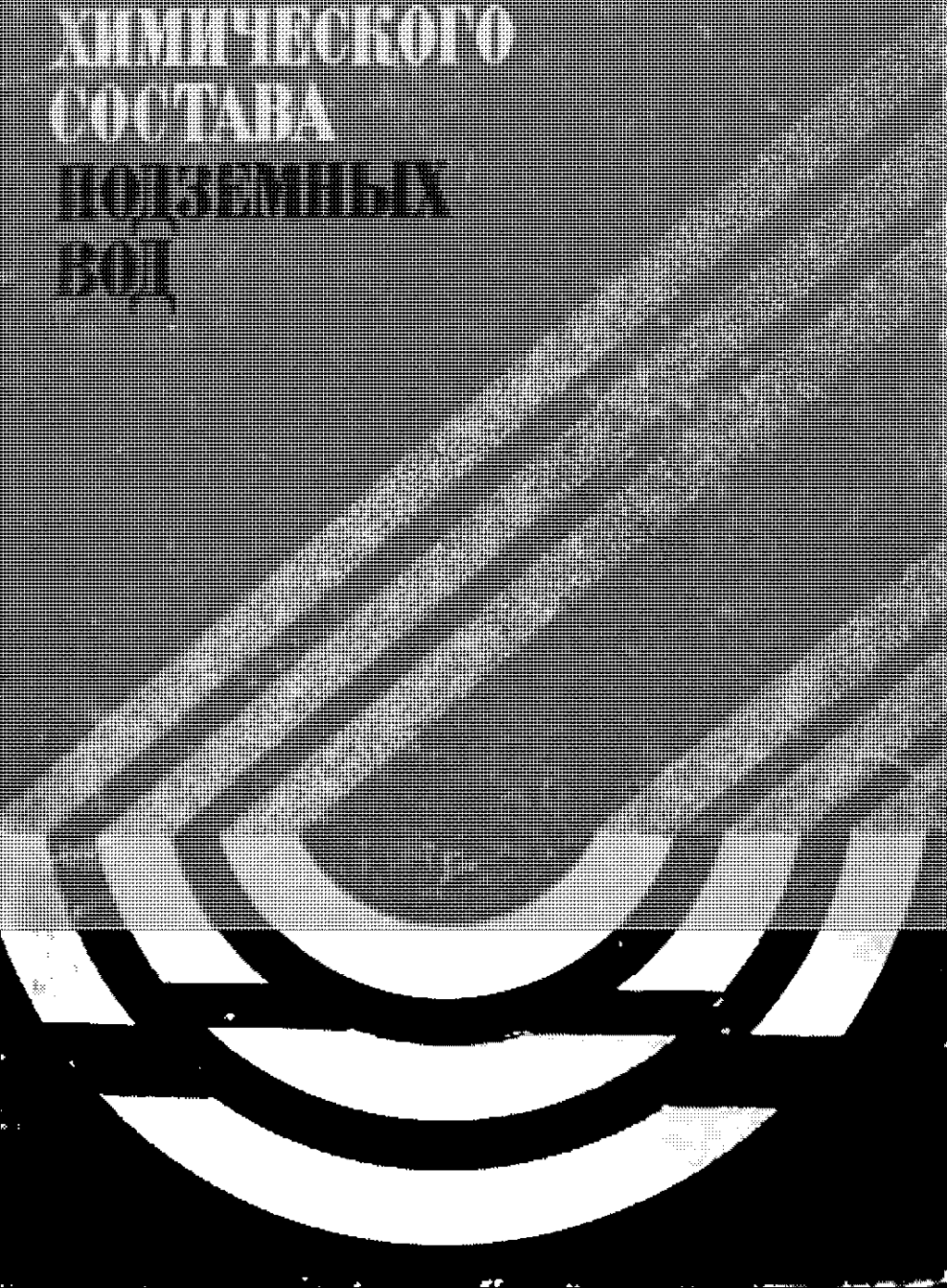


Е. В. ПОСОХОВ

# ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД



ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

---

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(г. НОВОЧЕРКАССК)

Е. В. ПОСОХОВ

# ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД (ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ)

Издание 2-е  
дополненное и переработанное



---

ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЛЕНИНГРАД • 1969

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Н. С. ТОКАРЕВ

Монография представляет собой результат многолетних исследований условий формирования подземных вод. Даны характеристики разнообразных факторов, формирующих минерализацию и химический состав подземных вод.

Знание факторов формирования химического состава подземных вод позволит более правильно вести поиски источников питьевого и технического водоснабжения, а также более успешно вести поиски вод промышленного значения и минеральных вод. Монография может быть использована при разработке новых методов гидрогеологических и геологических съемок, в особенности для усовершенствования гидрохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых.

Предназначена главным образом для гидрохимиков, гидрогеологов, геологов, географов и почвоведов.

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание данной книги очень быстро разошлось, что указывает на повышенный спрос на литературу по этому вопросу. Второе издание отличается от первого главным образом размерами, поскольку были сделаны существенные дополнения. Включен новый раздел о влиянии газового фактора на химический состав природных вод. Много внимания уделено процессам образования химического состава атмосферных осадков и их роли в формировании химии подземных вод. Все главы, за исключением последней, дополнены новыми материалами. Список использованной литературы увеличен на 150 наименований.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема формирования подземных вод имеет длинную историю развития; корни ее уходят в древние и средние века. В настоящее время она все более привлекает внимание исследователей, поскольку правильное решение этой проблемы имеет не только теоретическое, но и серьезное практическое значение. Первый том своих трудов (1948) Лаборатория гидрогеологических проблем Академии наук СССР начала с освещения вопросов формирования подземных вод. Как сказано в предисловии к этому тому, рассматриваемая проблема была положена в основу работ лаборатории «как наиболее актуальная в современной теоретической гидрогеологии, разрешающая многие вопросы генезиса подземных вод, условия их метаморфизации, геологической деятельности и способствующая решению практических вопросов по использованию подземных вод и по борьбе с их вредным влиянием».

