гидрогеохимическим показателям и газовому составу вертикальной зональностью. По газовому составу воды этой провинции делятся на две группы. В одну входят воды с преобладанием среди газов  $N_2$ ; в другую —  $N_2$  и  $CH_4$ . Воды провинции обогащены бромом, бором, йодом и стронцием; для них также характерны рубидий, цезий. Наиболее широко здесь распространены сульфидные воды. По особенностям макрокомпонентного состава и минерализации выделяются несколько групп: 1) гидрокарбонатно-сульфатных кальциевых с минерализацией до 3,0 г/л; 2) сульфатно-гидрокарбонатных и сульфатных кальциево-магниевых, а также натриевых с минерализацией до 5 г/л; 3) хлоридно-сульфатных и сульфатно-хлоридных с минерализацией более 5 г/л; 4) гидрокарбонатно-хлоридных и хлоридно-гидрокарбонатных натриевых с различной минерализацией; 5) хлоридных натриевых с различной минерализацией, но более 5 г/л; 6) хлоридных натриевых с минерализацией от 35 до 350 г/л, сероводородных; 7) хлоридных кальциевых с минерализацией 400—600 г/л, сероводородных.

Пятая провинция радоновых вод подразделяется на слабо-, средне- и высокорадоновые. Первые широко развиты в гидрогеологических складчатых областях и гидрогеологических массивах; генетически связаны с кристаллическими породами. Помимо собственно радоновых вод, воды с повышенными концентрациями радона в качестве аномальных распространены во второй, третьей и четвертой провинциях. Широко развиты следующие группы радоновых вод: 1) сложного компонентного состава с грунтовым характером залегания в коре выветривания кристаллических массивов или зон тектонических дроблений неглубоко залегающих кристаллических пород. Распространены в пределах Балтийского

и Украинского кристаллических массивов, на Урале, в Центральном Казахстане, Алтае и др.; 2) гидрокарбонатных напорных высокотемпературных маломинерализованных вод глубокой циркуляции в гранитных массивах; 3) хлоридных кальциево-натриевых термальных вод с температурой 39—40° С минерализацией 12—15 г/л и повышенным содержанием  $H_2SiO_3$ ; 4) хлоридных натриевых вод с минерализацией 10—150 г/л; 5) кремнистых хлоридных с минерализацией до 1,0 г/л.

### Термальные подземные воды

Первые представления о термальных подземных водах земной коры даны в работах В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, А. А. Саукова, Н. И. Хитарова, А. И. Перельмана, А. В. Щербакова, М. Е. Альтовского и других ученых.

Термальные подземные воды последнее время широко используются для теплоэнергетических целей. При их использовании помимо температуры воды имеет значение также минерализация и компонентный состав. Высокую температуру, придающую подземным водам значение термальных, имеют минерализованные пластовые воды артезианских бассейнов, а также трещинно-жильные воды горно-складчатых областей. Величины минерализации термальных подземных вод с температурой от первых десятков до 100° имеют широкий диапазон от нескольких десятков до нескольких сотен граммов на 1 л. Существует соответствие между температурами и величинами минерализации подземных вод; подземные воды с более высокой температурой являются, как правило, более минерализованными. В то же время подземные воды с близкими температурами в разных артезианских бассейнах характеризуются разными величинами минерализации. Это определяется временем формирования артезианских бассейнов. Чем древнее артезианский бассейн, тем более минерализованные воды в нем распространены на соответствующих глубинах и с соответствующей температурой. Так, в центральных частях Ангаро-Ленского артезианского бассейна горячие подземные воды, приуроченные к терригенным кембрийским породам, имеют минерализацию более 500 г/л; на Русской платформе горячие подземные воды терригенных и карбонатных отложений девона и карбона — не более 350 г/л; в Предкавказском предгорном прогибе горячие подземные воды терригенных и карбонатных мезозойских отложений — не более 130—140 г/л.

Компонентный состав термальных подземных вод взаимосвязан с минерализацией. Поэтому в целом существует строгое соотношение в величинах температур, минерализации и компонентного состава подземных вод и их распространением в пределах артезианских бассейнов. Термальные подземные воды с температурой 30—50° и более с минерализацией до 25—35 г/л имеют гидрокарбонатно-хлоридный натриевый и хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав. Эти воды приурочены к краевым частям

артезианских бассейнов, в которых распространены хорошо проницаемые породы. Они широко развиты в мезокайнозойских водоносных комплексах Предкавказского предгорного прогиба, Предкарпатского предгорного прогиба, в межгорных впадинах Средней Азии и др. По показателям минерализации и компонентного состава эти воды наиболее благоприятны для использования в качестве термальных. Вторая группа — воды с температурой 50—80° и более с минерализацией от 25—35 до 130—140 и даже до 200 г/л имеют хлоридный натриевый состав. Диапазон колебания их минерализации в пределах конкретных водоносных комплексов конкретных артезианских бассейнов более узкий и, как правило, не превышает 100 г/л. Эти воды распространены на Русской платформе в девонских и каменноугольных водоносных комплексах, в мезозойских водоносных комплексах Предкавказского предгорного прогиба и др. В пределах артезианских бассейнов эти воды занимают их погруженные части.

Термальные подземные воды третьей группы характеризуются температурой более 80—100°, минерализацией от 130 до 500 г/л и более. В каждом отдельном водоносном комплексе минерализация подземных вод изменяется на несколько десятков, иногда на 100 г/л и более. Компонентный состав этих термальных вод хлоридный натриево-кальциевый, хлоридный кальциево-натриевый с повышенным содержанием магния. Они распространены в наиболее глубоких частях артезианских бассейнов. Экономически и технологически более выгодно эксплуатировать термальные подземные воды краевых частей артезианских бассейнов, которые залегают на меньших глубинах по сравнению с центральными частями артезианских бассейнов и обладают наименьшей минерализацией.

### **Пресные подземные воды хозяйственно-питьевого назначения**

**Химический состав подземных вод и условия формирования.** Подземные воды хорошего качества, удовлетворяющие по всем показателям требованиям водоснабжения, — это воды преимущественно гидрокарбонатного типа классов  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$  и  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$ . В анионно-катионном выражении они могут иметь следующий состав: гидрокарбонатный кальциево-магниевый ( $\text{HCO}_3\text{CaMg}$ ), гидрокарбонатный натриевый ( $\text{HCO}_3\text{Na}$ ), гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый ( $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{CaMg}$ ), гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый ( $\text{HCO}_3\text{ClCaNa}$ ).

Наиболее распространенными процессами формирования химического состава подземных вод, используемых для водоснабжения, являются те, в ходе которых в водах накапливается гидрокарбонат-ион. Это процессы углекислотного выщелачивания карбонатных (известняков, доломитов и др.) пород и процессы углекислотного гидrolитического выщелачивания алюмосиликатных песчано-глинистых континентальных и морских осадочных отложений, а также изверженных и метаморфических пород.

Сульфат-ион в пресных подземных водах гидрокарбонатного типа является, как правило, результатом окисления сульфидных минералов, присутствующих в терригенных осадочных отложениях, в изверженных и метаморфических породах. Поскольку сульфидные минералы чаще всего представлены пиритом ( $\text{FeS}_2$ ), то в ходе его окисления образуется серная кислота, которая при наличии среди водовмещающих отложений карбонатного материала вызывает его серноокислотное выщелачивание, способствующее повышению минерализации воды.

Хлор-ион в используемых для водоснабжения пресных подземных водах формируется в процессе гидролитического выщелачивания песчано-глинистых отложений и изверженных пород, особенно пород и отложений, обогащенных слюдами, и при вымывании из пород морского генезиса ионно-солевого морского комплекса.

Разнообразие катионного состава подземных вод гидрокарбонатного типа определяется минералогическими особенностями водовмещающих пород: в карбонатных известняковых породах преимущественным катионом является кальций, в доломитовых и мергельных — магний и кальций; в кальциевых алюмосиликатных породах формируются кальциевые, а в натриевых — натриевые подземные воды.

Суммарная минерализация подземных вод различного ионного состава в пределах гидрокарбонатного типа неодинакова, хотя не превышает 1 г/л. Относительно менее минерализованными ( $\Sigma_m$  до 0,5 г/л) являются чисто гидрокарбонатные, а также гидрокарбонатные с незначительно повышенным содержанием сульфат-иона или хлор-иона подземные воды. Они формируются преимущественно в областях инфильтрации в водоносные комплексы атмосферных осадков, приуроченных или к водораздельным участкам, или к положительным структурным элементам, частично — в областях транзита. Относительно более минерализованы ( $\Sigma_m$  от 0,5 до 1 г/л) подземные воды областей разгрузки, имеющие чаще гидрокарбонатно-сульфатный или гидрокарбонатно-хлоридный состав.

В районах с гумидным климатом наиболее широко распространено несколько типов геолого-гидрогеологических обстановок, обуславливающих формирование подземных вод хорошего качества.

1. Водовмещающие породы изверженные, метаморфические. Подземные воды со значительными скоростями фильтрации; суммарная минерализация часто менее 0,1 г/л; состав гидрокарбонатный, гидрокарбонатный с повышенным содержанием хлора и сульфат-иона, по катионам может быть или преимущественно кальциевый, или магниевый, или натриевый в зависимости от минералогического состава пород. Процессы: главный — гидролитическое углекислотное выщелачивание (формируются гидрокарбонат-ион, хлор и катионы), дополнительный — окисление сульфидных минералов (формируется сульфат-ион).

2. Водовмещающие породы терригенные силикатные континентального или морского генезиса. Подземные воды с различными

скоростями фильтрации; суммарная минерализация часто до 0,1 г/л; состав гидрокарбонатно-кремнистый кальциево-магниевый. Процессы: гидролиз (формируется кремниевая кислота), гидролитическое углекислотное выщелачивание (формируется гидрокарбонат-ион).

3. Водовмещающие породы терригенные алюмосиликатные континентального генезиса. Подземные воды с различными скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,1—0,5 г/л, состав гидрокарбонатный кальциевый или натриевый (в зависимости от минералогического состава алюмосиликатов). Процесс — гидролитическое углекислотное выщелачивание.

4. Водовмещающие породы терригенные алюмосиликатные морского генезиса, четвертичные и дочетвертичные. Подземные воды с различными скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,1—1,0 г/л. Состав гидрокарбонатный в случае значительных скоростей фильтрации или положения вод в областях инфильтрации; суммарная минерализация 0,1—0,5 г/л; состав гидрокарбонатно-хлоридный при малых скоростях фильтрации или в удалении от областей инфильтрации; суммарная минерализация 0,5—1,0 г/л. Процессы: гидролитическое углекислотное выщелачивание (формируется гидрокарбонат-ион), вымывание ионно-солевого морского комплекса (формируется хлор-ион).

5. Водовмещающие породы терригенные глинистые морского или континентального генезиса. Подземные воды с малыми скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,5—1,0 г/л; состав гидрокарбонатно-хлоридный, катионный состав зависит от характера ионно-обменных процессов.

6. Водовмещающие породы терригенные с сульфидными минералами. Подземные воды с различными скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,1—0,8 г/л; состав гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый или натриевый. Процессы: гидролитическое углекислотное выщелачивание алюмосиликатных минералов (формируется гидрокарбонат-ион), окисление сульфидных минералов (формируется сульфат-ион).

7. Водовмещающие породы карбонатные. Подземные воды с различными скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,1—0,8 г/л; состав гидрокарбонатный кальциево-магниевый. Процесс — углекислотное выщелачивание.

8. Водовмещающие породы терригенные с сульфидными минералами и карбонатные. Подземные воды с различными скоростями фильтрации; суммарная минерализация 0,5—1,0 г/л; состав гидрокарбонатно-сульфатный. Процессы: гидролитическое углекислотное выщелачивание терригенных пород, окисление сульфидов и сернокислотное выщелачивание карбонатных пород, что способствует формированию сульфат-иона в подземных водах.

В аридных областях пресные и слабоминерализованные подземные воды формируются при выщелачивающем взаимодействии с незасоленными породами. Это воды линзообразного залегания, локально размещенные среди соленых вод или же приуроченные



к областям питания в нижних частях склонов гор и к берегам рек.

Пресные подземные воды в определенных условиях обладают специфическими свойствами, ухудшающими их качество. К таким свойствам относятся жесткость и агрессивность. Качество подземных вод ухудшается также ввиду аномальных физических свойств (вкуса, запаха, цвета), аномальных концентраций микрокомпонентов и макрокомпонентов, учтенных ГОСТом.

**Формирование жестких подземных вод.** Как отмечалось выше, жесткость подземных вод оценивается по сумме кальция и магния. Нежесткими, по ГОСТу, являются подземные воды с содержанием в сумме кальция и магния менее 6 мг·экв/л. Жесткие воды классифицируются на умеренно жесткие (6,0—10,0 мг·экв/л Ca+Mg), жесткие (10,0—15,0), очень жесткие (более 15,0). При использовании жестких вод для паровых котлов образуется накипь, которая снижает теплопроводность стенок котлов, что снижает экономичность работы котлов. Анионный состав жестких вод различен; воды могут характеризоваться (исходя из анионного состава) гидрокарбонатным и сульфатным типами. При карбонатном типе во время кипячения из воды удаляется углекислый газ и выпадает в осадок карбонат кальция или магния:  $(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}; \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O})$ . Образуется карбонатная накипь.

Сульфатная накипь, возникающая при сульфатном типе жесткости, образуется при повышенном содержании в воде сульфат-иона и кальция. При кипячении из-за уменьшения объема воды концентрация этих ионов увеличивается, содержание сульфата кальция при концентрации около 2 г/л достигает насыщения, и он выпадает в твердом виде из воды. При карбонатной жесткости кальций и магний приходятся на гидрокарбонат- и карбонат-ионы, при сульфатной — кальций приходится на сульфат-ион. Нижний предел суммарной минерализации жестких подземных вод 0,5 г/л; воды кальциево-магниевого состава с меньшей минерализацией, как правило, нежесткие.

Воды с карбонатной и сульфатной жесткостью различны по степени жесткости, по суммарной минерализации, анионному составу и условиям формирования.

Подземные воды с карбонатной жесткостью характеризуются величинами 6—15 мг·экв/л суммы кальция и магния, редко более; их минерализация менее 1 г/л, но более 0,5 г/л. Эти воды принадлежат к гидрокарбонатному типу, к классу  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$ ; они образуют геохимические группы, характеризующиеся гидрокарбонатным с повышенным содержанием сульфат-иона кальциево-магниевым и гидрокарбонатно-сульфатным кальциево-магниевым составом.

Воды с карбонатной жесткостью формируются в зоне интенсивного водообмена в водоносных комплексах, сложенных карбонатными или терригенными четвертичными и дочетвертичными отложениями с широким распространением кальцевых и алюмо-

силикатных минералов посредством процессов углекислотного выщелачивания этих отложений. Эти воды строго приурочены к областям дренирования или же к областям транзита, но соседствующим с областями дренирования. При таких региональных гидродинамических условиях данные подземные воды часто характеризуются минерализацией, превышающей 0,5 г/л. В областях инфильтрации атмосферных осадков и на значительной части областей транзита воды терригенных и карбонатных отложений обычно менее минерализованы.

На формирование рассматриваемых жестких вод значительное влияние оказывают скорости фильтрации. Малые скорости, способствуя формированию вод с относительно большей суммарной минерализацией, обуславливают тем самым формирование жестких подземных вод.

В подземных водах с сульфатной жесткостью степень жесткости часто превышает 15 мг-экв/л. Их суммарная минерализация выше 1 г/л, иногда достигает 2 г/л и более. Воды относятся к сульфатному типу, классу  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$ . При суммарной минерализации около 1 г/л они имеют сульфатно-гидрокарбонатный кальциево-магниевый или сульфатный с повышенным содержанием гидрокарбонат-иона кальциево-магниевый состав. При суммарной минерализации 2 г/л и более их состав сульфатный кальциевый.

Воды с сульфатной жесткостью формируются в водоносных комплексах, сложенных либо терригенными отложениями с сульфидной минерализацией, либо сульфатными отложениями. В первом случае их формирование протекает в условиях пониженной гидродинамической активности в пределах отрицательных форм рельефа и геологических структур, во втором формирование жестких вод практически не зависит от рельефа и структур.

Пониженная гидродинамическая активность подземных вод в первом случае, выраженная через малые скорости фильтрации, способствует тому, что жесткие воды распространяются в зоне интенсивного водообмена на значительные площади, занимая области дренирования, а также большую часть областей транзита. В случае, когда подземные воды имеют большие скорости фильтрации, они приобретают свойства жесткости вблизи и непосредственно в областях дренирования.

В целом размеры площадей распространения подземных вод с сульфатной жесткостью, приуроченных к терригенным отложениям, больше, чем с карбонатной. Подземные воды с сульфатной жесткостью, приуроченные к терригенным отложениям, характеризуются большей частотой встречаемости, чем с карбонатной.

**Формирование агрессивных подземных вод.** Виды наиболее широко распространенной агрессивности: магниальная, сульфатная, обшкислотная, углекислотная, карбонатная и кремнекислотная.

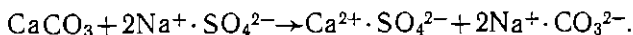
Магниальная агрессивность возникает при содержании в подземных водах магния превышающем 1 г/л. Она вызывает поступление из бетона  $\text{CaO}$  в обмен на  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Подземные воды с магниальной агрессивностью чаще всего формируются при сернокислотном выщелачивании доломитизированных, а также мергельных отложений. Только в этих случаях возможно формирование значительных концентраций магния в подземных водах. Последнее обуславливается высокой растворимостью соединений сульфата магния, образующихся в водах при сернокислотном выщелачивании доломитовых и мергельных отложений.

Для протекания процесса сернокислотного выщелачивания доломитовых и мергельных отложений необходимо, чтобы в подземной воде содержалась серная кислота. Она формируется при окислении серы или полисульфидных минералов, присутствующих обычно в песчано-глинистых отложениях. Следовательно, подземные воды с магниальной агрессивностью должны быть приурочены к сложному разрезу, состоящему из терригенно-карбонатных пород (терригенных — с полисульфидными минералами, карбонатных — доломитизированных и мергелистых).

Сульфатная агрессивность подземных вод выражается в том, что сульфат-ион воды, образуя с кальцием бетона сульфат кальция, более растворимый по сравнению с известью бетона, способствует разрушению бетона. Подземные воды с сульфатной агрессивностью должны содержать повышенные концентрации сульфат-иона, что возможно, если сульфат-ион присутствует в воде в форме хорошо растворимых соединений сульфата натрия или магния. Сульфатное соединение магния практически не встречается в пресных и слабоминерализованных водах в повышенных концентрациях. Сульфатное же соединение натрия распространено в подземных водах с минерализацией более 2 г/л. Эти подземные воды приурочены к сульфатным отложениям; их состав сульфатный натриевый.

Процесс разрушения бетона водами с сульфатной агрессивностью представляется следующим образом:



Сульфатная агрессивность подземных вод для сульфатнестойких бетонов оценивается по содержанию сульфат-иона в воде (более 250 мг/л). Это нижние пределы сульфатной агрессивности, так как для других сортов бетона содержания сульфат-иона в воде, должны быть более высокими (например, для бетонов на портландцементе — 250—500, 501—1000 мг/л и больше при содержании хлора соответственно 3000, 3001—5000 мг/л и более).