Геологические судьбы подземной воды, с одной стороны, и растворенных в ней веществ, с другой, могут идти своими обособленными путями. Вода (растворитель) и растворенные в ней соли часто имеют различное происхождение. Вода чаще всего попадает в земную кору из атмосферы, а растворенные вещества заимствуются в основном из горных пород. В сложной проблеме формирования подземных вод наметились два главнейших направления: гидродинамическое и гидрохимическое, или гидрогеохимическое.

Основной задачей первого направления является установление закономерностей формирования запасов подземных вод в различных геологических и гидрогеологических условиях.

К числу главных теоретических проблем второго направления относится изучение разнообразных процессов, происходящих в природных водах, факторов, влияющих на состав вод, взаимодействия вод с породами и происхождения растворенных в них веществ, а также установление общих закономерностей формирования химического состава природных вод и, наконец,

выяснение генезиса различных гидрохимических типов вод Земли. Оба эти направления тесно соприкасаются, так как без знания гидродинамики трудно разобраться в вопросах гидрохимии, а гидрохимия в свою очередь помогает решению гидродинамических задач.

Подземные, атмосферные, речные, озерные и морские воды взаимосвязаны. Химические процессы во всех разновидностях природных вод протекают по общим законам, причем характер и интенсивность этих процессов изменяются в соответствии с окружающей обстановкой. Поэтому в познание закономерностей формирования подземных вод был сделан вклад не только гидрогеологами, но и гидрохимиками, геохимиками, почвоведом и географами. Достаточно подчеркнуть особую роль в развитии генетической гидрохимии теоретических концепций В. И. Вернадского, коллоидно-химической теории С. А. Щукарева, теории метаморфизации Н. С. Курнакова и М. Г. Валяшко, экспериментальных исследований А. Н. Бунеева и широких обобщающих работ О. А. Алекина.

В последние годы вопросам формирования химического состава подземных вод посвящен ряд статей и даже монографий. Появились работы по теоретической и региональной гидрохимии. Публикуется литература по гидрохимическим методам поисков полезных ископаемых, по гидрохимии нефтяных и минеральных вод. Тем не менее остается еще много нерешенных вопросов о происхождении ионно-солевого состава некоторых типов подземных вод, в частности термальных вод и глубинных рассолов. В гидрогеологии и гидрохимии пока еще нет достаточного задела экспериментальных и теоретических исследований, что, несомненно, отрицательно сказывается на практическом применении этих наук.

Специальных исследований, касающихся факторов формирования химического состава подземных вод, по-видимому, не было выполнено. По крайней мере в опубликованной литературе их нет. Правда, встречаются статьи и отдельные главы в монографиях, в которых кратко рассматривается роль того или иного фактора или группы факторов. Если же обратиться к другим естественным наукам, то можно обнаружить книги с такими наименованиями: «Факторы почвообразования», «Рудообразующие факторы» и т. п. Потребность в аналогичной монографии, раскрывающей роль разнообразных факторов в формировании минерализации и химического состава подземных вод, вполне назрела. Такая работа могла бы иметь научное и прикладное значение. Знание факторов, обуславливающих образование определенных гидрохимических типов подземных вод, даст известную научную основу для более правильной постановки поисков и разведки подземных вод (или промышленных рассолов), прогнозирования их качества в ходе эксплуатации или

орошения земель, совершенствования гидрохимических методов поисков полезных ископаемых и т. д.

Предлагаемая работа представляет собой первый опыт подобного обобщения по данной теме. В основу ее положены различные опубликованные материалы и результаты наблюдений автора за многолетний период исследований. Автором опубликован ряд статей по изучению отдельных факторов и о генезисе ионо-солевого состава подземных вод. Первая сжатая обобщающая характеристика главнейших факторов изложена в докладе автора на Всесоюзной гидрохимической конференции в Новочеркасске (1964 г.), более расширенное описание их дано в учебном пособии по гидрохимии (Посохов, 1965). На данной стадии изученности характеристика влияния факторов на формирование химического состава вод дается преимущественно с качественной стороны.

Закономерности формирования подземных вод могут быть правильно сформулированы на базе большого фактического материала с привлечением методов математической статистики.

Многие теоретические выводы, изложенные в данной книге, не опираются на достаточное количество факторов и не подкреплены экспериментальными исследованиями. Являясь гипотетическими, такие выводы представляют интерес для постановки вопроса. По мере расширения наших знаний эти выводы будут либо уточнены, либо отвергнуты как не укладывающиеся в рамки наблюдаемых явлений.

## *Глава I*

### **КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

Из древнегреческих мыслителей особое внимание происхождению подземных вод уделял Аристотель (Д. И. Гордеев, 1954). Ему принадлежит мысль, что вода такова, каковы породы, через которые она протекает. То же мнение высказывал и римский ученый Плиний Младший (23—79 гг. н. э.).

У нас в России углубленным изучением природных вод впервые стал заниматься М. В. Ломоносов, которого можно считать первым русским геохимиком и гидрохимиком. Ломоносовым разработано учение о природных водах как о сложном растворе, состав которого своим происхождением обязан окружающей среде, о переносе растворенных веществ в процессе круговорота воды, химическом составе воды как средстве распознавания недр. Интересны его высказывания о воздействии воды на горные породы. Он отмечал, что передвижение подземных вод вызывает перераспределение минеральных веществ в толщах горных пород, результатом чего является образование минералов. «Дождевая вода сквозь внутренности горы процеживается и распущенные в ней минералы несет с собой». Она устремляется каплями «в расселины», или глубокие трещины в горной породе, и «каменную материю в них оставляет таким количеством, что в несколько времени наполняет все оные полости» (Ломоносов, стр. 330).

В истории изучения грунтовых вод большое значение имели исследования В. В. Докучаева. В своей работе «Русский чернозем» в 1883 г. наряду с учением о почве как явлении естественно-историческом он сформулировал ряд теоретических положений о зональности. Докучаев подметил широтное зональное распределение чернозема, а также закономерность химического выветривания пород и зональность природных вод как частное проявление зональности климата — одного из факторов почвооб-



разования. На основании выявленной В. В. Докучаевым общей естественно-исторической зональности П. В. Отоцкий (1914) вскрыл зональные закономерности в географическом распространении минерализации и глубине грунтовых вод: с севера на юг они углубляются и минерализуются.

Более обстоятельно теория зональности грунтовых вод была разработана уже в советское время. Развитие гидрогеологии в Советском Союзе определялось растущими разнообразными запросами народного хозяйства. Началось усиленное изучение химического состава подземных вод различных районов страны. Накопившийся при этом материал позволял сделать некоторые теоретические выводы о процессах формирования вод. Первым обобщением явилась «Схематическая карта грунтовых вод Европейской части СССР», составленная В. С. Ильиным (1923), который выявил роль климата, рельефа, геологического строения местности и глубины врез эрозионной сети в формировании грунтовых вод, в частности их минерализации. Им также было дано понятие о зональных и а зональных типах грунтовых вод.

Работами Ф. П. Саваренского в Заволжье (1922, 1927) установлены новые закономерности в зональном распределении химического состава грунтовых вод, зависимость этой зональности от характера почв, климатических зон и зон выветривания. В более поздней работе Ф. П. Саваренского (1930), а также в работе В. А. Приклонского (1930, 1932) вскрыта генетическая связь между гидрохимией и динамикой грунтовых вод.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением наиболее крупных и оригинальных работ, имеющих прямое отношение к трактуемому в данной книге вопросам.

П. Н. Чирвинским (1929) впервые высказана идея о значении палеогидрогеологического анализа при решении гидрогеологических вопросов. Несколько лет спустя палеогидрогеологии он посвятил специальную статью (1933).

В. И. Вернадский в своем фундаментальном труде о природных водах (1933—1936) подчеркнул тесную связь формирования подземных вод с историей земной коры и высказал ряд ценных идей о характере гидрохимических процессов, происходящих в разных геосферах. Многие его высказывания носят гипотетический характер. По Вернадскому, природная вода биосферы есть результат равновесия

$$\begin{array}{ccc} & \text{природная вода} & \\ \updownarrow & & \updownarrow \\ \text{природный газ} & \rightleftharpoons & \text{живое вещество} \end{array}$$

В земной коре и на земной поверхности под влиянием молекулярных сил устанавливается также равновесие: природная вода  $\rightleftharpoons$  природное твердое тело. Вода легко и неизбежно входит

во взаимодействие с окружающими породами, и чем глубже она находится, тем, по мнению Вернадского, это взаимодействие больше в зависимости от температуры и давления. Этот процесс усиливается с течением времени. Поэтому химический состав подземных вод определенным и закономерным образом должен меняться в вертикальном разрезе планеты, являясь функцией глубины. На больших глубинах движение такое медленное, что проявляется в геологическом времени.

Каждой оболочке и геосфере соответствуют свои физико-химические условия, свои температуры и давления. В. И. Вернадский полагает, что природные воды встречаются в интервале температур почти  $1300^{\circ}$  (от  $-93$  до  $+1200^{\circ}$ ) и давлении почти от 0 до 30 000 атм. По мере углубления точка кипения воды будет повышаться, и на больших глубинах вода может существовать при температурах выше критической температуры химически чистой воды ( $>364,3^{\circ}$ ). Если принять, по И. Фохту, крайнюю температуру для жидких растворов  $425^{\circ}$ , то граница подземных вод лежит глубже 10 км (приблизительно около 13—14 км). В. И. Вернадский считает, что пластовые воды находятся только под континентами и прилегающими к ним частями морей, а под океанами их нет.

Оригинальное толкование дано Вернадским круговороту воды в земной коре. Этот круговорот охватывает толщи пород мощностью до 25 км. Даже воды, образующиеся из газов и паров в глубоких частях земной коры, в течение геологического времени участвуют в процессе круговорота. Ему принадлежит также глубокая мысль, что природные воды чутко отзываются на ритм геологических явлений и современное состояние подземных вод отвечает современному понижению ритма этих явлений.

Согласно Вернадскому, химический состав воды океанов остается неизменным в течение всей геологической истории, являясь планетной постоянной. Это доказывается неизменностью минералов и минеральных ассоциаций. Что касается материковых вод, то там, наоборот, должны были быть существенные изменения.

К главным факторам формирования химического состава пластовых вод Вернадский относит: 1) растворение морских солей, находящихся в осадочных породах, 2) примешивание водных растворов из морских илов и метеорных вод, 3) возрастание температуры с глубиной и 4) геологическое время. Характерной отличительной чертой глубинных вод стратисферы является отсутствие в них жизни.

Вместо терминов «ювенильные» и «вадозные» воды, Вернадский предлагает различать (Славянов, 1948): 1) пластовые минеральные воды, находящиеся в порах или трещинах в пластах осадочных пород и поднимающиеся по трещинам под влиянием

гидростатического или газового давления; 2) жильные восходящие воды, термальные, основная часть которых связана с глубокими слоями стратисферы, а может быть, иногда и с магматическими очагами.

Происхождение многих горячих источников Вернадский связывает с водяными парами, поднимающимися снизу и сгущающимися в воду. Движение восходящих жильных вод обусловлено давлением газов, зарождающихся при химических реакциях, и с давлением вследствие орогенических процессов. К категории подобных вод он относит акратотермы, т. е. горячие слабоминерализованные воды, циркулирующие в изверженных породах.

В статье, посвященной пластовым водам, Вернадский развивает свою идею о единстве природных вод и указывает на необходимость создания единого учения о природных водах. Он пишет: «Гидрогеология, в подавляющей обычной части своей работы, чрезвычайно сузила свои задачи, свела их практически только к выяснению геологического положения вод, их движения и к очень неполному, явно недостаточному, представлению об их химическом составе». (1932, стр. 52).

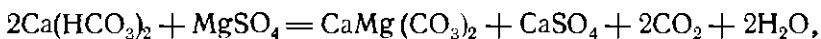
Хотя природные воды неразрывно связаны между собой, но, проникая сквозь всю земную кору, они должны быть в разных частях ее различными, ибо условия в разных областях земной коры резко меняются. Земная кора представляет собой концентрические оболочки — геосферы, которым свойственны свои физико-химические условия, свой химизм, температура, давление. При изучении истории природных вод Вернадский рекомендует учитывать две температуры земных водяных паров: критическую температуру воды, выше которой может существовать только ее газовая фаза, и температуру водяного пара, выше которой он из инертного газа превращается в сильную кислоту. По С. Аррениусу, эта температура лежит выше  $500^{\circ}$ , но кислые свойства воды появляются постепенно по мере повышения температуры.