Подземные воды с сульфатной агрессивностью, как правило, приурочены к сульфатным отложениям; их пространственное положение определяется распространенностью этих отложений и не зависит от региональных гидродинамических и других природных факторов. Это слабоминерализованные воды сульфатного типа. В класс  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$  входят группы  $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4$  п.  $\text{HCO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4\text{Ca}$  вод, в класс  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$  — группы

$\text{SO}_4\text{Na}$ ,  $\text{SO}_4$  п.  $\text{ClNa}$ ,  $\text{SO}_4\text{ClNa}$  вод. Суммарная минерализация вод класса  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$  менее или около 2 г/л, класса  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$  — 2 г/л. Воды класса  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$  взаимодействуют в отличие от вод класса  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$  с засоленными сульфатными отложениями. Увеличение суммарной минерализации вод происходит одновременно с возрастанием в водах содержания сульфат-иона (класс  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$ ) и увеличением наряду с сульфат-ионом хлора (класс  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ ) в целом в направлении движения подземных вод.

Подземные воды с агрессивностями общекислотной (при pH менее 5,0), углекислотной ( $\text{CO}_2$  свободной более 15 мг/л), карбонатной ( $\text{HCO}_3$  менее 0,2 мг-экв/л) распространены, как правило, в областях преимущественной инфильтрации атмосферных осадков в водоносных комплексах зоны интенсивного водообмена.

На общие условия формирования подземных вод с общекислотной, углекислотной и карбонатной агрессивностями накладываются частные, но довольно существенные условия, определяющие разнообразие рассматриваемых вод по суммарной минерализации и ионному составу.

Воды с карбонатной агрессивностью делятся на две группы. К первой относятся воды с суммарной минерализацией менее 0,1 г/л. Это гидрокарбонатные воды с любым катионным составом. При суммарной минерализации менее 0,1 г/л и гидрокарбонатным составом подземные воды, как правило, содержат гидрокарбонат-ион менее 0,2 мг-экв/л. В этом случае воды значительно недонасыщены по карбонату кальция и магния, что и определяет их выщелачивающее агрессивное воздействие на бетонные сооружения. Они формируются при взаимодействии с изверженными и метаморфическими породами и корами их выветривания в пределах горно-складчатых областей и кристаллических массивов, а также при взаимодействии с карбонатными, четвертичными континентальными и дочетвертичными морскими отложениями в областях инфильтрационного питания на платформах.

Во вторую группу подземных вод с карбонатной агрессивностью входят воды с суммарной минерализацией от 0,1 до 0,5 г/л гидрокарбонатно-хлоридного или гидрокарбонатно-сульфатного состава, в которых содержание гидрокарбонат-иона, как в водах первой группы, вследствие добавок других анионов мало. Воды этой группы формируются обычно на платформах при взаимодействии с терригенными морскими четвертичными отложениями (гидрокарбонатно-хлоридные) и с терригенными отложениями, обогащенными сульфидами металлов (гидрокарбонатно-сульфатные).

Рассматриваемые подземные воды распространены преимущественно в областях транзита или в областях питания атмосферными осадками (чаще в областях транзита, так как в областях питания воды терригенных отложений редко содержат высокий процент хлора и сульфат-иона).

Общекислотная агрессивность свойственна кислым подземным водам, формирующимся под влиянием факторов, определяющих низкие значения рН.

Наиболее распространенными факторами являются повышенные концентрации в водах углекислоты (биохимического и другого происхождения) и органических кислот. Поэтому подземные воды с общекислотной агрессивностью являются агрессивными и по углекислоте.

Углекислотная агрессивность, свидетельствующая о том, что в подземных водах содержатся повышенные концентрации свободной углекислоты, обуславливает под воздействием последней интенсификацию процесса углекислотного выщелачивания цемента.

Углекислотная агрессивность, а следовательно, и сопровождающая ее общекислотная развиваются в подземных водах независимо от их приуроченности к типам отложений и определяются факторами, способствующими формированию повышенных концентраций углекислоты. К последним относятся биогеохимический фактор (широкое развитие болотной и почвенной органики) и значительные фильтрационные свойства водовмещающих отложений и отложений зоны аэрации. Минерализация подземных вод, обладающих углекислотной агрессивностью, характеризуется большим диапазоном (от 0,1 до 0,5 г/л и более); разнообразен их анионно-катионный состав.

Общекислотная агрессивность, помимо формирования за счет свободной углекислоты, может формироваться при окислении сульфидных минералов. Окисление моносльфидных минералов обычно вызывает незначительное понижение величины рН и слабую общекислотную агрессивность. При окислении полисульфидных минералов в водах формируется еще и серная кислота, что значительно снижает величину рН. В этом случае формируется сильно выраженная общекислотная агрессивность.

Кремнекислотная агрессивность, свойственная подземным водам, содержащим хорошо растворимые соединения кремниевой кислоты (например, кремнекислый натрий). Такие воды взаимодействуют с бетоном с образованием слаборастворимых силикатов кальция и магния. Подземные воды с кремнекислотной агрессивностью формируются при взаимодействии с силикатными песчано-глинистыми породами. При их выщелачивании в воду поступает кремниевая кислота. Натрий в воде появляется за счет катионно-обменных реакций с глинистыми породами; кальций и магний, являясь двухвалентными, относительно легко уходят из подземной воды в породу в обмен на натрий. Последний, как элемент одновалентный, легче мигрирует из породы в воду.

Величина кремнекислотной агрессивности обычно небольшая, что обуславливается слабой выщелачиваемостью подземными водами силикатных пород.

Свойства (вкус, запах, цвет) классифицируются на различные категории в связи со степенью их проявления (К. Е. Питьева

«Гидрогеохимия», 1978). Предельно допустимые нормы содержания в подземных водах макрокомпонентов (хлора и сульфат-иона), микрокомпонентов (свинца, мышьяка, селена, хрома, кадмия, бария, меди, цинка, железа, марганца, фтора), органических веществ, радиоактивных веществ приведены в ГОСТе.

**Характеристика условий формирования мощности зоны пресных подземных вод.** В ее основе лежит карта мощности зоны пресных подземных вод, которая содержит информацию: 1) о мощности пресных подземных вод; 2) о распространении до земной поверхности минерализованных подземных вод; 3) о принадлежности пресных и минерализованных подземных вод к водоносным комплексам; 4) «сводное районирование по условиям формирования химического состава и качества подземных вод и их использования для водоснабжения.

Первые три вида информации требуют проведения картирования; четвертый — районирования.

Главные задачи картирования мощности зоны пресных подземных вод: 1) подбор фактических данных; 2) определение мощности пресных подземных вод по водопунктам; 3) региональное определение мощности пресных подземных вод на исследуемой территории; 4) выделение и использование геолого-гидрогеологических показателей для точности картирования мощности зоны пресных подземных вод. Для нахождения уровневой поверхности подземных вод с минерализацией 1 г/л необходимы данные поинтервального опробования скважин с минерализацией подземных вод и менее и более 1,0 г/л. При интерполяции выявляется положение в вертикальном разрезе воды с минерализацией 1,0 г/л. В большинстве случаев таких данных недостаточно. Поэтому для определения граничной поверхности между пресными и минерализованными водами используются эмпирические зависимости изменения минерализации с глубиной. Исходя из литературных данных для этого достаточно иметь значения минерализации подземных вод меньше 1,0 г/л и значение глубины отбора воды с этой минерализацией. Приняв минерализацию инфильтрующихся атмосферных осадков, т. е. минерализацию воды на поверхности Земли, близкой к нулю, на основании условно принятого линейного закона изменения минерализации подземных вод с глубиной рассчитывается градиент изменения минерализации и по нему определяется глубина с минерализацией 1,0 г/л.

Такой способ определения границы распространения пресных подземных вод в вертикальном разрезе дает наиболее объективные результаты в условиях литологически однородных пород при положении базиса дренирования ниже уровня залегания минерализованных вод. Вероятен он также в условиях ухудшающихся с глубиной фильтрационных свойств водовмещающих пород, ухудшение фильтрационных свойств пород с глубиной вследствие уменьшения скорости движения подземных вод приводит к тому, что в вертикальном разрезе водоносного комплекса относительно равномерно увеличивается их минерализация.

Мощность пресных вод по скважинам рассчитывается, как разница между отметками появления пресных вод и отметками поверхности вод с минерализацией 1 г/л. В остальных случаях для расчета глубин залегания подземных вод с минерализацией 1 г/л необходимо установление характера зависимости между минерализацией и глубиной. Регрессионная обработка материалов по установлению данной зависимости позволила разграничить подземные воды на две группы: 1) с минерализацией до 1,0 г/л, 2) более 1,0 г/л. В первой группе подземных вод минерализация увеличивается по всему разрезу во всех водноносных комплексах, слагающих зону интенсивного водообмена с пресными подземными водами, в вертикальном направлении. Это свидетельствует о единстве условий формирования химического состава вод этой группы, питающихся атмосферными осадками путем их инфильтрации в пределах водораздельных пространств. Глубина залегания подземных вод с минерализацией 1 г/л ( $x$ ) рассматривается следующим образом:  $x = \frac{B \cdot l}{A}$ , где  $B$  — ниж-

ний предел интервала отбора пробы, м;  $A$  — минерализация в интервале отбора пробы, г/л;  $l$  — минерализация воды, равная 1,0 г/л.

Мощность подземных вод с минерализацией 1,0 г/л равна:  $m = x - B$ , где  $B$  — глубина появления воды, м.

Для второй группы подземных вод с минерализацией больше 1,0 г/л функциональная зависимость между минерализацией и глубиной опробования сложная, что обусловлено неоднородным литологическим строением. Наличие зависимости минерализации с глубиной в водах этой группы определяется условиями регионального погружения водоносных комплексов. Расчет глубины залегания подземных вод второй группы с минерализацией 1,5—3,0 г/л необходим для районов со слабым распространением пресных вод. Для расчета мощности слабоминерализованных подземных вод с минерализацией 1,5—3,0 г/л используются величины градиентов изменения минерализации с глубиной, полученные с помощью регрессионных кривых.

Точечные данные по мощностям пресных вод обрабатываются с помощью изолиний равной мощности (изопахит). Шаг для изопахит устанавливается в каждом конкретном случае в зависимости от масштаба картирования и сложности геолого-гидрогеологического строения территории. В нашем случае шаг выбран в 50 м, исходя из возможности отразить с его помощью достаточно детально (для соответствующего масштаба) распространение пресных подземных вод разной мощности и при этом не перегрузить карту. Обоснование величины шага, проведенное с помощью формулы  $\frac{\max - \min}{1 + 32 \lg N}$  ( $\max$  и  $\min$  — размах мощности пресных вод;  $N$  — число наблюдений), показало порядок около 50 м.

Проведение изопахит в целях соблюдения максимально возможной точности должно проводиться путем интерполяции фак-

тических величин мощности пресных вод по скважинам с учетом геолого-гидрогеологических условий их формирования. Из методов интерполяции рекомендуется метод линейной интерполяции (см. I.1.2).

Учет геолого-гидрогеологических условий формирования пресных подземных вод помимо того, что обуславливает правильность ориентации изопахит, дает возможность продолжить изопахиты на участки территории, слабо обеспеченные фактическими данными. Правильность ориентации изопахит пресных подземных вод достигается учетом региональных гидродинамических условий, а именно распространением областей питания, движения, разгрузки, направлением движения подземных вод. Областям инфильтрационного питания, т. е. водораздельным пространствам, соответствуют максимальные мощности пресных подземных вод; областям дренирования (долинам рек, котловинам озер и водохранилищ) — минимальные мощности; областям транзита — промежуточные. Мощность пресных подземных вод уменьшается по направлению их движения к дренам. Конфигурация изопахит пресных подземных вод в плане повторяет конфигурацию гидроизопьез и изолиний минерализации подземных вод. Общая схема изопахит нарушается на локальных участках: при подтоке минерализованных вод из нижележащих водоносных комплексов за счет растворения сульфатных или галогенных отложений, пронизывающих штоками терригенные или карбонатные отложения исследуемых водоносных комплексов, при загрязнении.

По особенностям влияния на величины мощности зоны пресных подземных вод водовмещающие породы делятся на три группы: 1) морские и континентальные терригенные, карбонатные; в них формируются пресные воды значительной мощности; 2) сульфатные; пресные воды незначительной мощности; 3) галогенные; пресные воды отсутствуют. Характер водовмещающих пород определяет также размеры площадей, занятых пресными водами разной минерализации и мощности. Так, пресные подземные воды, приуроченные к терригенным и карбонатным отложениям, делятся на две группы. К первой относятся воды с минерализацией менее 0,5 г/л и мощностью более 50—80 м; ко второй — с минерализацией более 0,5 г/л, мощностью менее 50—80 м. Пресные подземные воды первой группы занимают преобладающую часть областей инфильтрации и транзита; второй — занимают площади незначительных размеров в областях дренирования.

Среди пресных подземных вод, приуроченных к сульфатным и другим породам с сульфатными примесями, воды с минерализацией менее 0,5 г/л и относительно повышенной мощностью обычно занимают небольшие площади в пределах областей инфильтрационного питания, а воды с минерализацией более 0,5 г/л пониженной мощности преобладают.

Исходя из гидрогеохимических условий территории в целом, нижняя граница зоны пресных подземных вод может проходить



в пределах первого от поверхности водоносного комплекса (горизонта) или в нижележащих водоносных комплексах (горизонтах). В первом случае зона пресных подземных вод занимает часть разреза водоносного комплекса; во втором она, как минимум, равна мощности первого водоносного комплекса или превышает ее, распространяясь на сотни метров. Последнее чаще всего тогда, когда водовмещающие породы представлены терригенными и карбонатными; изменение минерализации подземных вод в пределах каждого отдельного водоносного комплекса незначительное, и вертикальный разрез зоны пресных вод может быть сложен несколькими водоносными комплексами.

Ниже рассмотрены закономерности распределения в пространстве минерализации подземных вод для нескольких наиболее распространенных схем.

**Изолированный водоносный комплекс, изотропный по литологическим, фильтрационным и миграционным параметрам**

Известно, что в подземных водах по мере их движения в результате взаимодействия с породами происходит накопление ряда компонентов до некоторой концентрации насыщения  $C_n$  и увеличение минерализации. По профилю в сечении  $S=S_0$  в водоносный комплекс мощностью  $m$  поступает вода с концентрацией  $C_0$ . Распределение концентраций по направлению  $S$ , совпадающему с направлением движения подземных вод, описывается уравнением  $-V \frac{dC}{dS} + \gamma(C_n - C) = 0$ , решение которого имеет вид  $C = C_n - (C_n - C_0) \exp\left(-\frac{S}{V} \gamma\right)$ , где  $V$  — скорость движения подземных вод,  $\gamma$  — коэффициент скорости массообмена.

В каждой точке по вертикали в сечении  $S=S_2$  концентрация компонента будет иметь значение

$$C_2 = C_n - (C_n - C_0) \exp\left(-\frac{\alpha}{V} \gamma\right),$$

т. е. в изотропном изолированном водоносном комплексе должно сохраняться постоянство значений концентраций компонентов по вертикальному разрезу или они будут изменяться очень слабо. Концентрация компонентов возрастает по горизонтали, и, следовательно, граница раздела пресных и минерализованных вод будет вертикальной.

### Система изотропных изолированных водоносных комплексов

Для артезианских бассейнов платформенного типа, как известно, характерно чередование относительно выдержанных водопроницаемых и слабопроницаемых отложений. Для каждого из изолированных водоносных комплексов справедливы закономерности, рассмотренные выше. В общем случае в более глубоких комплексах отмечается повышение минерализации воды, что обу-

словлено, по-видимому, в первую очередь увеличением времени взаимодействия вод с породами. Это может быть объяснено ухудшением фильтрационных свойств водовмещающих пород, уменьшением градиентов напора. Оба эти фактора приводят к уменьшению скорости движения подземных вод с глубиной, что при прочих равных условиях способствует увеличению минерализации воды.

Области питания более глубоких водоносных комплексов расположены дальше от сечения  $S=S_2$ ; тогда  $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ , т. е. для нижних водоносных комплексов увеличивается длина пути фильтрации. Следовательно, при прочих равных условиях минерализация вод более высокая в нижних водоносных комплексах.

Для системы изолированных водоносных комплексов эпюра минерализации в вертикальном разрезе имеет ступенчатый характер: в пределах отдельного водоносного комплекса граница раздела пресных и минерализованных вод вертикальная, между комплексами — условно горизонтальная, проходящая по подошве (кровле) соседних водоносных комплексов.

### Система гидравлически связанных водоносных комплексов

Расход перетекания из нижнего водоносного комплекса, содержащего более минерализованные подземные воды, выше расхода рассматриваемого комплекса. Формирование минерализации подземных вод и привнос ряда компонентов осуществляется перетекающими снизу водами.

Первый от поверхности водоносный комплекс изотропный по литологическим, фильтрационным и миграционным параметрам. В отличие от изолированного водоносного комплекса в рассматриваемом случае в пределах распространения комплекса осуществляется его инфильтрационное атмосферное питание. Минерализация вод возрастает как в горизонтальном направлении, так и по вертикали; в целом в направлении движения вод, которое осуществляется от областей инфильтрации к дренирующим понижениям по сложным координатам. В этом случае граница вод с минерализацией 1 г/л имеет форму блюдца, края которого упираются в борта речных долей, озерных котловин.

В целом при анализе мощности зоны пресных подземных вод соблюдается следующая этапность: 1) исследуются закономерности формирования минерализации подземных вод каждого водоносного комплекса в плане и разрезе. Для этого используются карты гидрогеохимических условий водоносных комплексов; 2) выделяются водоносные комплексы, характеризующиеся единством или своеобразием условий формирования минерализации подземных вод. Проводится сравнительный анализ водоносных комплексов и выявляются те, которые входят в зону пресных вод. Осуществляется объединение смежных комплексов, имеющих близкие гидрогеохимические свойства, в пределах отдельных участков территории; 3) выявляются участки с минерализованными

водами в пределах водоносных комплексов, залегающих первыми от поверхности, и исключение их из зоны пресных подземных вод; 4) определяется количественная оценка мощности зоны пресных подземных вод с помощью вышеописанных построений.

Принадлежность пресных и минерализованных подземных вод к водоносным комплексам оценивается путем наложения последних. Наибольшее число водоносных комплексов, принимающих участие в сложении зоны пресных подземных вод, приходится на антиклинальные структуры в пределах центральных и склоновых частей крупных впадин, сложенных хорошо проницаемыми породами, образующими гидравлически связанные водоносные комплексы. Значительное увеличение мощности зоны пресных вод связано с палеодолинами, а также с антиклинальными структурами, сложенными терригенно-карбонатными породами.

Районирование по условиям формирования химического состава подземных вод и их использованию для водоснабжения учитывает разграничение территории на участки с пресными и минерализованными водами. Пресные воды разграничиваются с учетом величин мощности, жесткости, агрессивности, аномальных концентраций компонентов и аномальности физических свойств. Выделяются районы и подрайоны с пресными подземными водами следующих категорий: пригодные для водоснабжения, практически пригодные для водоснабжения, ограниченно пригодные для водоснабжения.

Минерализованные воды составляют категорию непригодных для водоснабжения. Основа такого районирования генетическая, определяющая формирование качества подземных вод и позволяющая прогнозировать изменения качества подземных вод в условиях эксплуатации.