В. И. Вернадский выделяет два типа рассолов: «Существует резкое отличие месторождений каменной соли, связанных с замиранием морских бассейнов, где играют роль, кроме  $\text{NaCl}$ , магний, калий, ионы  $\text{SO}_4^{''}$ , от ее месторождений, связанных с соляными рассолами пластовых вод, где огромную роль играет  $\text{CaCl}_2^{''}$ ». И наконец, цитируемый ученый неоднократно указывал на огромную роль воды в жизненных процессах. Он приводит выражение французского ученого Рауля Дюбуа: «Жизнь есть одушевленная вода» (Вернадский, 1932, стр. 54). Существуют многочисленные организмы, на 99,7% и больше по весу состоящие из воды.

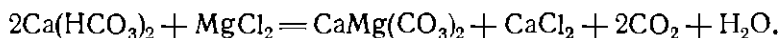
На развитие представления о формировании состава минеральных озер и подземных вод огромное влияние оказала

теория метаморфизации рапы, разработанная Н. С. Курнаковым, С. А. Щукаревым и М. Г. Валяшко. Термин «метаморфизация вод или рассолов» впервые предложен Курнаковым. Под этим термином он понимал изменение химического состава озерной рапы под влиянием вносимых в озеро карбонатов кальция. В 1917 г. Н. С. Курнаковым (1939) совместно с С. Ф. Жемчужным была дана генетическая классификация приморских соляных озер, основанная на идее постепенного обеднения рапы ионами  $\text{SO}_4^{--}$ , а затем ионами  $\text{Mg}^{++}$  вследствие реакций двойного солевого обмена сперва между  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ , затем  $\text{MgCl}_2$  с  $\text{CaCO}_3$ . Карбонаты кальция вносятся в озеро поверхностными и подземными водами. Процессы метаморфизации рапы в озере-лагуна, отшнуровавшемся от моря, выражаются двумя уравнениями:

на первой стадии

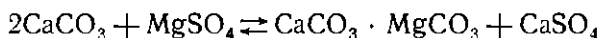


на второй стадии

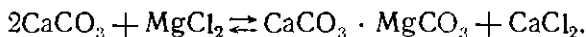


Таким образом, метаморфизация морской соляной массы связана с образованием доломита и с явлениями доломитизации известняков и мергелей.

Следует отметить, что задолго до Н. С. Курнакова, в 50-х годах XIX в., для объяснения генезиса доломитов аналогичные реакции были предложены Гайдингером



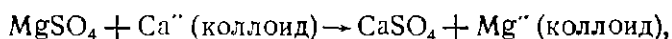
и Мариньяком



Приведенными реакциями Курнаков и Жемчужный объясняли происхождение в рапе озер перекопской группы (Крым) хлоридов кальция, присутствующих обычно в незначительных количествах.

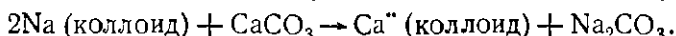
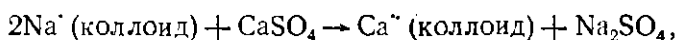
В дальнейшем таким же способом стали объяснять происхождение хлор-кальциевых континентальных озер и подземных рассолов, а также вод хлор-кальциевого типа. Например, образование вод Мацесты В. П. Шишочкин (1926) представляет как результат взаимодействия вод Черного моря с известняками. Он ставит этот процесс в зависимость от приведенных выше реакций. И совсем недавно для аналогичной цели реакция Мариньяка была использована В. И. Гуревичем (1960), хотя, несмотря на свою почти столетнюю давность, она до сих пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования.

В 1930 г. С. А. Шукарев и Т. А. Толмачева (1930) выдвинули коллоидно-химическую теорию соляных озер. Вместо реакции двойного солевого обмена они предлагают реакции обменной адсорбции, которым придается решающее значение в сложных химических процессах, протекающих в озерах. Эти реакции следующие:



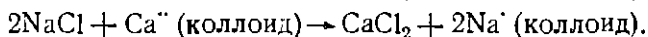
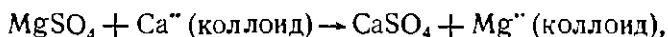
Механизм указанных процессов существенно отличается от механизма реакции Гайдингера и Мариньяка, хотя результат получается один и тот же: исчезновение из раствора сперва ионов  $\text{SO}_4''$ , а затем ионов  $\text{Mg}''$  и появление ионов  $\text{Ca}''$ . Судьба магния, однако, различна: по Курнакову, возникает доломит, по Шукареву, магний просто адсорбируется.

В случае изменившихся климатических и геологических условий могут протекать обратные реакции типа:



Образовавшиеся таким способом сульфат натрия и сода дают начало содовым и сульфатным материковым озерам. Реакции адсорбционного обмена в озерах протекают между рапой и иловыми коллоидами, заключенными в донных отложениях.

В одной из статей Шукарев (1937) приходит к следующим интересным выводам. При сгущении рапы в озере не только ионы магния, но даже натрия (в силу своей большой концентрации) могут вытеснять кальций из коллоидного комплекса почвенных и глинистых частиц, попадающих в озеро, по реакции:



При условии малой солености, когда натрий и магний становятся более слабыми конкурентами кальция (в силу своей уменьшающейся концентрации), идут обратные процессы типа:



Первая группа процессов, которую Шукарев называет лиманной метаморфизацией, ведет сперва к исчезновению из рапы  $\text{MgSO}_4$  (осаждение  $\text{CaSO}_4$ ), а потом и  $\text{MgCl}_2$  с одновременным

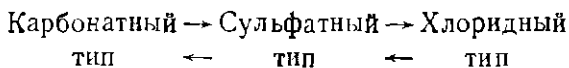
накоплением  $\text{CaCl}_2$ ; вторая группа процессов, названная материковой метаморфизацией, связана с накоплением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{MgSO}_4$ .

Лиманная метаморфизация имеет место в самом озере при попадании в него глинистых частиц. Процессы материковой метаморфизации протекают в слегка засоленных почвах при промывании их пресными водами, содержащими  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ . Скопляясь в пониженных участках рельефа местности, промывные воды могут дать содовое или сульфатное озеро.

Теория метаморфизации рассолов в дальнейшем разрабатывалась М. Г. Валяшко (1939, 1952), рассматривавшим соляные озера как сложную водную химически весьма подвижную систему. Он предложил свою генетическую классификацию, являющуюся развитием классификации Н. С. Курнакова.

М. Г. Валяшко делит озера на три гидрохимических типа, характеризующихся соответствующими коэффициентами. В основе классификации лежат не преобладающие ионы, а некоторые ассоциации ионов (соли). Так, к первому карбонатному типу относятся озера, содержащие соду. Второй сульфатный тип делится по наличию характерных солей на два подтипа: сульфатно-натриевый и хлор-магниевый. К хлор-магниевому подтипу сульфатного типа относится морская вода. Третий хлоридный тип отличается от предыдущих содержанием хлоридов кальция. К этому типу, называемому В. А. Сулиным хлор-кальциевым, относятся, в частности, нефтяные воды.

Между перечисленными типами существует генетическая связь, которую Валяшко выражает следующей схемой:



Стрелки слева направо указывают направление нормального, «прямого» хода метаморфизации, а справа налево — «обратного». Направление процессов метаморфизации зависит от физико-географических условий, в которых озеро находится.

Прямой, или нормальный, процесс, по Валяшко, идет при увеличении сухости климата, концентрировании и перемещении воды сверху вниз в случае подземных вод. Изменение состава природных вод в обратном направлении, т. е. накопление в растворе ионов  $\text{SO}_4^{''}$  и далее ионов  $\text{CO}_3^{''}$  и  $\text{HCO}_3'$  с соответствующим изменением катионного состава, называется обратным процессом метаморфизации. Связано такое направление метаморфизации с увлажнением климата, понижением минерализации природного раствора и увеличением водообильности. Применяя к указанным процессам терминологию Шукарева, нетрудно увидеть, что прямой ход процесса есть не что иное, как лиман-

ная метаморфизация, а обратный ход — материковая метаморфизация.

К группе процессов метаморфизации Валяшко относит еще процессы взаимодействия компонентов данного природного раствора  $P_1$  с таковым другого природного раствора  $P_2$  при их смешении. В результате образуется метаморфизованный раствор  $P_3$  и твердый осадок  $Tв$ . Последний состоит из карбонатов кальция, магния, железа и гипса. Взаимодействие изображается следующим образом:

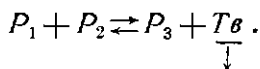


Схема Валяшко фигурирует в новейших научных монографиях и учебных пособиях и обычно не вызывает сомнений. По сути дела, данная схема должна была бы отражать идею эволюции соляного озера. Согласно ей, содовое озеро в процессе засоления превращается в сульфатное и далее в хлоридное (хлор-кальциевое). При рассолении, следовательно, имеют место противоположные превращения. Однако при такой трактовке развитие идет по кругу и, по существу, никакой эволюции нет.

Подробный критический обзор теории метаморфизации был дан в статье автора (Посохов, 1962). Изучение соляных озер такого огромного региона, как Казахстан, позволило прийти к заключению, что гидрохимические типы озер всецело определяются условиями их питания. Их нельзя рассматривать как отдельные стадии процесса метаморфизации озерной рапы. Ведущими факторами формирования соляной массы озер являются физико-географические, геологические и гидрогеологические условия. Нами было выделено пять типов соленакопления (1954, 1955). В любом районе, характеризующемся своими физико-географическими условиями и геологической обстановкой, распространены озера определенного типа. Например, в Прибалхашье и Приаралье — сульфатные (преимущественно сульфатно-натриевые) озера, в Прикаспийской низменности — хлор-магниевые и хлор-кальциевые, в Центральном Казахстане — сульфатно-натриевые и хлор-магниевые, в Кулунде (Западная Сибирь) — содовые и сульфатные озера.

За период существования озера в составе его соляной массы, конечно, происходят существенные изменения, но гидрохимический тип озера чаще всего сохраняется. Так, при питании бессточной котловины сульфатными водами образуется сульфатное озеро, и при засолении оно продолжает оставаться сульфатным, превращаясь при полном усыхании в мертвое месторождение сульфатных солей, каких много в Прибалхашье и Приаралье.

Если хлор-кальциевый тип рассматривать как конечную стадию существования озера, то озера с таким составом встречались

бы всюду. Однако во многих районах (Прибалхашье, Приаралье и др.) они совсем отсутствуют. На обширной территории Центрального Казахстана нами были обнаружены только три озера слабовыраженного хлор-кальциевого типа. В питании их принимают участие глубинные хлор-кальциевые воды. Довольно частое появление таких озер в Западном Казахстане также обязано наличию здесь хлор-кальциевых (нефтяных) подземных вод, выходящих во впадинах на земную поверхность.

При концентрическом или цепочкообразном расположении озер в пределах одной впадины часто наблюдаются различные гидрохимические типы. На верхних террасах находятся гидрокарбонатно-кальциевые, реже гидрокарбонатно-натриевые (содовые) умеренно минерализованные озера, на нижних террасах сосредоточиваются более минерализованные (иногда самосадочные) сульфатно-натриевые озера, и в самом низу располагается самосадочное, обычно галитовое озеро с хлоридно-магниевого рапой.

Указанное распределение озер обусловлено дифференциацией ионного состава вод в озерах под влиянием испарения и выпадения солей. Образование озер на склонах впадины связано с обнажением зеркала грунтового потока, направленного от периферии к центру впадины. После отложения мирабилита в сульфатном озере остаточная хлоридно-натриевая рапа весной уносится грунтовыми водами в нижележащее озеро. Благодаря периодической проточности, из верхних озер выносятся хлоридные соли, скапливающиеся в самом нижнем бессточном озере. Стало быть, и в этом случае различия в гидрохимических типах определяются их различным режимом и условиями питания.