В пределах распространения пресных подземных вод последние делятся на две группы. В одну входят воды с мощностью менее 50 м, характеризующиеся повышенной жесткостью, железистостью и другими свойствами, ухудшающими их качество. Минерализация обычно превышает 0,5 г/л. Они приурочены к периферийным частям областей транзита. Воды второй группы характеризуются минерализацией менее 0,5 г/л и лучшим качеством. Мощность их превышает 50 м. В зависимости от структурно-тектонических условий и фильтрационных свойств пород воды этой группы делятся на подгруппы с большими и меньшими мощностями (табл. 40).

Формирование мощности зоны пресных подземных вод в условиях интенсивного водообмена  
артезианских бассейнов платформенного типа с гумидным климатом

Природные условия	Мощность зоны пресных подземных вод, м					
	20—150 и более		50—150			
Структурно-тектонические условия	антиклинальные структуры I порядка; антиклинальные структуры II порядка в пределах син-клинальных I порядка			сложноклиновые структуры разных порядков; антиклинальные структуры ниже II и III порядков		
Породы	терригенные (песчаные) и карбонатные			терригенные (песчаные) и карбонатные		
	с сульфатами		без сульфатов	с сульфатами		
Гидрогеологические условия	области нефель-трационного питания	области транзита	области нефель-тра-ционного питания	области нефель-тра-ционного питания	области транзита	
Химический состав воды	по $\Sigma_{\text{ан}}$ , г/л	до 0,3	до 0,7	до 0,3	до 0,3	до 0,7
	по компо-нентам	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ $\text{HCO}_3\text{Na}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ $\text{HCO}_3\text{Na}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{CaMg}$
Специфические свойства воды, ухудшающие ее качество	карбонатная аг-рессивность	жесткость, аномально высокие кон-центрации Fe, Sr, F	карбонатная агрессив-ность	карбонатная агрессив-ность	жесткость; аномально высокие концен-трации Fe, Sr, F	

Породные условия	Мощность зоны протекания подземных вод, м		
	20-30	более 30	
Сложно-структурные осадочные породы, активные структуры ниже II и III порядков	значительные структуры разнотипные, активные структуры ниже II и III порядков	значительность разнотипных не проследима	
Породы	терригенные (песч., глинистые) и карбонатные	терригенные (песчаники) и карбонатные	терригенные (глинистые)
	без сульфатов	с сульфатами	без сульфатов
Гидродинамические условия	область питания	область питания	область питания
	и протекание	и протекание	и протекание
Характерные составы	$\Sigma_{\text{SO}_4}$ 0,3	$\Sigma_{\text{SO}_4}$ 0,7	$\Sigma_{\text{SO}_4}$ 1,00
	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Mg}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Mg}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Mg}$
Сложившиеся условия	карбонатная порода	карбонатная порода	карбонатная порода
	карбонатная порода	карбонатная порода	карбонатная порода

## В.2. ПОИСКИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

### Основы гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых

Поисковая гидрогеохимия — специальный предмет, рассматривающий проблемы, связанные с решением прикладных задач.

Метод гидрогеохимических поисков, который лежит в основе поисковой гидрогеохимии, — это способ изучения размещения в земной коре месторождений полезных ископаемых, основанный на исследовании химического состава подземных вод. Он применяется для обнаружения разнообразных видов полезных ископаемых, наиболее широко для обнаружения рудных, нефтяных и газовых, угля, стройматериалов, солей и промышленных вод.

Общие особенности метода гидрогеохимических поисков: региональный характер; обязательное проведение полевых работ, представленных картировочными работами и специальным опробованием подземных вод; широкое применение картографических и других графических построений.

Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых применяются самостоятельно или в комплексе с другими поисковыми методами (последнее чаще); например, при поисках нефтяных, газовых месторождений, в комплексе с геолого-структурными и геофизическими методами; при поисках рудных месторождений — с геохимическими методами и т. д. Примером самостоятельных работ являются исследования промышленных подземных вод.

В случае применимости рассматриваемого метода поисков в комплексе с другими методами данный метод является вспомогательным. Преимущества такого метода поисков заключаются в возможности его применения практически в любых природных условиях, даже очень сложных.

Гидрогеохимические поисковые исследования мелкомасштабные, среднемасштабные и крупномасштабные. При поисковых гидрогеохимических исследованиях разного масштаба решаются и различные задачи: при мелкомасштабных — общая оценка перспективности территорий на месторождения полезных ископаемых, среднемасштабных — оценка перспективности территорий на типы месторождений полезных ископаемых; крупномасштабных — площади размещения месторождений полезных ископаемых.

Одним из главных является вопрос о поисковых гидрогеохимических признаках, которые представлены показателями химического состава подземных вод, содержащими информацию о месторождениях полезных ископаемых. Они несут качественную или количественную нагрузку. К ним относятся: 1) макрокомпоненты; 2) микрокомпоненты; 3) степень минерализации; 4) pH вод; 5) отношения компонентов в виде коэффициентов  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  и  $\text{Ca}/\text{SO}_4$

и др.; 6) формы водной миграции компонентов; 7) органические вещества вод, включая микроорганизмы; 8) газы вод.

Применительно к разнообразным видам полезных ископаемых эти признаки классифицируются по широте использования и результативности. Подразделяются на прямые и косвенные. Прямые — это показатели химического состава подземных вод, сформированные непосредственно при участии того или иного полезного ископаемого и способствующие обнаружению полезного ископаемого конкретного вида. Они часто выражены микрокомпонентами, например, в случае рудных полезных ископаемых, а в случае нефтяных и газовых — органическими веществами. Косвенные признаки — это показатели химического состава подземных вод, сформированные в отсутствие непосредственного участия полезного ископаемого под влиянием геологических и гидрогеологических условий. Они менее результативны, чем прямые.

По широте использования поисковые гидрогеохимические признаки классифицируются на универсальные и специальные. Первые характерны одновременно для нескольких видов полезных ископаемых (например, нефтяных, газовых и солей) или же группы однотипных полезных ископаемых (например, сульфидных и несulfидных рудных месторождений). Они могут быть прямыми и косвенными. Например, стронций может представлять собой прямой поисковый признак на редкометалльные месторождения и косвенный — на нефтяные и газовые месторождения. Универсальные поисковые признаки используются при мелко- и среднемасштабных поисковых исследованиях для общей перспективной оценки территорий.

Специальные поисковые — это отдельно взятые признаки или их комплекс, указывающие на конкретный вид полезного ископаемого, например сульфидного, оловорудного или сульфидного свинцового. Они применяются при крупномасштабных поисковых исследованиях в целях оконтуривания месторождений.

Поисковые гидрогеохимические признаки устанавливаются при исследовании процессов и условий формирования химического состава подземных вод и выделения на их основе компонентов состава вод, связанных прямым или косвенным образом с полезным ископаемым. Процессы и условия формирования химического состава подземных вод разных типов месторождений различны и рассматриваются ниже.

Необходимо проводить типизацию геолого-гидрогеологических и гидрогеохимических условий применительно к поискам различных видов полезных ископаемых, залегающих в разнообразных природных условиях. Однако, как правило, конкретные виды полезных ископаемых характеризуются определенными свойствами и природной обстановкой. Комплекс природных факторов определяет гидрогеологический тип обстановки. Гидрогеохимическим поискам рудных, нефтяных и газовых месторождений, промышленных вод месторождений угля, стройматериалов, солей, боратов соответствуют следующие геолого-гидрогеологические типы

Типизация геоморфологических условий применительно к поискам различных видов полезных ископаемых

Вид полезного ископаемого	Структурно-геологические условия	Платформы		Волнообразные горные	Синклинальные условия	Глубина залегания полезных вод и
		Р, 1 до Па	Р			
Рудные	горно-складчатые области	менее 25	более 25	поверхностные, месторождения	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам
	кристаллические массивы					
	платформенные области			осажденные молассовые песчаники		
Среднеизменчивые	горно-складчатые области	менее 25	более 25	поверхностные, месторождения	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам
	кристаллические массивы					
Углевые	платформенные области, осадочные породы, метаморфические породы	менее 25	более 25	поверхностные и карстовые, осадочные, газоподъемные	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам
	платформенные области	до 250 и более	до 80 и более	тектонические, карстовые, осадочные, газоподъемные	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам
Нефтегазовые	платформенные области	до 250 и более	до 80 и более	тектонические и карстовые, осадочные, газоподъемные	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам
	платформенные области	от менее 25 до 250 и более	20—100 и более	тектонические, осадочные, газоподъемные, карстовые, молассовые, осадочные, молассовые, осадочные, молассовые	зона интенсивного водообмена	средняя — высокая по глубинам



обстановок (табл. 41). При поисках рудных месторождений исследуются подземные воды главным образом горно-складчатых областей и кристаллических массивов, а также подземные воды платформенных областей. Пластовые давления близки к атмосферным, температура около 10—20°; глубины залегания небольшие, до нескольких десятков метров. Водовмещающие породы кристаллические, а также осадочные морского генезиса. Рассматриваемые подземные воды принадлежат в целом преимущественно к грунтовому водоносному комплексу, а также к гидрогеологическим зонам трещиноватости в горно-складчатых областях и к слабонапорным водоносным комплексам на платформах.

При поисках стройматериалов исследуются подземные воды, распространенные в самых разнообразных структурно-тектонических условиях (см. табл. 41). В гидрогеологическом отношении, однако, это воды зоны интенсивного водообмена, приуроченные, как правило, к грунтовому водоносному комплексу. Водовмещающие породы представлены кристаллическими и разнообразными осадочными отложениями. Пластовое давление близко к атмосферному, температура 10—20°, глубина залегания до нескольких десятков метров.

Поиски угольных месторождений проводятся в условиях распространения подземных вод зоны интенсивного водообмена платформенных территорий. Водовмещающие породы — терригенные и карбонатные.

Поиски нефтяных и газовых месторождений, а также промышленных подземных вод проводятся в платформенных условиях в пределах краевых и погруженных частей артезианских бассейнов (пластовые давления более  $5 \cdot 10^6$  Па, температуры более 50°). Подземные воды залегают на глубинах от нескольких сотен до нескольких (первых) тысяч метров. Подземные воды, используемые для поисков, приурочены, в случае нефтяных и газовых месторождений, к терригенным и карбонатным породам, а в случае промышленных вод — к терригенным, карбонатным, сульфатным и галогенным породам.

При поисках солей и боратов исследованию подлежат подземные воды платформенных областей, предгорных прогибов, межгорных впадин. Пластовое давление характеризуется широким диапазоном — от менее  $25 \cdot 10^6$  до  $25 \cdot 10^7$  Па, температура — от <20 до 50°С и более. Глубина залегания от нескольких метров до тысячи метров и более. Гидрогеологические условия разнообразны; подземные воды приурочены к водоносным комплексам, принадлежащим к самым верхним частям земной коры и к водоносным комплексам глубоких частей артезианских бассейнов.

Гидрогеохимические условия систематизируются в соответствии с видами полезных ископаемых в несколько типов, некоторые из которых подразделяются на подтипы (табл. 42).

Поиски рудных сульфидных месторождений проводятся при минерализации подземных вод от 1 до 10 г/л и более,  $pH < 7$  (часть 2—4). В компонентном составе этих вод значительный про-

Типизация гидрогеохимических условий применительно к поискам различных видов полезных ископаемых

Виды полезных ископаемых	$\Sigma_{\text{ж}}$ , г/л	pH	Компонентный состав в виде формул
Сульфидные	от 1 до 10 и более	менее 7	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{CaMgNa}$ ; $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{CaMgNa}$ ; $\text{SO}_4\text{HCO}_3\text{ClCaMgNa}$ ;
	часто около 1	до 2—3	$\text{SO}_4\text{ClHCO}_3\text{NaMgCa}$ (или $\text{NaCaMg}$ ); $\text{SO}_4\text{CaMgNa}$
Рудные несulfидные	менее 1	более 5, до 9—10	$\text{HCO}_3\text{CaMgNa}$ (и другие сочетания катионов); $\text{HCO}_3\text{Cl}$
	часто 0,3—0,5	часто 5—8	с различным соотношением Ca, Mg, Na; $\text{ClHCO}_3$ с преобладанием Na
Стройматериалы	около 1 и более	4—9	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ (или $\text{MgCa}$ ); $\text{HCO}_3\text{Na}$ ; $\text{HCO}_3\text{Na}$ ; $\text{HCO}_3\text{ClCaMg}$ (или $\text{MgCa}$ ); $\text{HCO}_3\text{ClNa}$ ; $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Ca}$ ; $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{CaMg}$
Уголь	менее 1,0	7—8	$\text{HCO}_3\text{CaMg}$ (или $\text{MgCa}$ ); $\text{HCO}_3\text{CaMgNa}$ ; $\text{HCO}_3\text{ClCaMg}$ (или $\text{MgCa}$ ); $\text{HCO}_3\text{ClCaMgNa}$ ; $\text{ClHCO}_3\text{CaMg}$ (или $\text{MgCa}$ ); $\text{ClHCO}_3\text{CaMgNa}$ ; $\text{HCO}_3\text{ClNa}$
Промышленные воды	от 10 до 50		$\text{HCO}_3\text{ClNa}$ ; $\text{ClHCO}_3\text{Na}$
	часто 50—150	более 4	$\text{ClNa}$
	>150	часто 4—8	$\text{ClNaK}$ ; $\text{ClKNa}$ ; $\text{ClNaMg}$ ; $\text{ClMgNa}$ ; $\text{ClNaCa}$ ; $\text{ClCaNa}$
Нефтяные и газовые	от 10 до 50	более 4	$\text{HCO}_3\text{ClNa}$ ; $\text{ClHCO}_3\text{Na}$
	часто 50—150	4—5	$\text{ClNa}$
	часто более 150	часто 4—8	$\text{ClNaCa}$ ; $\text{ClCaNa}$
Соли и бораты	более 350	5—7	$\text{ClNaK}$ ; $\text{ClKNa}$ ; $\text{ClNaMg}$ ; $\text{ClMgNa}$ ; $\text{ClNa}$

цент составляет сульфат-ион. Он или преобладает, или сочетается часто с гидрокарбонат-ионом, или же одновременно с гидрокарбонат- и хлор-ионом.

Поиски рудных несulfидных месторождений осуществляются при минерализации подземных вод преимущественно менее 1 г/л,  $pH > 5$ .

Характерен гидрокарбонатный состав, а также гидрокарбонатно-хлоридный и хлоридно-гидрокарбонатный.

Подземные воды месторождений строительных материалов имеют минерализацию менее 1 г/л, иногда незначительно превышающую,  $pH$  4—9. Состав преимущественно гидрокарбонатный, гидрокарбонат-ион часто сочетается с сульфат- или с хлор-ионом, или же одновременно с тем и другим.

Подземные воды угольных месторождений пресные, часто с минерализацией 0,3—0,5 г/л,  $pH$  7—8. Главными компонентами в составе этих вод являются гидрокарбонат и хлор; гидрокарбонат-ион имеет часто самостоятельное преобладающее значение или же сочетается с хлор-ионом; среди катионов преобладают кальций и магний, но в водах с высокими концентрациями хлора значительно содержание натрия.

Подземные воды нефтяных и газовых месторождений и месторождений промышленных вод минерализованные; подразделяются на три группы: 10—50 г/л, 50—150 и более 150 г/л. Воды первой группы гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные натриевые; второй — хлоридные натриевые. Воды с минерализацией более 150 г/л в случае промышленных вод хлоридные со значительным содержанием натрия в сочетании с калием, магнием или кальцием; в случае нефтяных и газовых месторождений хлоридные с преобладанием натрия в сочетании с кальцием.

Подземные воды месторождений солей и боратов высокоминерализованы до 300 г/л и более, хлоридные с различным соотношением натрия с калием и магнием.

Общие методические принципы гидрогеохимических поисков заключаются в следующем. Поисковые гидрогеохимические исследования месторождений полезных ископаемых проводятся тремя стадиями: 1) проектирование; 2) проведение поисковых работ; 3) интерпретация полученных данных.

На первой стадии осуществляется знакомство с природными условиями района исследований и с геологическими, гидрогеологическими и специальными материалами по литературным и фондовым источникам. На их основании и исходя из конкретных задач поисков составляют проект работ, который в соответствии с инструкцией по планированию и проектированию содержит две части — геологическую и техническую. В первую включают главы, отражающие физико-географическую обстановку района исследований, геологическое строение, гидрогеологические и гидрогеохимические условия, методы и методику полевых и аналитических работ, принципы и способы камеральных работ.

Основными видами полевых работ являются: 1) химический анализ подземных, а при поисках рудных и некоторых других месторождений также поверхностных вод на легкоизменяющиеся компоненты  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и некоторые микрокомпоненты в целях полевой поисковой интерпретации; 2) отбор проб вод на стационарный анализ макро- и микрокомпонентов; последние отбираются по специальным методикам в емкости (из безборного стекла, полиэтиленовые и др.); 3) отбор проб пород на минералогический анализ, водные вытяжки, емкость поглощения и состав поглощенных катионов, спектральный анализ, на содержание карбонатов, на виды серы; 4) гидрогеологические наблюдения за температурой, расходом воды, уровнями воды и др.; 5) составление таблиц полевых анализов, журналов отбора проб, карты фактического материала; 6) интерпретация полевых материалов для дополнений или изменений полевых поисковых исследований.

Технической частью проекта предусматриваются виды, объемы, сроки поисковых работ, затраты на них труда и времени.

Следует различать обзорные и детальные поиски и поисково-разведочные работы. Задачи обзорных поисков: выявление закономерностей размещения полезных ископаемых, предварительная оценка типов месторождений; выделение участков для детальных поисков. Задачи детальных поисков: выявление всех видов промышленных месторождений, оконтуривание месторождений; выделение участков, перспективных для поисково-разведочных работ. При последних выявляется положение полезного ископаемого в пространстве, его промышленная ценность и методика разведки.

Интерпретация результатов поисковых исследований предусматривает решение нижеследующих задач. Выявление поисковых признаков; определение фона и аномальных значений поисковых признаков; разграничение поисковых признаков на прямые, косвенные; выявление пространственного положения поисковых гидрогеохимических аномалий (по отдельным поисковым признакам, а затем по комплексу признаков); их формы вертикального строения и других характеристик; установление региональных гидродинамических условий с фиксацией направления и скорости движения подземных вод; качественная ориентировочная оценка пространственного положения полезного ископаемого и оценка типа полезного ископаемого; оконтуривание площади его распространения; значительная часть операций связана с составлением поисковых гидрогеохимических карт.

### **Формирование поисковых гидрогеохимических признаков на рудные месторождения**

В формировании поисковых гидрогеохимических признаков рудных месторождений участвуют физико-химические процессы, которые по характеру миграционных систем и процессов, влиянию их на химический состав подземных вод делятся на две группы. В первую группу входят процессы, которые развиваются

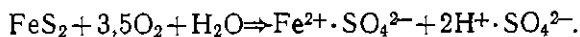
в миграционных системах подземная вода—рудоносная порода—газ—органическое вещество. Преобладают процессы массообмена, протекающие на границах различных фазовых состояний миграционной системы и представленные растворением и выщелачиванием. В результате этих процессов в подземных водах появляются рудные компоненты и происходят побочные изменения (минерализации, макрокомпонентов, щелочно-кислотных условий и др.). Эти процессы обеспечивают формирование поисковых гидрогеохимических аномалий.