Процессы метаморфизации природных вод весьма разнообразны. В пустынных условиях в качестве метаморфизирующего агента выступает ветер, уносящий легкоразвезаемые соли (обезвоженный мирабилит), что приводит к потере сульфатов и к превращению в почти чистое хлоридное озеро. В результате полного выдувания солей на месте самосадочного озера может возникнуть пресное (Посохов, 1947).

Идеи метаморфизации и существования постоянной генетической связи различных типов подземных вод прочно вошли в гидрогеологию и гидрохимию, пронизывая все современные гидрохимические представления.

С позиции теории метаморфизации глубинные минерализованные воды очень часто трактуются как производные морской воды современного состава, подвергшиеся в недрах земли коренной метаморфизации.

Некоторые исследователи допускают участие континентальных вод («древнеинфильтрационных») в образовании подземных рассолов, но и в этом случае они считаются конечным продуктом метаморфизации химического состава вод, наблюдаемых на



поверхности в настоящее время. Следовательно, отрицается возможность существования в прошлые геологические периоды вод иного химического облика и, стало быть, идея эволюции гидросферы. В этом, по-видимому, сказалось влияние взглядов В. И. Вернадского, согласно которым химический состав океанов остается неизменным в течение всей геологической истории, являясь планетной постоянной.

Особый интерес возбуждает вопрос о происхождении глубинных рассолов хлор-кальциевого типа ( $Cl' > Na' + Mg'$ ). В отличие от хлоридно-натриевых рассолов, образование их нельзя объяснить простым растворением, поскольку хлориды кальция в твердой фазе встречаются как исключение, а хлор-кальциевые рассолы, наоборот, имеют региональное распространение.

Первоначально подобные рассолы трактовались как захороненные воды древних морей и других водоемов, сохранивших до наших дней свой химический состав в неизменном виде (реликтовые воды). Но последние по химическому составу сильно отличаются от современных морских вод, и в дальнейшем глубинные рассолы хлор-кальциевого типа стали рассматривать как подвергшиеся в недрах земли глубокой метаморфизации погребенные воды древних морей, лагун и других водоемов, имеющих минерализацию значительно более высокую, чем современная океанская вода. Термин «реликтовые» воды был отброшен. В таком усовершенствованном виде гипотеза погребенных вод фигурирует в трудах советских гидрогеологов.

Различают два вида погребенных вод: сингенетические, образовавшиеся одновременно с содержащими их осадками, и эпигенетические, проникшие из морского бассейна в ранее сформировавшиеся проницаемые горные породы, залегающие под дном и в берегах моря.

В отношении характера метаморфизации взгляды исследователей расходятся. По мнению Г. Н. Каменского и А. Н. Бунеева, метаморфизация имеет место в самих морских бассейнах и захоронению подвергается уже метаморфизованная вода; Н. В. Тагеева переносит процесс метаморфизации морских вод в толщу иловых отложений; по В. А. Сулину, метаморфизация вод происходит в подземной глубинной обстановке. Точно так же механизм рассматриваемого процесса интерпретируется по-разному.

Г. Н. Каменский (1958, 1959) резкое отличие глубинных рассолов от морской воды объясняет главным образом процессами ее метаморфизации в период нахождения в замкнутых усыхающих бассейнах-лагунах. В них вода достигает предельной концентрации для значительной части растворенных солей. Появление в воде хлоридов кальция он связывает с возникающими реакциями по схемам Гайдингера и Курнакова. В результате выпадения солей вместе с увеличением общей минерализации повышается и содержание микроэлементов йода, брома, бора и

др. Таким образом, Каменский исходит из аналогии с процессами метаморфизации, якобы доказанными для соляных озер, связанных с морем и находящихся в условиях теплого сухого климата.

В основу рассуждений А. Н. Бунеева (1956) также положена аналогия с процессами метаморфизации в современных озерах, однако этот автор придерживается трактовки С. А. Щукарева.

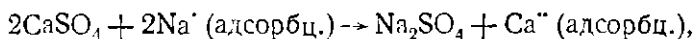
По мнению Бунеева, во внутриконтинентальных мелководных морях с сильно развитой береговой линией при отсутствии или несовершенной связи с океаном вода подвергается метаморфизации вследствие взаимодействия с привносимыми реками терригенным коллоидным материалом (в виде процессов обменной адсорбции). Путем опытов по взаимодействию материковых глин с морской водой он показал, что метаморфизация воды в эпиконтинентальных морях в зависимости от того, находится ли море в стадии трансгрессии или регрессии, может происходить в двух направлениях.

При трансгрессии моря смываемый с суши материал в результате взаимодействия с пресными гидрокарбонатно-кальциевыми водами суши обогащен ионами кальция. Поступая вместе с речными водами в море, этот материал взаимодействует с морской водой по следующей уже знакомой нам схеме:

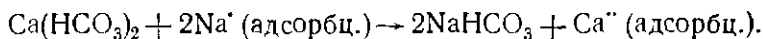


Указанный процесс, по Бунееву, приводит в конечном счете к образованию хлоридно-натриево-кальциевых вод.

При регрессии моря в сокращающемся бассейне собираются соли, смываемые атмосферными водами с поверхности обнажающихся площадей морских осадков. Реакции адсорбционного обмена вследствие изменившихся условий идут уже в другом направлении:



или



При таком ходе метаморфизации раствора образуется сульфатно-натриевый и гидрокарбонатно-натриевый типы морских вод. За счет погребения или инфильтрации морских вод указанных трех типов возникли подземные рассолы соответствующего состава, вскрываемые сейчас глубокими скважинами. Хотя в настоящее время на земле нет морей хлор-кальциевого или содового типа, по предположению Бунеева, они могли существовать в прошлые геологические эпохи. Здесь Бунеев ссылается на современные хлор-кальциевые и содовые озера, которые по его мнению, образуются именно таким способом.

Н. В. Тагеева (1955) главным метаморфизирующим фактором считает обменно-адсорбционные процессы, протекающие внутри горных пород и илов, которые она склонна толковать очень широко, распространяя их на все песчано-глинистые породы. На основании своих экспериментов Тагеева делает вывод о том, что погребенные хлоридные щелочноземельно-натриевые бессульфатные воды возникают при взаимодействии морской воды с глинистыми породами в период осадконакопления в прибрежных областях моря. Микробиологическое восстановление сульфатов в погребенной морской воде и обменная адсорбция с глинистыми породами, по мнению Тагеевой, — явления региональные, без одного из них не образовалась бы вода хлор-кальциевого типа. Концентрирование воды происходит благодаря адсорбции частиц  $H_2O$  глиной.

Другие сторонники теории метаморфизации считают глубинные рассолы обычными поверхностными водами, профильтровавшимися в пористой среде и приобретшими высокую минерализацию и особый химический состав вследствие перераспределения воднорастворимых солей между породами и подземными водами посредством выщелачивания и растворения. Но и в этом случае без привлечения реакции катионного обмена происхождение вод хлор-кальциевого типа представляется загадочным.

По В. А. Сулину (1948), химический состав подземных вод определяется условиями их формирования в той или иной конкретной природной обстановке. В глубоко погруженных частях гидрогеологически закрытых структур воды хлор-магниевого типа преобразуются в высокоминерализованные воды хлор-кальциевого типа вследствие того, что в глубинной обстановке идут процессы метаморфизации солевого состава воды и накопление в них хлоридов кальция. Последние накапливаются благодаря реакциям катионного обмена, которые протекают в результате вытеснения поглощенного кальция пород натрием подземных вод. Таким образом, хлориды кальция — специфический компонент подземных вод глубинной обстановки.

В 30-х годах гидрогеологи установили связь происхождения химического состава подземных вод с геологическими условиями. Геологические факторы выступают как движущая сила процессов формирования вод и определяют в каждом конкретном случае их характер и своеобразие. В дальнейшем было замечено, что эта причинная зависимость осложняется действием гидрогеологических факторов, главным образом динамики подземных вод — интенсивностью водообмена в горных породах.

Н. С. Пчелиным (1935) и В. В. Штильмарком (1938) введено понятие о гидрогеохимическом поле, под которым понимается геологический комплекс пород, характеризующийся течением в нем однородных гидрогеохимических процессов, приводящих к образованию близких типов вод. Для складчатых сооружений,

где складки образуют полосы, обычно вытянутые в определенном направлении, применяется термин «гидрогеохимическая зона» (А. М. Овчинников).

Н. И. Толстухин (1938) обосновал по целому ряду геологических признаков выделение провинций минеральных вод, или гидрохимических провинций, в пределах которых распространены определенные группы минеральных вод. В трудах этого исследователя (1955, 1958, 1959) получило дальнейшее развитие учение о гидрохимических зонах артезианских бассейнов.

К. И. Маков во всех своих работах (1944, 1946, 1947, 1948) систематически проводил идею взаимосвязи между геологической историей района и формированием различных типов подземных вод. Он разработал метод структурно-гидрогеологического анализа, который основан на детальном анализе фаций, геотектонических процессов, гидродинамики и гидрогеохимии подземных вод. В оригинальной статье Маков (1948) сообщает, что история формирования подземных вод определяется главным образом тремя факторами: а) фациальными условиями, определяющими возникновение водовмещающих пород и сингенетических подземных вод; б) взаимовлиянием вмещающих пород и воды, определяющим процессы метаморфизации воды; особое значение при этом могут иметь биохимические процессы; в) геотектоникой района.

Н. К. Игнатович (1944) предложил производить гидрогеологическое районирование на основе двух принципов: геологического и гидродинамического. В разработанной им схеме (1947) зональности и условий образования подземных вод фигурируют геохимические зоны (гипергенеза и катагенеза), гидрогеодинамические зоны (активного, затрудненного и застойного водного режима) и гидрогеохимические зоны. Среди последних Игнатович различает зону активного выщелачивания хлоридов и сульфатов, в которой формируются преимущественно пресные гидрокарбонатные воды; зону медленного вымывания из пород солевого комплекса (морских, лагунных и других фаций), в которой формируются воды преимущественно сульфатно-хлоридные, щелочные, термальные, и зону аккумуляции солей, метаморфизации вод, геохимических и физико-химических процессов (диффузия, осмос и др.). В последней зоне формируются высокоминерализованные хлоридно-натриево-кальциевые воды и рассолы.

В настоящее время гидрогеодинамические и гидрогеохимические (гидрохимические) зоны широко используются в гидрогеологии и гидрохимии при всякого рода генетических построениях. Понятия о гидродинамической и гидрохимической вертикальной зональности подвергались дальнейшей разработке и уточнению.

Новое направление в области изучения химии природных вод было создано Г. А. Максимовичем. Еще А. А. Григорьевым

(1934) был предложен термин «химическая география». В несколько ином аспекте к разработке химической географии вод Земли приступил Максимович. В качестве основной химико-географической единицы, характеризующей природные воды, он выдвинул гидрохимическую фацию. Гидрохимические фации — это собственно стадии минерализации, стадии формирования химического состава природных вод, стадии химико-географического процесса природных вод. В различных географических зонах химико-географический процесс формирования природных вод протекает по-разному. В своей монографической работе Г. А. Максимович (1955) описал химическую географию различных видов земных вод: почвенных, грунтовых, пластовых, речных, озерных, вулканических, морских (включая льды) и атмосферных осадков. Необходимо подчеркнуть, что при изучении природных вод он применяет свою особую классификацию и пользуется совершенно иной терминологией, чем принята в данной книге.

В работах А. И. Силина-Бекчурна по региональной гидрогеологии (1949), а также в других его трудах (1958а, 1958б, 1960) обстоятельно прослежена роль колебательных движений в формировании подземных вод. Колебательные движения, по Силину-Бекчурину, изменяют гидродинамический режим и вызывают нарушения равновесия между так называемым солевым комплексом пород и контактирующим с ним водным раствором. Он выделяет несколько разновидностей солевого комплекса пород (термин был предложен А. Н. Бунеевым): нормальный, метаморфизованный, выщелоченный, разрушенный. Согласно Силину-Бекчурину, сохранение вод морского генезиса в породах дочетвертичного возраста ввиду неоднократных движений земной коры возможно лишь в весьма редких случаях. Такой взгляд встречает возражения со стороны многих исследователей.