Ко второй группе относятся процессы, протекающие в миграционных системах подземная вода—нерудоносная порода и подземная вода. В первой системе протекают адсорбционные и катионно-обменные процессы; во второй — процессы кристаллизации. Те и другие приводят к удалению из подземных вод рудных компонентов, чем способствуют разрушению поисковых гидрогеохимических аномалий.

Процессы растворения и выщелачивания различны для сульфидных и несulfидных месторождений.

В случае сульфидных месторождений процессы выщелачивания представлены окислением и сернокислотным выщелачиванием. Эти процессы проявляются либо в комплексе, либо только окислением. Только окисление возможно в условиях преимущественного распространения моносulfидных минералов, например PbS. Изменения поискового характера в составе подземных вод: а) поступление в воду рудных компонентов и образование сульфат-иона в качестве прямых поисковых признаков; б) увеличение минерализации, сохранение повышенных концентраций CO<sub>2</sub> (ввиду неучастия его в процессе), кислые pH главным образом за счет CO<sub>2</sub>. Эти показатели являются косвенными поисковыми признаками. При окислении моносulfидов формируются слабоконтрастные гидрогеохимические аномалии.

Одновременно окисление и сернокислотное выщелачивание развиваются в условиях, когда сульфидные минералы являются полисульфидными:



В результате формируется подземная вода со значительными концентрациями Fe и SO<sub>4</sub>, с повышенной (иногда более 1 г/л) минерализацией, содержащая и CO<sub>2</sub> (последний не участвует в процессах), с низкими pH. Все эти показатели являются поисковыми признаками; из них прямыми — содержание Fe и SO<sub>4</sub>; остальные — косвенные. Гидрогеохимические поисковые аномалии, сформированные посредством этих процессов, обычно контрастные.

В случае несulfидных месторождений процессы выщелачивания представлены углекислотным выщелачиванием, развиты также гидролиз и растворение. Углекислотное выщелачивание чаще всего гидролитическое:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^- + \text{HAlSi}_3\text{O}_8$ . Формируются в качестве прямых поисковых призна-

ков металлы, в качестве косвенных — гидрокарбонат-ион и рН (нейтральный или щелочной, что объясняется расходом  $\text{CO}_2$  на выщелачивание) в сочетании с незначительной минерализацией.

Растворению подвергаются хорошо растворимые рудные минералы, часто они входят в пегматиты и содержат помимо металлов хлор (гакманит, содалит и др.). Вследствие их растворения в воду переходят  $\text{Me}$  и  $\text{Cl}$ ; незначительно повышается минерализация; воды остаются пресными.

Растворение может протекать совместно с гидролитическим углекислотным выщелачиванием, в этом случае комплексируются и поисковые признаки.

В формировании поисковых признаков принимает участие электрохимическое растворение. Оно проявляется в условиях сульфидных и несulfидных месторождений. По степени проявления этот процесс по сравнению с вышерассмотренными второстепенный. Электрохимическое растворение основано на том, что минералы представляют собой сложный электрод, в котором присутствуют катоды и аноды. Подземная же вода проявляет себя как катод и поэтому, взаимодействуя с анодом минерала, приводит к его разрушению. Например, пирит ( $\text{FeS}_2$ ) — катод — не взаимодействует с водой по типу электрохимического растворения; галенит ( $\text{PbS}$ ) — анод — взаимодействует. Вследствие электрохимического растворения в подземную воду поступают металлы, являющиеся прямыми поисковыми признаками.

Адсорбционные процессы приводят к поглощению рудных компонентов из подземных вод. Поглощаются рудные компоненты — катионы, что обуславливается отрицательным зарядом поверхностного слоя породы. Чем больше удельная поверхность породы (поверхность на 1 г породы) и чем выше ее дисперсность, тем значительнее адсорбция. Она находится в прямой зависимости также от концентрации в воде рудных компонентов.

Вследствие ионно-обменных процессов из подземных вод также убывает микрокомпоненты, являющиеся прямыми или косвенными поисковыми признаками. Ионно-обменный процесс самопроизвольный, протекающий до момента установления равновесия. Компоненты обмениваются в эквивалентно равных количествах с большими скоростями. Наиболее существенно характеризуют ионно-обменный процесс емкость и энергия обмена. Емкость обмена — это концентрация катионов, способных к обмену (мг-экв/100 г породы). Емкость обмена различна для одного катиона в разных природных условиях.

Энергия обмена зависит от валентности, ионного радиуса, у разных ионов в однородной среде она различна. Например,  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^{+}$  (это значит, что  $\text{Fe}^{3+}$  с большей интенсивностью, чем  $\text{Al}^{3+}$ , удерживается породой и т. д.).

Выпадение микрокомпонентов из подземных вод в твердом виде оценивается через соотношение  $IAP/P$ , где  $IAP$  — произведение активных концентраций ионов,  $P$  — произведение растворимости.  $IAP = \gamma \pm m_{\text{me}} \cdot m_s$ , где  $\gamma$  — коэффициент активности, опре-

деляется по таблицам или номограммам как функция ионной силы  $\mu$ . Ионная сила  $\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2$ ,  $m_i = \frac{x_i \cdot 1000}{(1000 - \Sigma_m) \cdot M}$  — концентрация компонента в молярной форме, т. е. число молей компонента в 1 кг чистой воды,  $x_i$  — содержание компонента, г/кг;  $1000 - \Sigma_m$  — количество чистой воды, кг;  $\Sigma_m$  — общая минерализация воды, г/кг.

### Формирование поисковых гидрогеохимических признаков на нефтяные и газовые месторождения

Основными гидрогеологическими условиями нефтяных и газовых месторождений являются затрудненный или весьма затрудненный водообмен, что соответствует погруженным частям артезианских бассейнов; наличие герметических покрышек, представленных слабопроницаемыми относительно водоупорными породами. Подземные воды нефтяных и газовых месторождений принадлежат к нефтяным глубокозалегающим водоносным комплексам.

Гидрогеохимические поиски нефтяных и газовых месторождений осуществляются в комплексе со структурно-тектоническими, геофизическими, геохимическими и др.

Газовый состав подземных вод по ряду признаков является прямым показателем нефтегазоносности, например по тяжелым углеводородам, непосредственно связанным с нефтями и газовыми залежами. Связь подземных вод с нефтями и газовыми компонентами подтверждается повышением концентрации растворенных в воде газов в направлении к нефте-газо-водяному контакту. Отсюда следует, что региональные закономерности изменения концентрации газов в подземных водах и газонасыщенность (а также упругость) следует рассматривать в качестве поисковых показателей на нефтегазовые месторождения. Широко используются в качестве поисковых признаков на нефть и газ: отношение давления газа к пластовому давлению и возрастание этих величин в направлении к нефте-газо-водяному контакту; отношение суммарной минерализации тяжелых углеводов к азоту. Показателями на нефтяные и газовые залежи эти отношения будут в случае, когда они характеризуются аномальными величинами. Высокие числовые значения отношения гелия к аргону свидетельствуют о хорошей закрытости недр и могут быть показателями нефтегазоносности. В целом поисковые признаки на нефть и газ, исходя из газового состава подземных вод, представлены: 1) аномальными (повышенными) концентрациями углеводородов — это прямой признак локального и регионального значения; 2) аномальными (повышенными) значениями отношения  $\frac{\Sigma \text{ углеводородов}}{N_2}$ ; прямой признак локального и регионального значения; 3) аномальными концентрациями  $CH_4$  и аномальными значениями отношения  $CH_4/N_2$ ; прямой признак локального и регионального значения; 4) аномально высокой газонасыщенностью подземных вод; пря-

мой признак локального и регионального значения; 5) аномально высокими значениями отношения  $\frac{P_{\text{газа}}}{P_{\text{пластовое}}}$  — прямой признак локального и регионального значения; 6) высокими значениями отношения  $\text{He}/\text{Ar}$  — косвенный признак регионального значения. Поисковые признаки регионального значения позволяют оценивать перспективность крупных территорий на нефтегазоносность; признаки локального значения указывают на возможное месторождение конкретных нефтегазовых залежей. Поисковые признаки расцениваются в качестве региональных на основании изменений в числовых их значениях; перспективными в пределах исследуемых территорий являются районы, в направлении к которым числовые значения поисковых признаков возрастают. В качестве локальных поисковые признаки выступают при условии, когда их числовые значения достигают максимальных величин (о чем можно судить на основании прекращения их возрастания и сохранении на том или ином расстоянии практически постоянных значений). Наличие нефтяной или газовой залежи следует ожидать в пределах этого расстояния или в соседстве от него, но в направлении, обратном уменьшению числовых значений поисковых признаков.

Органические вещества подземных вод в настоящее время широко используются для поисков нефти и газа. В водах нефтяных месторождений часто содержание органических веществ 0,5 г/л, иногда достигает 2—3 г/л и в отдельных случаях даже 10 г/л. Состав органических веществ подземных вод сложный и многообразный. В качестве поисковых признаков регионального значения для общей оценки перспективности территорий на нефтегазоносность следует использовать суммарное повышенное содержание в водах. Для поисков локальных нефтегазоносных структур используются отдельные органические компоненты, такие, как нафтеновые кислоты, фенолы, органический углерод, жирные кислоты (муравьиная, уксусная, масляная, каприоновая и пропионовая), органический азот, а также отношение  $C_{\text{сгр}}/N_{\text{орг}}$ . Показателями нефтегазоносных структур перечисленные поисковые признаки будут в случае аномальных их числовых значений по отношению к фоновым.

Региональные гидродинамические условия являются косвенным показателем перспективности территорий на нефтегазоносность, так как они определяют устойчивость нефтяных и газовых залежей. Сохранность нефтяных и газовых залежей обеспечивается с гидродинамических позиций незначительными скоростями фильтрации подземных вод. Наиболее низкие значения скорости фильтрации свойственны наиболее погруженным подземным водам, что обуславливается уменьшением в направлении погружения водоносных комплексов фильтрационных свойств пород.

Различные литологические разности пород уплотняются под давлением вышележащих пород в неодинаковой степени; менее всего уплотняются средне- и крупнозернистые песчаные разности



пород. Подземные воды с различными скоростями фильтрации отличаются по суммарной минерализации и компонентному составу. Воды, характеризующиеся минимальными скоростями фильтрации, обладают относительно максимальной минерализацией. В случае их приуроченности к терригенным и карбонатным породам в них кальций преобладает над натрием; к галогенным силикатным породам — калий над натрием; к галогенным карналлитовым — магний над натрием.

Минеральные вещества подземных вод широко используются в качестве поисковых на нефть и газ. К ним относятся: аммоний, иод, гидросульфиды, карбонат натрия, сульфат-ион и тяжелые металлы. Перечисленные компоненты связаны с нефтяными и газовыми залежами, о чем может свидетельствовать как присутствие их в подземных водах, так и отсутствие или очень малое содержание.

Содержание аммония в подземных водах нефтяных и газовых месторождений часто превышает 100 мг/л, иногда достигает 500 мг/л и более. Аммоний имеет биогенное происхождение; в хлоридных водах содержится в виде хлорида, а в хлоридно-гидрокарбонатных также в виде гидрокарбоната. Его поисковое значение выражается через повышенное содержание.

Иод в подземных водах нефтяных и газовых месторождений преимущественно биогенный, что связывает его с нефтяными и газовыми залежами. Повышенные концентрации иода в подземных водах (до нескольких десятков миллиграммов в 1 л) обусловлены обстановкой формирования нефтегазовых залежей, но также связаны с наиболее закрытыми недрами. Последние определяют сохранение в водах иода, который характеризуется повышенной летучестью. Закрытость недр благоприятна и для сохранения в недрах нефтей и газов. Поэтому повышенные концентрации иода в подземных водах одновременно являются показателями наличия нефтегазовых залежей и условий их хорошей сохранности.

Гидросульфиды, а также сульфиды, тиосульфиды и другие восстановленные формы серы в подземных водах формируются в связи с анаэробным окислением углеводов как при наличии, так и в процессе разрушения.

Карбонат натрия содержится в подземных водах нефтяных и газовых месторождений, имеющих хлоридный и хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав. Его появление в водах связано часто с восстановлением сульфатов углеводородами, что указывает на его поисковое значение при поисках нефти и газа.

По сульфат-иону подземные воды нефтяных и газовых месторождений, как правило, недонасыщены. Недонасыщение значительное, о чем свидетельствуют низкие концентрации в воде сульфат-иона. Низкие концентрации сульфат-иона в подземных водах нефтяных и газовых месторождений являются результатом восстановления сульфат-иона углеводородами. Чем более восстановительные условия (соответствуют закрытости недр), тем большее

влияние углеводородов (показатель нефтеносности недр), тем меньше содержание в воде сульфат-иона. Обычное содержание сульфат-иона в водах нефтяных и газовых месторождений — десятые и сотые доли процента. При восстановлении сульфатов в водах формируется сероводород, который также является показателем нефтегазонасности. В отличие от сульфат-иона для сероводорода показательны высокие концентрации.

Для подземных вод нефтяных и газовых месторождений характерно практически полное отсутствие ванадия, никеля и других тяжелых металлов, что является следствием их преобразования в условиях повышенных концентраций углеводородов. Это определяет их поисковое значение на нефтяные и газовые месторождения.

### **В.З. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЦЕЛЯХ ОХРАНЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ**

#### **Охрана подземных вод от загрязнения**

Загрязнение подземных вод — это изменения в их химическом составе, вызванные поступлением в подземные воды посторонних для данной естественной среды веществ (отходов хозяйственной деятельности человека) и приводящие к ухудшению качества подземных вод. К загрязнению нельзя относить изменения в химическом составе, возникающие при полезной деятельности человека (хлорировании, йодировании, фторировании и др.).

К загрязнению следует относить поступление в подземные воды загрязняющих компонентов в любых концентрациях, даже самых малых, так как само присутствие в подземных водах загрязняющих компонентов уже указывает на опасность их использования. В связи с нормами питьевого и технического водоснабжения следует различать загрязнение подземных вод в пределах норм и превышающее нормы.

Геолого-гидрогеологические предпосылки выделения зон потенциального ухудшения качества подземных вод представлены факторами, обуславливающими быстрое проявление антропогенного изменения качества подземной воды, т. е. факторами, способствующими проникновению загрязнений в подземные воды и их миграции в водоносном комплексе (горизонте).

С этих позиций к геолого-гидрогеологическим предпосылкам выделения зон потенциального ухудшения качества подземных вод относятся: 1) литолого-минералогический состав пород и отложений зоны аэрации или перекрывающего водоносного комплекса (горизонта), рассматриваемый с позиций оценки возможности самоочищения воды посредством сорбционных процессов; 2) литологический состав пород и отложений зоны аэрации или перекрывающего водоносного комплекса (горизонта), рассматривае-

мый с позиции оценки степени проницаемости загрязненной воды в исследуемый водоносный комплекс; 3) мощность слабопроницаемых (суглинистых и глинистых) пород и отложений зоны аэрации или перекрывающего водоносного комплекса (горизонта); 4) характер движения воды, питающей рассматриваемый водоносный комплекс (горизонт), и условия ее движения в этом водоносном комплексе (горизонте); фильтрационные свойства пород и отложений, скорость и направление движения воды.

Рассматривая вопрос о мероприятиях, направленных на охрану подземных вод от загрязнения, следует иметь в виду, что практически любые мероприятия способствуют уменьшению влияния на подземные воды загрязнения, хотя и не всегда исключают возможность загрязнения. Комплекс мероприятий и их характер должны предусматривать максимальное приближение к такому положению, которое бы исключало загрязнение подземных вод.

Выделяются условия формирования зон максимально возможного загрязнения. К ним относятся условия миграции загрязнений: 1) с поверхности Земли или с поверхностными водами в пределах распространения карстовых и трещиноватых пород; в этом случае загрязнения распространяются на большие расстояния в направлении движения воды; самоочищение практически отсутствует; 2) в подземных водах крупнозернистых отложений (гравий, галечник, крупнозернистые пески); пути поступления загрязнений в водоносный комплекс (горизонт) могут быть разнообразными; загрязнения занимают значительные площади; 3) в подземных водах, приуроченных к отложениям террас, гидравлически связанных с речными водами; в случае загрязнения речной воды особенно большая опасность поступления загрязнений в подземные воды наблюдается при сложении террас песчано-галечниковыми отложениями.

Районы с различными геолого-гидрогеологическими условиями, попадающие в зоны потенциального ухудшения качества подземных вод, характеризуются разной степенью возможности ухудшения качества воды. В связи с этим предлагаются классификации зон потенциального ухудшения качества подземных вод: I — большой опасности; II — отчетливой опасности; III — умеренной опасности; IV — небольшой опасности; V — безопасные. Возможны и другие классификационные градации.

По степени влияния на состав подземных вод ведущее место занимают промышленные отходы химической, металлургической, целлюлозно-бумажной, теплоэнергетической, горнообогатительной, нефтехимической, машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности и др. Существующие источники загрязнения подземных вод делятся на постоянные, периодически действующие и случайные. По фазовому состоянию отходы делятся на твердые, жидкие, газообразные и смешанные.

Наиболее глубокие изменения химического состава и физических свойств подземных вод происходят в результате инфильтрации промышленных стоков.

По содержанию загрязняющих компонентов жидкие промышленные отходы делятся на четыре группы: 1) содержащие неорганические вещества со специфическими токсическими свойствами; 2) содержащие неорганические соединения без специфических токсических свойств; 3) содержащие органические вещества со специфическими токсическими свойствами; 4) содержащие органические соединения без специфических свойств.

В первую группу входят сточные воды химической промышленности, перерабатывающей неорганическое сырье (содовые, серно-кислотные, азотно-туковые заводы), предприятия черной и цветной металлургии, машиностроения и металлообработки, фабрики обогащения черных и цветных металлов.

Вторую группу составляют стоки горноперерабатывающих, углеобогащительных, некоторых рудообогащительных предприятий (обогащение кварцевых и марганцевых руд).

Третью группу составляют сточные воды химических (органический синтез), коксохимических, газосланцевых, нефтеперерабатывающих, нефтехимических, целлюлозно-бумажных предприятий. Токсичными в них являются красители, смолы фенолы, тетраэтил, свинец, дихлорэтан, синтетические жирные кислоты и спирты.

В четвертую группу входят сточные воды дрожжевых, картофелекрахмальных, сахарных, пивоваренных заводов. Они, проникая в водоносный горизонт, способны существенно ухудшить качество воды, не делая ее токсичной.

Особую группу составляют бытовые сточные воды, содержащие наряду с минеральными веществами всевозможные органические примеси. Помимо промышленных отходов широко распространены бытовые и сельскохозяйственные отходы, также загрязняющие подземную воду.

Бытовые отходы в общем виде представлены  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , органическими катионами, альдегидами, алкоголем, микроэлементами (В, Cd, Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni), микроорганизмами, нитросоединениями, бензолом, маслами, бензином, керосином и др. При загрязнении подземных вод твердыми бытовыми отходами характер загрязнения часто определяется степенью и особенностями разложения отходов. Около 50% всех твердых отходов минерализуется и разлагается на простые и простейшие органические вещества, мигрирующие в подземных водах. Разложение твердых отходов происходит как непосредственно в отвалах и мусорных свалках, так и в окружающей их среде. Продукты и характер разложения различны и зависят от окислительно-восстановительных условий. В окислительных условиях разложение отходов протекает быстро и чаще до конца. Продуктами разложения являются преимущественно углекислый газ и простые минеральные вещества. При полном разложении твердых бытовых отходов в окислительных условиях подземные воды обогащаются ионами  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ; повышается суммарная минерализация подземных вод, и они стано-

влятся жесткими. В воду могут попадать специфические субстанции (например, селен), появляется большое количество аэробных бактерий. Разложение твердых бытовых отходов в окислительных условиях может вызвать повышение температуры среды, иногда значительное (до 80–100° С).

В восстановительных условиях разложение твердых бытовых отходов, как правило, не доходит до конца и подземные воды обогащаются промежуточными продуктами разложения: маслами, алкоголями, альдегидами, жирными кислотами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{S}$ , сульфидами  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4$  и др. В подземные воды попадает большое количество анаэробных бактерий, микроорганизмов (дрожжевых, грибков и др.).

Сельскохозяйственные отходы связаны с использованием удобрений (минеральных и органических), с наличием животноводческих комплексов, птицефабрик, ферм, конюшен и др. В результате использования удобрений в подземные воды могут попадать азот, фосфор, калий, кальций, магний, натрий, аммиак, нитраты, сульфаты, фосфаты и гидрокарбонаты. Животноводческие комплексы, фермы и другие способствуют загрязнению подземных вод хлором, натрием, калием, аммиаком, азотными соединениями, гидрокарбонатом. Отходы сельского хозяйства содержат разнообразные микроэлементы.

Очаги загрязнения по условиям положения на поверхности Земли делятся на три группы: атмосфера, поверхностные водотоки, водоемы и отходохранилища.

Атмосфера часто содержит разного рода загрязнения в виде пылеватых частиц и газов. Особенно большой процент пылеватых загрязнений отмечается в атмосфере в районах размещений промышленных предприятий и в пределах крупных городов. Значительны загрязнения атмосферы также над удобряемыми полями и над участками земли, защищаемыми от вредителей. Состав загрязнений атмосферы разнообразен; в различных районах он соответствует характеру источников компонентов-загрязнителей, связанных с промышленным производством, обработкой сельскохозяйственных полей, защитой растений и др.

В отличие от многих наземных очагов загрязнений компоненты-загрязнители атмосферы рассредоточены в пространстве, вследствие чего и загрязнения ими подземных вод незначительны по содержанию, но охватывают нередко большие площади.

Водотоки и водоемы (реки, озера, пруды и др.) загрязняются больше всего в районах населенных пунктов и промышленных предприятий. Характер загрязнений отдельных водотоков и водоемов своеобразен и соответствует в целом тому или иному промышленному или сельскохозяйственному региону.

Отходохранилища представлены отвалами, хвостохранилищами, шламохранилищами. Отвалы — это места складирования твердых отходов. Различают золоотвалы, солеотвалы и др. Хвостохранилища и шламохранилища служат для складирования двухфазных (твердожидких) отходов, главным образом горноруд-

ной, металлургической, угольной промышленности и др. Загрязнения от отходовранилищ поступают в подземные воды преимущественно с атмосферными осадками. Степень обогащения атмосферных осадков компонентами-загрязнителями определяется фильтрационными свойствами материала, слагающего отвалы, а также устойчивостью материала к разложению атмосферными осадками.

Места складирования и хранения жидких отходов промышленности известны как пруды-накопители, пруды-отстойники, «белые моря» и др. В них складировются стоки предприятий содовой, со-

дово-цементной, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, целлюлозно-бумажной, галлургической промышленности и ряда отраслей пищевой индустрии.

Пруды-отстойники и накопители почти всегда содержат помимо жидких твердые отходы в виде шламов или концентрированных химических соединений (иногда токсичных).

Наиболее широко распространенными условиями поступления загрязняющих компонентов в подземные воды являются условия фильтрации через зону аэрации (рис. 49). Поэтому очень важно

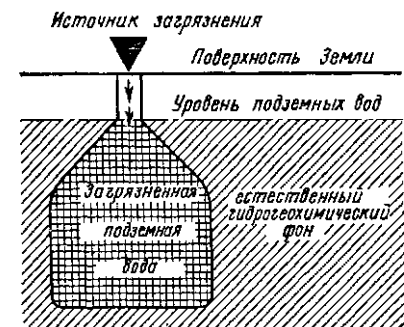


Рис. 49. Пример гидрогеохимической аномалии загрязнения

исследование фильтрационных свойств пород, слагающих зону аэрации, их минералого-геохимических особенностей, взаимоотношения зоны аэрации с грунтовыми и пластовыми водами.

Загрязнению подвержены все подземные воды: чаще верховодка и грунтовые воды, реже пластовые воды в пределах артезианских структур. Пластовые воды загрязняются обычно в пределах тех участков, где данный водоносный комплекс залегает первым от поверхности, имеет безнапорный характер и прикрыт маломощными четвертичными отложениями. Пластовые воды, залегающие под серией других водоносных комплексов, как правило, слабо подвергаются загрязнению.

Пути поступления загрязнений в подземные воды могут быть площадными (региональными) или линейными и точечными. К точечным относятся загрязнения, возникающие в аварийных случаях, например при бурении скважин и др.

Интенсивность загрязнения подземных вод определяется соотношением техногенных и природных факторов. Доминирующими техногенными являются: большие объемы сбрасываемых производством жидких и твердых отходов, значительная инфильтрация сточных вод; утечки производственных растворов, потери сырья и готовой продукции; высокая загазованность атмосферы

газовыбросами промышленных предприятий и транспорта; большие испаряющие площади сточных вод в накопителях и коллекторах; наличие в сточных водах летучих соединений.

Основными природными факторами, усиливающими загрязнение подземных вод, являются: незначительное перекрытие водоносного комплекса слабопроницаемыми породами; совпадение областей питания, растворения и разгрузки подземных вод; высокие фильтрационные свойства пород и водоносного комплекса; большие годовые суммы атмосферных осадков, их значительная интенсивность.

Загрязнение подземных вод в значительной степени обуславливается условиями проникновения в них загрязнителей и их переносом, а также интенсивностью протекания физико-химических процессов, ограничивающих водную миграцию компонентов-загрязнителей. Первые процессы представлены массопереносом; вторые — адсорбцией и катионным обменом.

Главными факторами для миграции компонентов-загрязнителей в подземных водах являются: литология пород, их фильтрационные свойства, мощность слабопроницаемых пород зоны аэрации, а также наличие или отсутствие гидравлической связи между водоносными комплексами и другие условия, способствующие или ограничивающие миграцию компонентов-загрязнителей. В общем виде выделяются четыре типа зоны аэрации по условиям поступления компонентов-загрязнителей в подземную воду. В первый тип входят участки зоны аэрации, сложенные трещиноватыми, преимущественно карбонатными породами с сульфатными примесями (коэффициенты фильтрации  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  см/с). Для них характерно практическое отсутствие сорбционных процессов. Во второй тип включены участки зоны аэрации, сложенные терригенными породами (коэффициенты фильтрации  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  см/с). Но так как у терригенных пород большая по сравнению с карбонатными и сульфатными породами удельная поверхность, то они обладают сорбционной способностью. К третьему типу зоны аэрации относятся те участки зоны, которые сложены слабопроницаемыми песчано-глинистыми разностями с коэффициентами фильтрации менее  $10^{-2}$  см/с и повышенной сорбционной способностью. Четвертый тип зоны аэрации включает участки, сложенные преимущественно глинистыми разностями с очень малыми скоростями фильтрации и высокой сорбционной способностью.

Каждому типу зоны аэрации соответствуют условные категории защищенности подземных вод от загрязнения: первому — очень слабая защищенность, второму — слабая, третьему — умеренная и четвертому — повышенная защищенность.

Гидрогеохимическая аномалия загрязнений — это участок земной коры в пределах одного или нескольких (по вертикальному разрезу) водоносных комплексов, подземные воды которого содержат в тех или иных концентрациях компоненты-загрязнители. Любое малое содержание в подземных водах компонентов-загрязнителей является аномальным, так как отличается от фонового

состава подземных вод, сформированного в естественных условиях, свойственных данному региону.

В соответствии с определением загрязнения подземных вод гидрогеохимические аномалии загрязнения следует выделить в две категории: 1) аномалии с концентрациями компонентов-загрязнителей в пределах нормированных; 2) выше нормированных.

На участках возможного загрязнения следует ожидать приуроченности аномалий загрязнения преимущественно к отдельным водоносным комплексам; реже они могут быть распространены одновременно в нескольких водоносных комплексах. Последнее наблюдается в случае хорошей гидравлической связи между водоносными комплексами или подвижности вод, слабой адсорбции компонентов-загрязнителей и их интенсивного диффузионного распространения на большие расстояния. Иногда гидрогеохимические аномалии загрязнения достигают поверхности и отражаются на поверхностных водах. Чаще всего они развиты в двух типах подземных вод: 1) грунтовых, приуроченных к четвертичным отложениям континентального и морского генезиса, а также к коренным; 2) пластовых слабонапорных водоносных комплексов в зоне активного водообмена.

Размеры гидрогеохимических аномалий загрязнения в целом характеризуются значительными диапазонами (от десятков метров до десятков километров).

Размеры гидрогеохимических аномалий загрязнения определяются наряду с миграционной подвижностью компонентов-загрязнителей, обуславливаемой их геохимическими свойствами, а также природными условиями. В однородных природных условиях компоненты-загрязнители с различными свойствами мигрируют на разные расстояния, в разных природных условиях один и тот же компонент-загрязнитель мигрирует также на разные расстояния. Это обуславливает то, что практически любой отдельной гидрогеохимической аномалии свойственны свои размеры.

В зависимости от особенностей размещения источников загрязнения подземных вод формируются аномалии разной формы: точечная, линейная, эллипсоидальная, региональная и др. Точечные связаны с загрязнением при бурении скважин и др.; линейные — с автотранспортным загрязнением, трубопроводами для нефти и др.; региональные — с различными загрязнениями в районах городов, сельскохозяйственными загрязнениями и др.; эллипсоидальные формируются под влиянием ветров.

Формы гидрогеохимических аномалий загрязнения зависят также от соотношения процессов, развивающихся и протекающих в миграционных системах, и от региональных гидрогеохимических условий; в связи с этим формы усложняются и разнообразятся.

Формирование гидрогеохимической аномалии загрязнения протекает в системе «подземная вода — источник загрязнения» путем различных физико-химических процессов массообмена и процессов массопереноса.



Переход компонентов из источников загрязнения в подземную воду под влиянием физико-химических процессов контролируется растворимостью их соединений и удалением от источников загрязнения. Последнее определяется степенью подвижности подземных вод. Конвективный и конвективно-диффузионный массоперенос обеспечивают растворение компонентов по потоку подземных вод. Миграция компонентов может осуществляться молекулярно-диффузионными процессами в стороны, вкrest простирая потока, вглубь. Соотношение конвективного и конвективно-диффузионного массопереносов и молекулярной диффузии влияет на конфигурацию гидрогеохимических аномалий загрязнения. Характерна вытянутая форма в направлении движения подземных вод. При больших скоростях фильтрации подземных вод гидрогеохимическая аномалия носит характер водного потока.

Гидрогеохимические аномалии загрязнения классифицируются по степени: 1) открытости; 2) контрастности; 3) достоверности. Исходя из первого выделяют открытые и закрытые гидрогеохимические аномалии загрязнения. Открытые проявляются на земной поверхности в результате разгрузки подземных вод в реки, ручьи, озера и др. Разгрузка происходит в двух случаях: 1) когда очаги загрязнения залегают выше местных базисов эрозии и незначительно удалены от исследуемого участка. В этом случае разгружаются чаще всего грунтовые воды; 2) когда загрязнение подземных вод происходит на удаленных от рассматриваемой территории участках и воды залегают ниже местных базисов эрозии. В этом случае загрязненные подземные воды, как правило, напорные и открытые гидрогеохимические аномалии формируются при их разгрузке в поверхностные водотоки, водоемы и по тектоническим нарушениям. Исследования открытых гидрогеохимических аномалий загрязнения более просты и экономичны по сравнению с закрытыми, для которых требуется бурение скважин или проходка горных выработок.

Гидрогеохимические аномалии загрязнения делятся на контрастные и слабоконтрастные. Первые характеризуются: высокими количественными показателями компонентов-загрязнителей и значительным набором компонентов-загрязнителей, а также формированием в природных условиях, которые способствуют интенсивному проявлению загрязнений. Вторые характеризуются: незначительными количественными показателями компонентов-загрязнителей, которые иногда приближены к фоновым, и небольшим набором компонентов-загрязнителей. Они формируются в случае слабых источников загрязнения на значительном расстоянии от источников загрязнения или в природных условиях, способствующих удалению веществ-загрязнителей из подземных вод.

Гидрогеохимические аномалии загрязнения могут быть достоверными и недостоверными. Недостоверные аномалии являются результатом нескольких причин, но все они природного характера. Так, подземные воды взаимодействуют с регионально распространенными породами, обогащенными рассеянными элементами,

и при концентрировании их до определенных пределов становятся непригодными для использования человеком. Концентрированию элементов способствует длительность взаимодействия воды с породами в условиях слабой подвижности вод или значительных длин путей фильтрации и т. д. Повышенная концентрация микроэлементов и других веществ наблюдается в грунтовых водах в связи с разгрузкой в них минерализованных глубоких вод по тектоническим нарушениям, литологическим окнам и др. Накопле-

ние микроэлементов в подземных водах происходит в условиях аридного климата вследствие локальной разгрузки вод путем испарения на участках неглубокого залегания.

Для гидрогеохимических аномалий загрязнения характерна зональность по площади распространения водоносного комплекса. Она возникает вследствие регионального закономерного уменьшения содержания компонентов-загрязнителей в подземных водах по мере удаления от очагов загрязнения в результате адсорбции их породами, рассеяния и разбавления природными водами. Таким

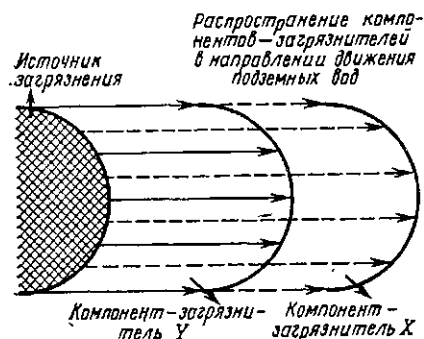


Рис. 50. Зональное строение гидрогеохимической аномалии загрязнения

образом, аномальные концентрации компонентов-загрязнителей в направлении к периферии участков, занятых гидрогеохимическими аномалиями загрязнения, постепенно снижаются; содержания компонентов-загрязнителей приближаются к фоновым (рис. 50). Снижение их происходит сложно, своеобразно для отдельных компонентов-загрязнителей, а также для одного вида загрязнений в различных природных обстановках. Так, на степень снижения концентрации загрязненной воды влияет минералогический состав почв и в целом обогащенность почв глинистыми минералами. Глинистые почвы с минеральными группами монтмориллонита обладают большой емкостью поглощения, и поэтому обеспечивают интенсивное протекание сорбционных процессов; глинистые почвы с минералами группы иллита имеют меньшую емкость и в меньшей степени способствуют сорбционным процессам; глинистые почвы с преимущественным каолиновым минералогическим составом характеризуются незначительной емкостью поглощения и не способствуют сорбционным процессам.

В снижении в водах концентрации органических загрязнителей существенную роль играют свойства геохимической среды, выраженные через окислительно-восстановительную обстановку. Окислительно-восстановительные условия влияют в большинстве случаев на направление интенсивности процессов, изменяющих концентрацию органических загрязнителей. Выяснено, что наиболее

интенсивно и быстро подвергаются окислению загрязненные органическими веществами воды в хорошо аэрируемом слое почвы; особенно это относится к органическим загрязнениям, фильтрующимся через почву, которая богата бактериальной флорой. Например, в слое такой почвы мощностью 30 см происходит снижение концентрации органических соединений фосфора на 95% (Пиннекер, 1979).

Зональность гидрогеохимических аномалий значительно усложняется при региональном распространении источников загрязнения (опыляемые лесные массивы, удобряемые сельскохозяйст-

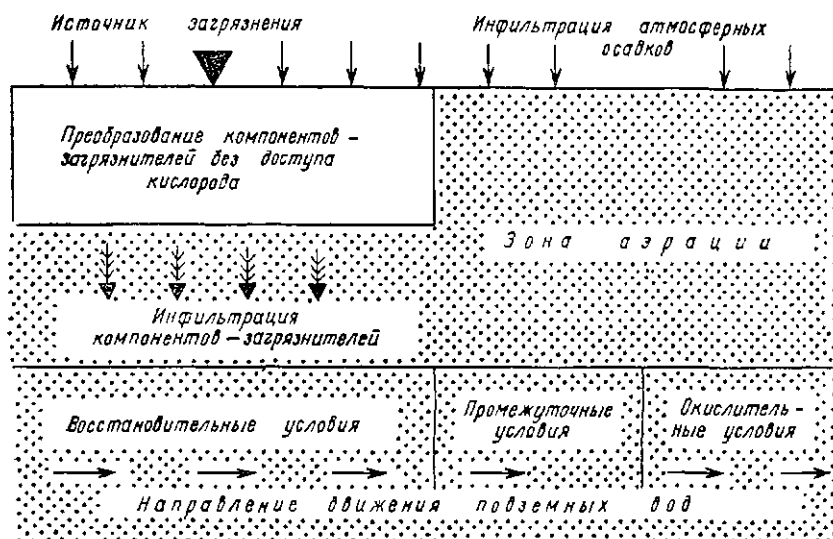


Рис. 51. Изменение окислительно-восстановительных условий под влиянием загрязнения

венные угодья и др.). В этом случае непосредственно в районах распространения источников загрязнения их концентрация возрастает в подземных водах в направлении движения. И только за пределами районов распространения источников загрязнения она начинает по потоку подземных вод уменьшаться.

В результате окисления органических веществ в зоне аэрации формируются восстановительные среды, и в этих условиях развивается микрizonaльность, заключающаяся в чередовании восстановительных и окислительных сред (рис. 51). Усилению окисления органических веществ в зоне аэрации способствует разбавление загрязненных вод атмосферными осадками. Пример строения зоны самоочищения воды приведен на рис. 51. Загрязняются подземные воды грунтового водоносного комплекса, сложенного пессами. Источник загрязнения — городская свалка; загрязнители представлены органическими веществами. На участке водоносно-

го комплекса, находящегося под свалкой, формируется зона с восстановительными условиями. Ее формирование связано с разложением органических веществ микроорганизмами, которые связывают свободный кислород, а также кислород минеральных соединений ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.).

Характерными компонентами зоны восстановления являются углекислый газ, сероводород, сера, двухвалентное железо,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . В этой зоне происходит значительное, но не окончательное очищение подземных вод от органического загрязнения. Зона восстановления вытянута от свалки в направлении фильтрационного потока. Далее по направлению движения подземных вод восстановительные условия сменяются окислительными. Смена постепенная, через переходную зону. В переходной зоне появляется кислород, который отсутствует в зоне окисления; присутствуют в значительных количествах бактерии, в воде содержится двух-, трехвалентное железо.

В зоне окисления органические формы загрязнения практически исчезают и присутствуют только минеральные загрязнения:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Гидрогеохимические аномалии загрязнения в вертикальном разрезе чаще всего носят инверсионный характер, выражающийся в аномальном составе подземных вод в верхней части разреза и в фоновом — в нижней. Гидрогеохимические аномалии могут достигать значительной глубины (нескольких десятков метров).

Гидрогеохимические аномалии загрязнения при значительном их разнообразии имеют несколько общих особенностей в характере при рассмотрении в плане. Их можно подразделить на два вида. Первый вид аномалий загрязнения характеризуется четко выраженным конкретным аномальным составом подземных вод, обусловленным одним или комплексом компонентов-загрязнителей. Суммарная минерализация загрязненных вод может быть повышена, но находится в узком диапазоне. Такие аномалии формируются при наличии ограниченного числа источников загрязнения.

Для второго вида аномалий загрязнения характерна пестрота компонентного состава и суммарной минерализации подземных вод, которая колеблется в пределах от первых сотен миллиграммов на 1 л до 3 г/л. Пестрота компонентного состава выражается в частой смене подземных вод различных гидрогеохимических типов, классов и групп. Гидрогеохимические аномалии второго вида типичны для крупных городов с разнообразием источников загрязнения.

### **Охрана качества подземных вод в условиях эксплуатации для водоснабжения**

В условиях эксплуатации подземных вод в целях хозяйственно-питьевого водоснабжения происходят изменения в их химическом составе, вызывающие ухудшение качества. Это происходит

в результате распространения по техногенным причинам подземных вод: 1) с неблагоприятными физическими свойствами; 2) с повышенной относительно ПДК суммарной минерализацией; 3) с измененными окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями; 4) с повышенными концентрациями компонентов-загрязнителей; 5) с повышенными относительно ПДК концентрациями макро- и микрокомпонентов.

В условиях интенсивной эксплуатации подземных вод зоны потенциального ухудшения качества вод чаще всего связаны: 1) с существованием значительных гидрогеохимических градиентов по вертикальному разрезу, особенно проявляющихся в случаях естественной гидравлической связи между водоносными комплексами вертикального разреза; 2) с наличием больших гидрогеохимических градиентов по горизонтали, т. е. в пределах отдельно взятых водоносных комплексов, при существовании пространственных изменений в химическом составе подземных вод; 3) с причленением подземных вод к поверхностным водоемам с водами худшего качества; 4) с присутствием в породах и отложениях относительно легкорастворимых минералов (гипсов и др.) и с обогащенностью пород и отложений водно-растворимым комплексом (хлором, натрием четвертичных песчано-глинистых отложений морского генезиса и др.); 5) с существованием восстановительных условий, которые при антропогенном воздействии нарушаются и сменяются окислительными условиями. Это приводит к изменению массообмена по ряду компонентов, в частности к интенсивному переходу в подземные воды из пород и отложений железа, алюминия и прочих элементов и к накоплению сульфатов.

Часто формируется гидрогеохимическая обстановка, характеризующаяся новыми физико-химическими процессами и водами нового качества. В ряде случаев подземные воды нового качества оказываются непригодными для водоснабжения исходя из макро- и микрокомпонентного состава, жесткости и агрессивности.

Главные задачи, возникающие при исследовании преобразования химического состава подземных вод на водозаборных участках, направлены на влияние источников и путей приобретения водами этих свойств. Они отражены в общем виде в генетической классификации гидрогеохимических аномалий участков водоотбора (табл. 43). Причиной изменения состава эксплуатируемых подземных вод часто являются приток в данный водоносный комплекс вод другого состава, снижение уровня подземных вод и увеличение мощности зоны аэрации. Они приводят к разнообразным изменениям в составе эксплуатируемых подземных вод (табл. 44). Таким образом, возникновение гидрогеохимических аномалий на эксплуатационных участках связано с деятельностью человека. Формирование же конкретных свойств каждой гидрогеохимической аномалии в значительной степени определяется геолого-гидрогеологическими и геохимическими условиями эксплуатируемого водоносного комплекса на эксплуатационном участке и за его пределами.

Как показано в табл. 43, в процессе эксплуатации подземных вод того или иного водоносного комплекса или горизонта возможно подтягивание к эксплуатационному участку посторонних вод плохого качества или же изменение окислительно-восстановительных и других естественных геохимических условий, отрицательно сказывающихся на составе эксплуатируемых вод, а также поступление в эксплуатируемые воды разного рода загрязнений. Поэтому

Таблица 43

Генетическая классификация гидрогеологических аномалий участков водоотбора

Тип аномалий	Класс аномалий	Вид аномалий	Подвид аномалий
Аномалии антропогенного формирования	нарушения гидродинамического режима	подток подземных вод данного водоносного комплекса; переток подземных вод из посторонних водоносных комплексов; подток морских вод; подток из водохранилищ	вышележащих нижележащих
	нарушения геохимического режима	нарушение геохимического режима в водоносном комплексе вследствие изменения уровня подземных вод	изменение окислительно-восстановительных условий изменение щелочно-кислотных условий
		нарушение геохимического режима одновременно в зоне аэрации и в водоносном комплексе	изменение окислительно-восстановительных условий изменение щелочно-кислотных условий
	загрязнения подземных вод	с атмосферными осадками; с поверхностными водами; от источников загрязнения	
	смешанные		

му геолого-гидрогеологические и геохимические условия водоносных комплексов следует рассматривать применительно к формированию: 1) гидрогеохимических аномалий, возникших в результате подтока и перетока естественных подземных вод; 2) гидрогеохимических аномалий, возникших вследствие загрязнения эксплуатируемых подземных вод.

Из таблицы следует, что посторонние воды могут быть представлены: 1) подземными водами эксплуатируемого водоносного комплекса, но распространенными за пределами эксплуатационного участка, а поэтому часто имеющими иной, нежели в пределах этого участка, состав; 2) подземными водами посторонних водо-

Примеры изменения химического состава эксплуатируемых подземных вод

Причины изменения состава эксплуатируемых подземных вод			Характер изменения состава эксплуатируемых вод
Приток вод другого состава	поверхностных	морских  речных, озерных, из водохранилищ	увеличение минерализации, содержания хлора, натрия снижение минерализации, повышение концентрации органических веществ, изменение компонентного состава
	подземных	из данного водоносного комплекса;  из подстилающих комплексов;  из перекрывающих комплексов	увеличение минерализации, содержания сульфат-иона, хлора, натрия увеличение минерализации, содержания сульфат-иона, натрия снижение или неизменность минерализации, изменение компонентного состава
Снижение уровня подземных вод и увеличение мощности зоны аэрации	нарушение окислительно-восстановительных условий		увеличение минерализации, содержания железа, марганца, сульфат-иона

носных комплексов, гидродинамически связанных с эксплуатируемыми водоносными комплексами; 3) поверхностными водами; 4) водами смешанного типа.

В этом случае главными геолого-гидрогеологическими условиями, определяющими основные особенности формирования гидрогеохимических аномалий, являются три рода факторов: 1) фильтрационные свойства пород посторонних и данного водоносного комплекса; 2) химический состав подземных вод посторонних и данного водоносного комплекса; 3) физико-химические процессы в системах «подземная вода—вмещающая (окружающая) среда» посторонних и данного водоносного комплекса.

Основными физико-химическими процессами формирования подземных вод с повышенной минерализацией, поступающих в пределы эксплуатационного участка при водоотборе, являются: 1) окисление в комплексе с сернокислотным выщелачиванием; 2) растворение; 3) вынос ионно-солевого комплекса в воды из пород. Первое развивается в случае, когда породы обогащены полисульфидными минералами, а в самих породах имеются карбонатные примеси. В этом случае образующаяся при окислении полисульфидных минералов серная кислота выщелачивает карбонатные разности пород; формируются воды повышенной минерализации с сульфатной агрессивностью и жесткостью.

Процесс растворения является преобладающим в системе «подземная вода—карбонатно-сульфатная порода» и действует одновременно с углекислотным выщелачиванием. Углекислотное выщелачивание карбонатных пород преобладает на водораздельных участках или в пределах положительных структур, т. е. в областях преимущественной инфильтрации. В направлении движения вод к дренам или погруженным структурам в системе начинает преобладать процесс растворения сульфатных пород. В водах гидрокарбонат-ион заменяется сульфат-ионом, и они приобретают значительную минерализацию. Эти воды обладают сульфатной агрессивностью и жесткостью.

Наиболее существенные ухудшения качества подземных вод на эксплуатационных участках наблюдаются при наличии значительных гидрогеохимических градиентов по простирацию водоносного комплекса, т. е. в случае довольно резкого различия в химическом составе вод посторонних и вод эксплуатируемых.

**Изменение гидрогеологических и инженерно-геологических условий под воздействием физико-химических процессов в системе «подземная вода—порода» в обстановке техногенеза**

Изменение инженерно-геологических свойств пород в ряде случаев определяется физико-химическими процессами воздействия на них подземных вод. Разные процессы вызывают различный характер изменений. Выделяются процессы: 1) растворения и выщелачивания, способствующие уменьшению прочностных свойств пород; 2) сорбции, образования и выпадения из подземных вод слаборастворимых соединений, способствующие увеличению прочностных свойств пород; 3) ионного обмена, слабо влияющие на прочностные свойства пород.

Растворению как процессу обратимому, протекающему без участия газовой фазы, подвержены мономинеральные сульфатные и галогенные породы. При их растворении часто формируются сульфатный и галогенный карст. Растворение галогенных пород вследствие высокой растворимости не лимитируется гидрогеологическими условиями. Оно в равной мере возможно в пределах грунтового и напорного водоносных комплексов, занимающих различное геолого-структурное положение. Локальность же растворения галогенных отложений определяет относительную изолированность площадей с возможным развитием галогенного карста.

Гидрогеохимическими признаками сульфатного карста являются сульфатно-гидрокарбонатный и сульфатный состав подземных вод при суммарной минерализации 1—2 г/л, сульфатный натриевый и сульфатно-хлоридный натриевый состав подземных вод при суммарной минерализации от 2 до 5 г/л и более.

Выщелачиванию подземными водами как процессу необратимому, протекающему с участием газовой фазы, подвержены карбонатные и разновозрастные разного генезиса терригенные отложения. Выщелачивание углекислотное, окисление серноокислотное.



При углекислотном выщелачивании карбонатных пород осуществляется перевод катионов кальция и магния и частично анионов (гидрокарбонат-иона) в подземную воду, терригенных — обмен иона водорода подземной воды на катионы (кальций или натрий) алюмосиликатных минералов.

Углекислотное выщелачивание карбонатных отложений в результате слабой растворимости образующих их минералов успешно протекает в условиях значительного атмосферного питания подземных вод, т. е. в условиях грунтового водоносного комплекса, а также слабонапорных водоносных комплексов зоны интенсивного водообмена. В этих гидродинамических условиях система «подземная вода—карбонатная порода» физико-химически неравновесна. Особенно интенсивное выщелачивание следует ожидать в областях инфильтрации в водоносные комплексы атмосферных осадков. Такие подземные воды наименее минерализованы и наиболее неравновесны по отношению к карбонатным породам. Углекислотное выщелачивание карбонатных пород протекает в условиях, когда суммарная минерализация подземных вод ниже 0,5—0,8 г/л. При достижении водами этой минерализации наступает состояние их насыщения карбонатом кальция и магния; углекислотный процесс прекращается, а избыток карбоната кальция и магния выпадает из воды в твердом виде. Подземные воды гидрокарбонатного состава с суммарной минерализацией более 0,5—0,8 г/л распространены в областях разгрузки и близких к ним областях транзита.

Выщелачивание карбонатных пород в зоне интенсивного водообмена нередко протекает по типу сернокислотного. Как было показано ранее, сернокислотное выщелачивание карбонатных пород является результатом окисления сульфидных минералов терригенных отложений, в ходе которого в воде образуется серная кислота. Одновременное проявление процессов окисления и сернокислотного выщелачивания часто отмечается на участках, где породы представлены терригенно-карбонатными разностями. В результате сернокислотного выщелачивания карбонатных пород главным соединением подземной воды становится сульфат кальция, растворимость которого около 2 г/л, поэтому сернокислотное выщелачивание возможно при более высокой минерализации подземных вод.

Изменения инженерно-геологических свойств пород, происходящие под влиянием физико-химических процессов, сопровождаются изменениями фильтрационных свойств пород. Последние по характеру проявления обратны характеру изменений инженерно-геологических свойств пород. Так, под влиянием процессов растворения и выщелачивания, способствующих уменьшению прочностных свойств пород, увеличиваются фильтрационные свойства пород. Процессы адсорбции и кристаллизации вызывают уменьшение фильтрационных свойств пород. Процессы ионного обмена слабо отражаются на фильтрационных свойствах пород. Как и изменения инженерно-геологических свойств пород, так и измене-

ния фильтрационных свойств конкретного характера приурочены к определенным в геолого-гидрогеологическом отношении обстановкам. Увеличение фильтрационных свойств пород развито преимущественно в областях инфильтрационного атмосферного питания, в пределах водоразделов. Оно характерно для подземных вод гидрокарбонатного типа с минерализацией до 0,5—0,8 г/л, когда породы представлены терригенными и карбонатными разностями. Если подземная вода взаимодействует с сульфатными породами, увеличение их фильтрационных свойств происходит на двух этапах. Первый соответствует формированию подземных вод гидрокарбонатного типа состава  $\text{HCO}_3$  и  $\text{HCO}_3\text{SO}_4$  с минерализацией до 0,5—0,8 г/л; второй — формированию сульфатного типа состава  $\text{SO}_4$ , Ca с минерализацией 1,5—2,0 г/л. Воды состава  $\text{HCO}_3$  и  $\text{HCO}_3\text{SO}_4$  распространены в пределах водоразделов; состава  $\text{SO}_4\text{Ca}$  (преимущественно в долинах рек). Уменьшение фильтрационных свойств пород характерно для подземных вод: 1) сульфатного и хлоридного типов состава  $\text{SO}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{ClHCO}_3$  с минерализацией 0,5—1,0 г/л. Эти воды связаны с кристаллизацией  $\text{CaMgCO}_3$ ; распространены в периферийных частях склонов водоразделов. Породы представлены терригенными, карбонатными и сульфатными разностями; 2) сульфатного типа состава  $\text{SO}_4\text{Ca}$  с минерализацией более 2,0 г/л; они связаны с кристаллизацией  $\text{CaSO}_4$ . Эти воды распространены в долинах рек.

Техногенные нарушения гидрогеохимического режима во многих случаях усиливают изменения прочностных и фильтрационных свойств пород под влиянием физико-химических процессов.

При нарушении гидродинамического режима либо изменяется характер питания, либо происходит интенсификация инфильтрационного питания через зону аэрации, либо меняется направление движения подземных вод и как следствие их подтягивание из частей того же водоносного комплекса. В первом случае осуществляется подток поверхностных или подземных вод из глубоких водоносных комплексов. Вследствие вновь задействованных физико-химических процессов (смешения, массообмена, кристаллизации) при подтоке глубоких вод формируются воды нового качества — с аномально увеличенной минерализацией, аномальным содержанием хлора и сульфат-иона, жестких, с сульфатной агрессивностью, т. е. воды, характеризующиеся одновременно непригодностью для хозяйственно-питьевых нужд и неблагоприятным влиянием на инженерно-хозяйственную деятельность человека, а также изменяющие инженерно-геологические процессы и явления. Так, в ходе формирования этих вод при минерализации 0,6—0,8 г/л возрастают прочностные и уменьшаются фильтрационные свойства пород вследствие кристаллизации и выпадения из вод  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMgCO}_3$ ; на участках распространения вод с минерализацией около 2 г/л возрастание прочностных и уменьшение фильтрационных свойств пород связаны с кристаллизацией  $\text{CaSO}_4$ . В то же время воды хлоридного натриевого состава с минерализацией более 1 г/л способствуют развитию в карбонатных поро-

дах карстовых явлений в результате их выщелачивания растворами с повышенной ионной силой. Другой пример: интенсификация инфильтрационного питания способствует формированию вод с карбонатной агрессивностью, что отражается на инженерно-геологических и гидрогеологических явлениях.

Нарушение геохимического режима подземных вод, подверженных техногенному воздействию, сопровождаемое изменением окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, определяет возникновение новых процессов (кристаллизации, выщелачивания и др.). Последние вызывают изменения качества вод посредством увеличения суммарной минерализации, возрастания жесткости, агрессивности и т. д.

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ЦЕЛЯХ ПРОГНОЗА КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Статистические методы, широко применяемые в гидрогеологии успешно могут быть использованы для рассмотрения вопросов формирования химического состава подземных вод и оценки их качества. На их основе решаются задачи генетической связи компонентов подземных вод с природными факторами, взаимосвязей между различными компонентами вод, а также компонентами и минерализацией и др. Решение генетических гидрогеохимических задач осуществляется, как правило, с помощью сложного статистического аппарата, представленного факторным анализом и др. Но можно пользоваться и относительно несложными статистическими методами: регрессионным, корреляционным, методом трендов. Каждый из них может рассматриваться как самостоятельный, позволяющий решать отдельные генетические гидрогеохимические задачи, однако эффективно их использовать в комплексе. Это увеличивает число задач, глубину и достоверность их решения.

Как правило, решение генетических гидрогеохимических задач статистическими методами проводится одновременно с их решением традиционным путем на геолого-гидрогеологической основе. Статистическое решение используется для: 1) подтверждения выводов, получаемых геолого-гидрогеологическим анализом; 2) получения дополнительной информации по изучаемым вопросам; 3) самостоятельной предварительной оценки процессов формирования химического состава подземных вод.

Статистическими методами генетические гидрогеохимические задачи решаются для отдельных водоносных комплексов (или горизонтов), слагающих вертикальный разрез.

К задачам, решаемым вышеуказанными статистическими методами, относятся: 1) выявление геохимических совокупностей подземных вод; 2) установление количественных гидрогеохимических характеристик для подземных вод различных геохимических совокупностей; 3) установление источников компонентного состава подземных вод; 4) выявление процессов перехода компонентов в воду и миграции в водах; 5) характеристика подземных вод различных геохимических совокупностей по формированию жестких и агрессивных свойств; 6) установление пространственного положения подземных вод с различным формированием химического состава и свойств жесткости и агрессивности; 7) прогнозирование минерализации, компонентного состава свойств жестко-

сти и агрессивности подземных вод. Весь набор перечисленных задач решается путем одновременного применения всех трех вышеуказанных статистических методов; каждый из методов в отдельности позволяет решать ограниченное число задач.

Интерпретационный анализ комплексной статистической обработки начинается с получения по всему массиву информации данных, уточняющих и детализирующих общую характеристику химического состава подземных вод, т. е. с анализа выборочных средних и дисперсии. Расчет выборочных средних и дисперсии проводится по формулам  $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i/n$  и  $S = \sum_{i=1}^n$ , где  $x_1, \dots, x_n$  —  $n$  известных значений содержания компонента  $x$ .

При регрессионном анализе массива информации используется линейная, квадратичная и другие регрессии. При этом регрессией  $k$ -го порядка компонента  $x$  на компонент  $y$  является полином  $k$ -го порядка  $\varphi(y) = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + \dots + a_k y^k$ , характеризующийся минимальной среднеквадратической погрешностью приближения

$R(\varphi) = \sum_{i=1}^n [\varphi(y_i) - x_i]^2$ , ( $x_1 \dots x, y_1, \dots, y_n$ ) — известные значения компонентов  $x$  и  $y$ ;  $a_0, a_1, \dots, a_n$  определяются из системы линейных уравнений

$$a_0 \sum_{i=1}^n y_i^0 + a_1 \sum_{i=1}^n y_i^{1+\gamma} + \dots + a_k \sum_{i=1}^n y_i^{k+\gamma} = \sum_{i=1}^n x_i y_i^{\gamma};$$

$$\gamma = 0, 1, \dots, k,$$

которая может быть решена методом Гаусса.

Для построения регрессионных кривых используется ЭВМ с соответствующей программой. В качестве исходных данных в программе задаются значения суммарной минерализации и содержания компонентов в подземных водах и степень полинома. По результатам работы программы рассчитываются значения полинома  $\varphi(y)$  в точках  $H_{xm}$ ,  $m=0, 1, \dots, N$ , которые выдаются на печать. Шаг  $H$  задается в качестве начальных данных;  $N$  — число шагов, выбираемое из условия  $NN \leq y_{\max}$ .

С помощью регрессионного анализа проводится: разграничение подземных вод на геохимические совокупности, характеристика последних по минерализации с выделением пресных и минерализованных вод; оценка по жесткости и агрессивности; установление взаимосвязей между компонентами, жесткостью, агрессивностью и минерализацией; прогноз тенденций формирования подземных вод с различными минерализацией и геохимическими свойствами, ухудшающими их качество.

Разграничение подземных вод на геохимические совокупности, их характеристика, установление взаимосвязей проводятся с помощью следующих операций. По горизонтальной шкале регрессионного графика устанавливаются интервалы суммарной минерализации. Каждый из интервалов характеризуется геохимическими

типами, классами и группами. Типы выделяются на основании преобладающего аниона (катиона): гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный, кальциевый, магниевый, натриевый. Классы выделяются в пределах типов по соотношению между анионами (катионами): в пределах гидрокарбонатного типа  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$  и  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$  и др.

Группы выделяются в пределах классов исходя из содержания в водах компонентов в количествах, превышающих 10 экв. % ( $\Sigma_{\text{A+K}} = 100$  экв. %) (например, группы  $\text{HCO}_3\text{Na}$  и  $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Na}$  в пределах класса  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$  и др.) (табл. 45). Особо фиксиру-

Таблица 45

Характеристика химического состава подземных вод по данным регрессионного анализа

$\Sigma_{\text{M}}$ , г/л	Компонентный состав			Характеристика породы
	тип	класс	группа	
<1	$\text{HCO}_3$	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4\text{Cl}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Ca}$	песчано-глинистая континентального генезиса
<1	$\text{HCO}_3$	$\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$	$\text{HCO}_3\text{ClNa}$	песчано-глинистая морского генезиса
<1	$\text{HCO}_3$	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$	$\text{HCO}_3\text{Ca}(\text{Mg})$	карбонатная терригенная
<1	$\text{HCO}_3$	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$	$\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Na}$	с сульфидной минерализацией
>1 (до 3)	$\text{SO}_4$	$\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$	$\text{SO}_4\text{Ca}$	сульфатная
>3	Cl	$\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$	$\text{ClNa}$	галогенная (галитовая)

ются геохимические свойства пресных и минерализованных вод. По жесткости и агрессивности подземные воды оцениваются исходя из норм, установленных государственным стандартом для водоснабжения. Так, суммарное содержание кальция и магния в 6 мг-экв/л, соответствующее жестким водам, откладывается по вертикальной шкале регрессионного графика. От него проводится горизонтальная линия, выше которой располагаются жесткие воды. С помощью регрессионного графика жесткие воды характеризуются по суммарной минерализации и определяется их принадлежность к геохимическим типам, классам и группам. Таким же путем оцениваются суммарная минерализация и геохимические свойства подземных вод, обладающих разными видами агрессивности.

Гидрогеохимические построения регрессионного характера являются прогнозируемыми. На их основании путем рассмотрения положения минерализованных, жестких и агрессивных подземных вод по отношению к водам хорошего качества проводится оценка тенденций формирования вод плохого качества.

При корреляционном анализе коэффициенты корреляции  $R(x, y)$  между компонентами  $x$  и  $y$  определяются по формуле

$$R(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right\}^{1/2}};$$

где  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ ,  $n$  — пары известных значений компонентов  $x$  и  $y$  по изучаемому участку водоносного комплекса,  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  — средние содержания.

Для выяснения вопроса о некоррелированности компонентов  $x$  и  $y$  применяется критерий некоррелированности ( $r_{кр}$ ). Если  $R(x, y) < r_{кр}$ , то  $r_{кр}$  определяется числом  $n$  имеющихся значений компонентов  $x$  и  $y$ , а также выбранной вероятностью ошибки I рода (вероятностью отвергнув гипотезу о некоррелированности при условии, что она верна).

Критические значения находятся по формуле

$$r_{кр} = \sqrt{\frac{t_{n-2}^2}{t_{n-2}^2 + (n-2)}},$$

где  $t_{n-2}$  — критическое значение критерия Стьюдента с  $n-2$  степенями свободы и вероятностью 0,1 ошибки I рода (табл. 46).

На основе корреляционного анализа решаются задачи о характере источников вещественного состава подземных вод и о физико-химических процессах в системе «подземная вода — порода».

Интерпретация данных корреляционного анализа начинается с деления компонентов на коррелированные и некоррелированные совокупности. Последние рассматриваются как не участвующие в формировании химического состава подземных вод. Совокупности коррелированных компонентов указывают на конкретные физико-химические процессы, характер которых устанавливается с помощью описания реакций в системе «подземная вода — порода» (табл. 47). Высокая коррелированность между компонентами, а также компонентов с суммарной минерализацией используется: для установления или подтверждения установленных процессов; для деления процессов на группы по интенсивности проявления. К более интенсивным относятся процессы, для которых наряду с коррелированностью по компонентам получены также высокие корреляционные связи компонентов с минерализацией.

Таблица 46  
Критические значения  $r_{кр}$   
критерия  
некоррелированности  
(вероятность ошибки I рода  
 $\alpha = 0,1$ )

$n$	$r_{кр}$
52	0,223
57	0,221
84	0,183
133	0,143
200	0,116
208	0,114
220	0,111
238	0,106
241	0,106

**Пример характеристики статистических параметров по данным  
корреляционного анализа для оценки физико-химических процессов  
в системе «подземная вода—порода»**

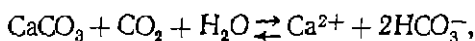
Процесс	Характеристика породы		Совокупность коррелиро- ванных параметров
1	2		3
Углекислотное выще- лачивание	песчано-гли- нистая	кварцевая	$\Sigma_m$ и $\text{CO}_3$ ; $\Sigma_m$ и $\text{SiO}_2$ , $\text{CO}_3$ , $\text{SiO}_2$ и $\text{Ca}(\text{Mg})$
		кварцево-кальций полевошпатовая	$\Sigma_m$ и $\text{HCO}_3$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Ca}$ ; $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}$
		кварцево-натрий по- левошпатовая	$\Sigma_m$ и $\text{HCO}_3$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Na}$ ; $\text{HCO}_3$ и $\text{Na}$
	известняк		$\Sigma_m$ и $\text{HCO}_3$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Ca}$ ; $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}$
	доломит		$\Sigma_m$ и $\text{HCO}_3$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Mg}(\text{Ca})$ ; $\text{HCO}_3$ и $\text{Mg}(\text{Ca})$
Окисление и сернокис- лотное выщелачивание	терригенно-карбонатная, обога- щенная сульфидами		$\Sigma_m$ и $\text{SO}_4$ , $\text{SO}_4$ и $\text{Ca}$
Растворение	гипс (ангидрит)		$\Sigma_m$ и $\text{SO}_4$ , $\text{SO}_4$ и $\text{Ca}$
	галит		$\Sigma_m$ и $\text{Cl}$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Na}$ , $\text{Cl}$ и $\text{Na}$
	сильвин		$\Sigma_m$ и $\text{Cl}$ ; $\Sigma_m$ и $\text{K}(\text{Na})$ , $\text{Cl}$ и $\text{K}(\text{Na})$
	карналлит		$\Sigma_m$ и $\text{Cl}$ ; $\Sigma_m$ и $\text{Mg}$ , $\text{Cl}$ и $\text{Mg}$
Катионный обмен	терригенно-карбонатная морско- го генезиса		$\Sigma_m$ и $\text{Na}$ ; $\text{HCO}_3$ , $\text{Na}$ при $R(\text{Ca}, \text{Na}) < 0$ и $R(\text{Mg}, \text{Na}) < 0$
	терригенно-карбонатно-сульфат- ная морского генезиса		$\Sigma_m$ и $\text{Na}$ ; $\text{SO}_4$ и $\text{Na}$ ; $\text{HCO}_3$ и $\text{Na}$ при $R(\text{Ca}, \text{Na}) < 0$ и $R(\text{Mg}, \text{Na}) < 0$
Переход ионно-солево- го комплекса	терригенная и карбонатная мор- ского генезиса		$\Sigma_m$ и $\text{Cl}$ , $\Sigma_m$ и $\text{Na}$ , $\text{Cl}$ и $\text{Na}$



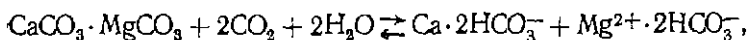
1	2	3
Растворение водами с повышенной ионной силой	карбонатная	$\Sigma_{\text{M}}$ и Cl $\Sigma_{\text{M}}$ и Ca Cl и Ca
Метасоматическое замещение	терригенная	$\Sigma_{\text{M}}$ и Ca Cl и Ca

Наиболее распространено использование корреляционного анализа для характеристики физико-химических процессов массообмена, протекающих в системе «подземная вода—порода». Эти процессы различны для разных гидрогеологических обстановок. В обстановке интенсивного водообмена с позиций корреляционного анализа характеризуются процессы углекислотного выщелачивания, окисления и сернокислотного выщелачивания; в обстановке затрудненного водообмена — растворение водами с повышенной ионной силой и метасоматическое замещение; в той и другой гидрогеологических обстановках — растворение, катионный обмен, переход в воду ионно-солевого комплекса пород. Каждому из названных процессов свойственна своя совокупность параметров, которая определяется помимо своеобразия процессов литолого-минералогическими особенностями водовмещающих пород. В случае однообразия совокупностей коррелированных параметров, принадлежащих одновременно двум (и больше) процессам, эти совокупности различаются степенью корреляционных связей.

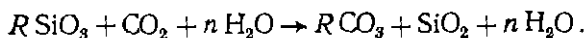
Углекислотному выщелачиванию подвергаются терригенные и карбонатные породы:



известняк

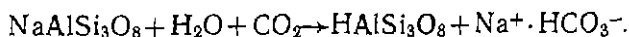


доломит



терригенная порода

С терригенными породами подземная вода взаимодействует также гидролитически. Гидролитическое углекислотное выщелачивание полевошпатовых терригенных пород происходит по следующей схеме:



Окисление протекает в системе «подземная вода—сульфидные минералы» ( $\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ ), которыми в той или иной степени обогащены терригенные породы. При окислении полисульфидов (например, пирита  $\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} +$



...,  $f_n$  содержания компонентов или  $\Sigma_m$ . Коэффициенты  $A_{i,j} = A_{i,j}(f_1, \dots, f_n)$  при  $0 \leq i+j \leq k$ ;  $0 \leq j \leq k$  определяются из системы линейных уравнений:

$$\sum_{\substack{i+j \leq k \\ 0 \leq j \leq k}} \sum_{j=0}^k A_{i,j} \left( \sum_{p=1}^n x_p^{i+j} y_p^{i+j} \right) = \sum_{p=1}^n f_p x_p^i y_p^j, \quad \begin{matrix} 0 \leq i+j \leq k \\ 0 \leq m \leq k \end{matrix}$$

где  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  — координаты скважин, в которых содержание компонента равно  $f_1, \dots, f_n$ .

Поскольку при увеличении степени  $k$  компонента среднеквадратическая погрешность приближения

$$R(\varphi) = \sum_{i=1}^k [\varphi(x_i, y_i) - f_i]^2$$

уменьшается, то нижняя степень  $k$  полинома определяется по допустимой среднеквадратической погрешности *error*, которая задается в качестве исходных данных. При этом необходимо, чтобы  $R(\varphi) \leq \text{error}$ . Так как чрезмерное увеличение степени  $k$  приводит к значительному увеличению колебаний функции  $\varphi(x, y)$  (не имеющих, как правило, физического смысла), то целесообразно выбирать  $k$  из условия  $3 \leq k \leq 5$ . При этом неравенство  $R(\varphi) \leq \text{error}$  может не выполняться.

Для построения карт трендов составляется программа работы на ЭВМ по следующим данным: карте фактического материала со скважинами в таблице с координатами скважин; таблице с данными по величинам минерализации (г/л) и компонентов (мг-экв/л). Для составления таблицы с координатами скважин исследуемая территория в пределах карты физического материала ограничивается прямоугольником, как показано на рис. 52.

Если длина отрезка  $AB$  меньше либо равна длине отрезка  $BC$  (рис. 52, А), то направление I координаты  $x$  выбирается по линии  $AB$ , а направление II координаты  $y$  — по линии  $AD$  (ноль находится в точке А). Если длина отрезка  $AB$  больше, чем  $BC$  (рис. 52, Б), то направление I координаты выбирается по линии

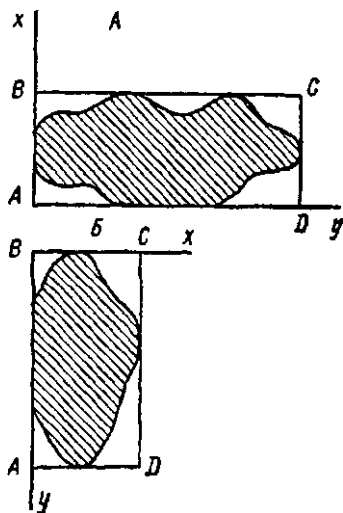


Рис. 52. К построению карт трендов

ВС, а направление II координаты — по линии ВА (ноль помещается в точку В). Затем измеряются координаты скважин. Данные по координатам скважин располагаются в том же порядке, что и в таблице данных по химическому составу подземных вод.

Для работы программы необходимы также значения: переменной  $N$  — общее число анализов (или число опробованных скважин);  $l$  — число компонентов химического состава подземных вод, для которых составляются карты;  $KO$  — наибольшая допустимая степень полинома (обычно  $KO=5$ );  $error$  — наибольшая допустимая среднеквадратическая погрешность приближения.

В результате работы программы ЭВМ получается ряд карт, на которых имеются участки, обозначенные повторениями одной и той же буквы или цифры. Границы между такими участками представляют собой искомые изолинии тренда (между 0 и 1 — «первая» изолиния; между 1 и 2 — «вторая»; 9 и А — «десятая»; между А и В — «одиннадцатая» и т. д.

Тренд-анализ позволяет решать следующие гидрогеохимические задачи: 1) о площадной характеристике минерализации, компонентного состава, жесткости, агрессивности подземных вод; 2) о закономерностях в изменении минерализации, компонентного состава, жесткости, агрессивности подземных вод; 3) о характере источников вещественного состава подземных вод и физико-химических процессов в подземных водах и в системе «подземная вода—порода»; 4) о пространственном положении типов подземных вод, характеризующихся разным качеством генезиса.

Распространение минерализованных вод, вод с различным компонентным составом, жестких и агрессивных по картам трендов устанавливается на основании анализа числовых значений перечисленных гидрогеохимических показателей. Минерализованные воды занимают площади, расположенные от изолиний в 1 г/л в направлении увеличения значений изолиний; жесткие — от изолиний в 6 мг·экв/л суммарного содержания кальция и магния в направлении его возрастания и т. д.

По картам трендов устанавливаются следующие гидрогеохимические закономерности: 1) направление изменения минерализации и компонентного состава; 2) знак изменений; 3) характер изменения компонентов относительно минерализации и друг друга; 4) интервалы минерализации для компонентов с тем или иным характером изменений. Решение по картам трендов вопросов, связанных с гидрогеохимическими закономерностями, требует выбора начальных участков, от которых фиксируются изменения химического состава подземных вод. В водоносных комплексах зоны интенсивного водообмена такие участки приурочены к областям атмосферного питания, характеризующимся начальной фазой формирования химического состава подземных вод и поэтому минимальными значениями минерализации вод и относительно простым, но конкретным компонентным составом. За направление изменения химического состава подземных вод принимается направление от области питания к дренирующим пони-

жениям, а в водоносных комплексах глубоких частей артезианских бассейнов — от положительных структурных элементов к отрицательным. Изменения в компонентном составе подземных вод фиксируются на картах трендов через геохимические типы, классы и через распространение в подземных водах отдельных компонентов. Наиболее часто встречающийся характер гидрогеохимических изменений по типам и классам: смена вод гидрокарбонатного ( $\text{HCO}_3$ ) типа водами сульфатного ( $\text{SO}_4$ ) или же хлоридного ( $\text{Cl}$ ) типов; в пределах гидрокарбонатного типа: вод класса  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$  водами класса  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$ ; в пределах сульфатного типа: вод класса  $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$  водами класса  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ ; в пределах хлоридного типа: вод класса  $\text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4$  водами класса  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ .

Закономерности поведения отдельных компонентов в подземных водах позволяют конкретизировать изменения соотношений между компонентами при смене вод одних геохимических типов, классов водами других типов, классов. Это дает возможность установить характер поведения компонентов относительно друг друга в водах разного состава.

Установление принадлежности подземных вод к геохимическим типам и классам осуществляется в площадном виде. При этом участки с тем или иным характером изменений в химическом составе подземных вод оконтуриваются границами. Таким образом, исследования территория районирована по характеру проявления гидрогеохимических закономерностей.

Для решения генетических гидрогеохимических задач одновременно всем комплексом перечисленных статистических методов подбор материала проводится по специальному правилу, которым предусматривается типизация природных сред с геологических позиций, т. е. деление изучаемых территорий на участки с близким геологическим строением. Это представляет конкретные, характерные для данных участков, гидрогеохимические закономерности и конкретные процессы формирования химического состава подземных вод. Как правило, каждый из таких участков неоднороден в гидрогеохимическом отношении, поэтому в формировании химического состава подземных вод участвуют обычно несколько физико-химических процессов. Однако число процессов в пределах участков значительно меньше по сравнению с территорией в целом. Выделение типовых сред позволяет, кроме того, прогнозировать по геологическим данным гидрогеохимическую обстановку.

Главный признак выделения типовых сред — литолого-минералогические особенности пород. Они определяют характер физико-химических процессов в системе «подземная вода—природа», играющих главную роль в формировании химического состава подземных вод. Для зоны интенсивного водообмена с наиболее широким развитием процессов в системе «подземная вода—порода» типовые среды представлены: 1) терригенными песчаными и песчано-глинистыми породами континентального генезиса, а так-

же песчаными породами морского генезиса; 2) терригенными песчано-глинистыми породами морского генезиса; 3) карбонатными известняковыми; 4) карбонатными доломитовыми; 5) карбонатными известняково-доломитовыми; 6) терригенно-карбонатными; 7) сульфатными; 8) сульфатно-карбонатными и карбонатно-сульфатными; 9) терригенно-карбонатно-сульфатными (в различных соотношениях); 10) галитовыми моносолями и др.

Методика интерпретации полученных статистических данных предусматривает их рассмотрение применительно к каждой отдельной вышерассмотренной гидрогеохимической задаче и в совокупности к нескольким задачам.

При комплексном проявлении физико-химических процессов в подземных водах и в системе «подземная вода—порода», свойственном перечисленным выше типовым литологическим средам, сохраняется самостоятельная роль отдельных процессов; изменяется их соотношение и интенсивность (табл. 48).

Помимо рассмотренных в табл. 48, в подземных водах широко развиты процессы кристаллизации и как их следствие — удаление из подземных вод компонентов в твердом состоянии. В зоне интенсивного водообмена чаще всего кристаллизации подвержены карбонаты кальция и магния, а также сульфат кальция. Карбонаты кальция и магния кристаллизуются из подземных вод типовых сред «подземная вода—песчано-глинистая порода континентального генезиса», «подземная вода—песчано-глинистая порода морского генезиса», «подземная вода—терригенно-карбонатная порода»; сульфаты кальция — «подземная вода—сульфатная порода».

Особое место занимают процессы смешения, развивающиеся в результате перетока минерализованных подземных вод из подстилающих водоносных комплексов. Перетоки в зоне интенсивного водообмена осуществляются по зонам тектонических нарушений, в пределах эрозионных понижений (озерные котловины, водохранилища), по литологическим окнам. Статистическими характеристиками подземных вод перетоков чаще всего являются: коррелированность суммарной минерализации с хлором и натрием или же с хлором, сульфат-ионом и натрием; коррелированность хлора с натрием или же хлора с натрием и сульфат-иона с натрием; поля трендов, выраженные через совпадения хлора и натрия или же хлора, сульфат-иона и натрия. Принадлежность воды к сульфатному или хлоридному типам, классам  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$  или  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ ; минерализация свыше 1 г/л. Обязательное условие распространения вод с указанными статистическими характеристиками — отсутствие сульфатных и галогенных пород, что определяет аномальное состояние этих характеристик по отношению к перечисленным выше типовым средам. Подземные воды перетоков в отдельных случаях могут быть представлены и другими геохимическими типами. При этом, как правило, воды с минерализацией, превышающей 1 г/л и аномальные по статистическим характеристикам относительно типовых сред.

Характеристика статистических параметров типовых систем «подземная вода — порода»

Система	Подземная вода — осадочные толщины пород континентальной толщину	Подземная вода — осадочные толщины пород морского генезиса	Подземная вода — карбонатный пород	Подземная вода — термический карбонатный пород
Процесс	1. Углекислотное выделение. 2. Окисление и сероводородное выделение. 3. Кативный обмен	1. Углекислотное выделение. 2. Переход ионно-солевого комплекса. 3. Кативный обмен	1. Углекислотное выделение. 2. Окисление и сероводородное выделение. 3. Кативный обмен	1. Углекислотное выделение. 2. Окисление и сероводородное выделение. 3. Кативный обмен
Коррелируемые компоненты	1. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{Ca}$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}$ 2. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4$ и $\text{Ca}$	1. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ 2. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{Cl}$ 3. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{Na}$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Na}$ при $R(\text{Ca}, \text{Na}) < 0$ и $R(\text{Mg}, \text{Na}) < 0$	1. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{Ca}(\text{Mg})$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}(\text{Mg})$	1. $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{SO}_4$ $\Sigma_{\text{HCO}_3}$ и $\text{Na}$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Na}$ , $\text{SO}_4$ и $\text{Na}$ при $R(\text{Ca}, \text{Na}) < 0$ и $R(\text{Mg}, \text{Na}) < 0$
Характеристика минерального состава воды по пересчетному анализу	$\Sigma_{\text{HCO}_3} \text{ г/л} < 1$ тип $\text{HCO}_3$ класс $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$ группа $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Ca}$	$< 1$ $\text{HCO}_3$ $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$ $\text{HCO}_3\text{ClNa}$	$< 1$ $\text{HCO}_3$ $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$ $\text{HCO}_3\text{Ca}(\text{Mg})$	$< 1$ $\text{HCO}_3$ $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$ $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Na}$
Положение в классификации процессов выветривания, выщелачивания, окисления, сероводородного выщелачивания, кативного обмена	$\text{HCO}_3$ , $\text{SO}_4$ , $\text{Ca}$	$\text{HCO}_3$ , $\text{Cl}$ , $\text{Na}$	$\text{HCO}_3$ , $\text{Ca}$ , $(\text{Mg})$	$\text{HCO}_3$ , $\text{SO}_4$ , $\text{Na}$

Система	Породная вода — карбонатный сульфатный тип	Породная вода — карбонатно-сульфатный тип	Породная вода — сульфатно-карбонатный тип	Породная вода — сульфатно-карбонатный тип	Породная вода — сульфатно-карбонатный тип
Протессы	1. Растворение	1. Растворение	1. Растворение	1. Растворение	1. Растворение
Коррелирующие компоненты	1. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4$ и $\text{Ca}$ 2. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{HCO}_3$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}$ ( $\text{Mg}$ )	1. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{SO}_4$ $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Ca}$ ( $\text{Mg}$ ) $\text{SO}_4$ и $\text{Ca}$ 2. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{HCO}_3$ $\text{HCO}_3$ и $\text{Ca}$ ( $\text{Mg}$ )	1. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{SO}_4$ 2. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{HCO}_3$ 3. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Na}$ $\text{SO}_4$ и $\text{Na}$ , $\text{HCO}_3$ и $\text{Na}$ при $R(\text{Ca}, \text{Na}) < 0$ и $R(\text{Mg}, \text{Na}) < 0$	1. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Cl}$ $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Na}$ $\text{Cl}$ и $\text{Na}$	1. $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Cl}$ $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{SO}_4$ $\Sigma_{\text{Ca}}$ и $\text{Na}$ $\text{Cl}$ и $\text{Na}$ $\text{SO}_4$ и $\text{Na}$
Характеристика минерального состава воды по результатам анализу	$> 1$ (по $\beta$ ) $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ $\text{SO}_4$	$> 1$ (по $\beta$ ) $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$ $\text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{Ca}$	$> 1$ (по $\beta$ ) $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl}$ $\text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{Na}$	$> 1$ $\text{Cl}$ $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$ $\text{Cl}, \text{Na}$	$> 1$ $\text{SO}_4$ $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{HCO}_3$ $\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{Na}$ $\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Na}$
Поля протессы для комплекса протессы, выделены через сопоставление компонентов	$\text{SO}_4, \text{Ca}$	$\text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{Ca}, \text{Mg}$	$\text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{Na}$	$\text{Cl}, \text{Na}$	$\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Na}$



При исследовании загрязнения подземных вод важно установить его начало. Для этого необходимо определить фоновое содержание в водах компонентов-загрязнителей. Для точного определения их фоновых содержаний целесообразно использовать статистический подход.

Особенности решения этой задачи: 1) расчет фонового содержания компонента осуществляют для каждого водоносного горизонта (комплекса), участка отдельно, так как природные условия в деталях для каждой части земной коры своеобразны и их учет очень важен; 2) при расчете фонового содержания компонента определяют влияние природных условий на его формирование анализом химического состава подземных вод, который является интегральным проявлением их особенностей и в то же время обуславливает миграцию прогнозируемого компонента.

Так определяют гидрогеологические факторы  $\Sigma_i$ , макрокомпоненты, органические вещества, газы, имеющие прямую связь с искомым компонентом.

Затем среди факторов выделяют главные, оценив участие каждого в формировании данного компонента. Для этого применяют корреляционный анализ и другие статистические методы — факторный и др.

Далее рассчитывают фоновое содержание компонента ( $Y$ ) в подземных водах по формуле уравнения регрессии:

$$Y = a + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3,$$

где  $a, b_1, b_2, b_3$  — коэффициенты уравнения;  $x_1, x_2, x_3$  — главные факторы, например для  $\text{NO}_3\text{—Mg}, \text{SO}_4, \text{NH}_4$ . При этом  $x_1(\text{Mg})$  отражает прямую связь с  $\text{NO}_3$ , а  $x_2(\text{SO}_4)$  и  $x_3(\text{NH}_4)$  — обратную.

Для нахождения  $b_1, b_2, b_3$  используют решение системы нормальных уравнений вида:

$$b_1 \Sigma x_1^2 + b_2 \Sigma x_1 x_2 + b_3 \Sigma x_1 x_3 = \Sigma y x_1,$$

$$b_1 \Sigma x_1 x_2 + b_2 \Sigma x_2^2 + b_3 \Sigma x_2 x_3 = \Sigma y x_2, \quad (2)$$

$$b_1 \Sigma x_1 x_3 + b_2 \Sigma x_2 x_3 + b_3 \Sigma x_3^2 = \Sigma y x_3,$$

где  $\Sigma x_1^2, x_1 x_2$  и т. д. — суммы из произведений выбранных факторов, значения которых известны.

Для нахождения каждого члена уравнения (2) решают следующее уравнение:

$$\Sigma x_i y_i = n(r_{x,y} \delta_x \delta_y + \bar{x} \bar{y}), \quad (3)$$

где  $n$  — число определений;  $r_{x,y}$  — коэффициент корреляции между двумя переменными;  $\delta$  — среднее квадратическое отклонение фактора;  $\bar{x}$  — среднее значение каждого фактора;  $\bar{y}$  — среднее значение искомой переменной.

Решив уравнение (2) относительно каждого члена уравнения (1), находят значения  $b_1, b_2, b_3$ . Значения свободного члена уравнения (1) находят по

$$a = \bar{y} - (b_1 \bar{x}_1 + b_2 \bar{x}_2 + b_3 \bar{x}_3). \quad (4)$$

В результате решения уравнений (2—4) получают искомое расчетное уравнение (1), которое применительно к  $\text{NO}_3$  будет иметь вид:

$$\text{NO}_3 = 0,018 + 0,117\text{Mg} + (-0,00128)\text{SO}_4 + (-0,3415)\text{NH}_4. \quad (5)$$

Решение уравнения (5) осуществляют для каждого водопункта, в результате чего для каждого пункта получают свою расчетную (фоновую) концентрацию исследуемого компонента.

Далее проводят анализ отношений фактических концентраций компонента к расчетным.

В случае, если: а)  $C_{\text{факт}}/C_{\text{расч}} < 1$ , загрязнения не наблюдается, б)  $C_{\text{факт}}/C_{\text{расч}} \approx 1$ , начало загрязнения, в)  $C_{\text{факт}}/C_{\text{расч}} > 1$ , загрязнение наступило.

Так получают точечную характеристику начального этапа загрязнения подземных вод. От точечной характеристики следует переходить к площадной, выделяя участки потенциального ухудшения качества подземных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. Основы гидрохимии. — Л., Гидрометеиздат, 1970. — 443 с.
- Альтовский М. Е. К вопросу о формировании химического состава подземных вод//Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. — М., 1950. — № 13. — С. 42—48.
- Беннет К. О., Майерс Дж. Е. Гидродинамика, теплообмен и массообмен. — М., 1966. — 726 с.
- Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. — М., 1956. — 227 с.
- Вальяшк М. Г. Закономерности формирования месторождения солей. — М., 1962. — 397 с.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. — М., 1967. — 215 с.
- Гавришин А. И. Оценка и контроль качества геохимической информации. — М., 1980. — 287 с.
- Гармонов И. В. Принципы зонального районирования грунтовых вод//Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологический процесс. — М., 1955. — С. 56—61.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. — М., 1968. — 368 с.
- Голубев В. С. Динамика геохимических процессов. — М., 1981. — 208 с.
- Гуревич М. С., Толстихин Н. И. Схема химической классификации подземных вод//Изв. вузов. Геол. и разв. — 1961. — № 1. — С. 5—11.
- Дерлгольц В. М. Основной планетарный источник природных вод земли//Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1962. — № 11. — С. 18—25.
- Дривер Дж. Геохимия природных вод. — М., 1985. — 447 с.
- Духанина В. И. Закономерности распространения и формирования грунтовых вод Русской равнины//Проблемы гидрогеологии. — М., 1960. С. 32—43.
- Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Закономерности распространения и формирования минеральных подземных вод. — М., 1972. — 279 с.
- Зверев В. П. и др. Миграция химических элементов в подземных водах СССР (закономерности и количественная характеристика). — М., 1974. — 380 с.
- Иванов В. В., Невраева Г. А. Классификация природных минеральных вод. — М., 1964. — 166 с.
- Климентов П. П., Богданов Г. Я. Общая гидрогеология. — М., 1977. — 364 с.
- Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. — М., 1965. — 146 с.
- Копельнович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. — М., 1965. — 310 с.
- Коротков А. И., Павлов А. Н., Юровский Ю. Г. Гидрогеология шельфовых областей. — Л., 1980. — 219 с.
- Крайнов С. Р., Швеи В. М. Основы геохимии подземных вод. — М., 1980. — 311 с.
- Ланге О. К. Гидрогеология. — М., 1969. — 286 с.
- Лехов А. В., Лебедев А. Л., Фокина Л. М. Кинетика и динамика растворения известняков. — Геохимия. — 1984. — № III. — С. 11—16.
- Малихин В. И. К вопросу о растворимости сульфата кальция при высоких давлениях//Гидрохимические материалы. — Т. 41. — Л., 1965. С. 20—31.
- Овчинников А. М. Гидрогеохимия. — М., 1970. — 384 с.
- Основы гидрогеологии/Под ред. С. Л. Шварцева. — Новосибирск, 1982. — 385 с.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. — М., 1968. — 331 с.
- Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Лейского артезианского бассейна. — М., 1966. — 332 с.
- Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. — М., 1969. — 213 с.

- Питьева К. Е. Гидрогеохимия. — М., 1978. — 327 с.
- Питьева К. Е., Брусиловский С. А. и др. Практикум по гидрогеохимии. — М., 1984. — 253 с.
- Питьева К. Е. Гидрогеохимические аспекты охраны геологической среды. — М., 1984. — 222 с.
- Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. — Л., 1975. — 207 с.
- Самарина В. С. Гидрогеохимия. — Л., 1977. — 359 с.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М., 1957. — 182 с.
- Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод. — М., 1974. — 283 с.
- Султанходжаев А. Н., Заган Ф. Г. Микрокомпоненты подземных вод Ферганской долины. — Ташкент, 1975. — 158 с.
- Садыков Ж. С., Давлетгалиева К. М. Гидрохимические классификации и графики. — Алма-Ата, 1974. — 186 с.
- Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. — М., 1981. — 436 с.
- Швец В. М. Органические вещества подземных вод. — М., 1973. — 195 с.
- Шестаков В. М. Динамика подземных вод. — М., 1985. — 368 с.
- Эрден-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. — М., 1976. — 236 с.
- Helgeson H. C., Delany I. M., Nesbitt H. W., Bird D. K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. — Amer. Journ. Sci. — 1978. — Vol. 278-A.
- Plummer L. N., Wigley T. M. L., Parkhurst D. L. The kinetics of calcite dissolution in  $\text{CO}_2$  — water system at  $5^\circ$  to  $60^\circ\text{C}$  and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$ . — Amer. Jour. Sci. — 1978. — Vol. 278.
- Plummer L. N., Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and  $90^\circ\text{C}$ , and an system  $\text{CaCO}_3$ — $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ . — Geochim. Cosmochim. Acta — 1982. — Vol. 46.

Введение . . . . .	3
<b>ГЛАВА I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГИДРОГЕОХИМИИ . . . . .</b>	<b>6</b>
I.1. Структура подземных водных растворов . . . . .	6
I.2. Химический состав подземных вод . . . . .	8
I.3. Газовый состав подземных вод . . . . .	10
I.4. Классификация подземных вод по химическому составу . . . . .	13
<b>ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОГЕОХИМИИ . . . . .</b>	<b>23</b>
II.1. Понятие о миграции компонентов в подземных водах . . . . .	23
II.2. Физико-химические равновесия в подземных водах . . . . .	27
II.3. Кинетика и динамика физико-химических процессов в подземных водах . . . . .	56
II.4. Формы миграции минеральных и органических компонентов в подземных водах . . . . .	77
<b>ГЛАВА III. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД . . . . .</b>	<b>89</b>
III.1. Источники компонентного состава подземных вод . . . . .	89
Классификация источников . . . . .	89
Породы — источник компонентов подземных вод и их классификация . . . . .	89
Роль атмосферных осадков и газов в формировании компонентного состава подземных вод . . . . .	97
Роль органических веществ пород и нефтей в формировании компонентного состава подземных вод . . . . .	99
Участие ювенильных и седиментационных вод в формировании компонентного состава подземных вод . . . . .	102
III.2. Факторы формирования химического состава подземных вод . . . . .	105
Классификация факторов . . . . .	102
Климатолого-геоморфологические факторы . . . . .	102
Структурно-тектонические и термодинамические факторы . . . . .	107
Гидродинамические факторы . . . . .	120
III.3. Процессы формирования химического состава подземных вод . . . . .	130
Классификация процессов . . . . .	130
Процессы в системе «подземная вода — порода — газ» . . . . .	136
Процессы в системе «подземная вода — порода» . . . . .	140
Растворение растворами с повышенной ионной силой . . . . .	141
Процессы в системе «подземная вода» . . . . .	146
Процессы биогеохимические . . . . .	151
III.4. Физико-химические модели подземных вод . . . . .	152
<b>ГЛАВА IV. РЕГИОНАЛЬНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ . . . . .</b>	<b>168</b>
IV.1. Систематизация подземных вод по климатическим, геологическим и гидродинамическим признакам в целях изучения региональных гидрогеохимических условий . . . . .	168
IV.2. Формирование химического состава подземных вод платформенных областей . . . . .	169

Грунтовые воды территорий с гумидным климатом . . . . .	169
Грунтовые воды территорий с аридным климатом . . . . .	178
Пластовые воды краевых частей артезианских бассейнов . . . . .	186
Пластовые воды глубоких частей артезианских бассейнов . . . . .	192
Гидрогеохимическая зональность артезианских бассейнов платформенного типа . . . . .	211
IV.3. Формирование химического состава подземных вод горно-складчатых областей и кристаллических массивов . . . . .	218
IV.4. Формирование химического состава подземных вод в районах вечной мерзлоты . . . . .	221

## **ГЛАВА V. ПРИКЛАДНАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ . . . . . 224**

V.1. Гидрогеохимическая характеристика месторождений подземных вод . . . . .	224
Промышленные подземные воды . . . . .	224
Лечебные подземные воды . . . . .	245
Термальные подземные воды . . . . .	251
Пресные подземные воды хозяйственно-питьевого назначения . . . . .	252
V.2. Поиски гидрогеохимическим методом полезных ископаемых . . . . .	268
Основы гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых . . . . .	268
Формирование поисковых гидрогеохимических признаков на рудные месторождения . . . . .	274
Формирование поисковых гидрогеохимических признаков на нефтяные и газовые месторождения . . . . .	277
V.3 Гидрогеохимические исследования в целях охраны геологической среды . . . . .	280
Охрана подземных вод от загрязнения . . . . .	280
Охрана качества подземных вод в условиях эксплуатации для водоснабжения . . . . .	290
Изменение гидрогеологических и инженерно-геологических условий под воздействием физико-химических процессов в системе «подземная вода — порода» в обстановке техногенеза . . . . .	294

## **ГЛАВА VI. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В ЦЕЛЯХ ПРОГНОЗА КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД . . . . . 298**

Литература . . . . .	313
----------------------	-----

Учебное издание

**Питьева Клара Ефимовна**

**ГИДРОГЕОХИМИЯ**

Изд. 2-е, дополненное и переработанное

Зав. редакцией *И. И. Шебура*

Редактор *Г. С. Савельева*

Художественный редактор *Б. С. Вехтер*

Переплет художника *А. М. Ефремова*

Технический редактор *Г. Д. Колоскова*

Корректоры *М. И. Эльмус, М. А. Мерецкова*