С целью изучения закономерностей формирования химического состава грунтовых вод Силин-Бекчурин (1956) выполнил ряд экспериментов, показывающих механизм образования различных химических типов вод. Наблюдаемую в аридных климатических условиях пестроту химического состава грунтовых вод можно объяснить реакциями катионного обмена.

В статьях И. К. Зайцева (1958, 1961) о генезисе подземных рассолов удачно применен метод палеогидрогеологического анализа. Согласно Зайцеву, подземные рассолы своим происхождением обязаны процессам лагунного и континентального засоления, вызвавшим формирование галогенных формаций в условиях аридного климата в минувшие геологические эпохи. Связь распространенности рассолов с присутствием соленосных отложений иллюстрируется приложенной к одной из статей (1958) схематической картой. Им также показана роль гидрогеологических структур в формировании подземных вод (1959).

Анализ геологоструктурных условий малоизученных в гидрогеологическом отношении районов дает известную основу для прогностических высказываний о местах нахождения подземных вод, их количестве и качестве. Этот принцип был использован У. М. Ахмедсафиним (1961) при составлении карт прогнозов артезианских бассейнов Казахстана.

В работах О. А. Алекина (1948, 1953) рассматривается влияние на формирование состава природных вод горных пород, почв, организмов, климата и водного режима. Возникающие при этом процессы он делит на две группы. К первой группе относятся процессы взаимодействия воды с породами, почвами и организмами, в результате которых происходит непосредственное обогащение вод ионами и молекулами. Ко второй группе процессов, косвенно влияющих на химический состав воды, относятся процессы, обусловленные главным образом климатическими особенностями и водным режимом.

О. А. Алекиным сформулировано определение термина «метаморфизация», под которым он понимает те изменения химического состава природных вод, которые происходят под влиянием кристаллизации минералов (выпадение солей), катионного обмена и десульфатизации. В книге О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1964) помещена глава о факторах, формирующих ионный сток. В этой главе пространно говорится о процессах взаимодействия вод с породами, почвами, организмами с точки зрения влияния их на химию природных вод.

А. М. Овчинников в одной из своих ранних статей (1934) указал на гидрогеологическое значение познания геологических структур в районах распространения минеральных вод. В статье, опубликованной значительно позднее (1948), подчеркивается роль геологических условий и динамики в формировании химического состава подземных вод. Овчинников считает, что при решении вопроса формирования некоторых типов подземных вод необходимо допускать участие древних вод, сохранившихся от прошлых геологических эпох. Он выдвигает положение: химический состав подземных вод отражает геологическую историю района. В дальнейшем Овчинников (1948) развивает это положение и приходит к заключению, что состав древних вод отражает гидрогеологические условия прошлого (палеогидрогеологию). Палеогидрологическому анализу месторождений минеральных вод им посвящена специальная статья (1958а).

А. М. Овчинников выделяет три основных генетических типа вод (1948): инфильтрационные — атмосферного происхождения; седиментационные — измененные древние воды морских и озерных бассейнов; возрожденные — воды, выделяющиеся при нагревании минералов и горных пород, т. е. переходящие из связанного состояния в свободное. Каждый выделенный тип характеризуется определенными признаками и коэффициентами.

Г. Н. Каменский (1947, 1959) заимствовал из геохимии два термина: «генетические циклы» и «генетические типы». Эти термины он удачно применил к подземным водам, создав, таким образом, свою довольно стройную систему генезиса подземных вод. Он выделяет три генетических цикла: инфильтрационный, или континентальный, морской, или осадочный, метаморфический, или магматический. Конкретное проявление того или иного цикла в определенной геологической обстановке дает тот или иной генетический тип подземных вод. В пределах, например, инфильтрационного цикла Каменский различает три генетических типа: грунтовые воды выщелачивания, грунтовые воды континентального засоления и артезианские воды выщелачивания. Мы не будем здесь останавливаться на описании генетической системы Каменского, поскольку она вошла в учебные пособия. Как уже было сказано, при выяснении происхождения подземных вод он привлекает реакции Гайдингера, Курнакова, катионный обмен, процессы выщелачивания, испарения и пр.

В книге К. В. Филатова (1956) имеется глава, в которой кратко рассматриваются основные факторы формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Филатов выделяет две группы факторов в зависимости от «формы приложения данного фактора к системе подземного раствора» и от «формы воздействия данного фактора на эту систему» (стр. 99). К первой группе факторов он относит геологический, климатический, гидродинамический, биогенный, искусственный, газовый, физико-химический. Они являются внешними факторами по отношению к системе подземного раствора. Во вторую группу попадают факторы физические (температура, давление, концентрация, диффузия), гравитационный, время и пространство.

По Филатову, внешние факторы являются переменными по силе и направлению, внутренние же — постоянно действующими. Особое значение придается гравитационному фактору, который, в отличие от всех других факторов, перечисленных выше, кроме постоянства своего воздействия, характеризуется еще постоянством направления к центру Земли (притяжение).

Е. А. Барс (1958) в статье о гидрохимических исследованиях при поисках нефти рассматривает факторы климатический, геоморфологический, тектонический, литологический, гидрогеологический с точки зрения влияния их на химический состав подземных вод. Перечисленные факторы, по его мнению, должны быть положены в основу интерпретации данных гидрохимической съемки.

А. А. Карцев (1960) указал на важное значение палеогидрогеологических исследований для выяснения вопросов образования месторождений полезных ископаемых. В качестве гидрохи-

мических показателей генезиса и истории подземных вод он предлагает использовать некоторые коэффициенты, характеризующие количественные соотношения между различными компонентами состава вод: натрий — хлорный, хлор — бромный, гелий — аргоновый коэффициенты, а также изотопный состав вод. К числу других параметров, способствующих выяснению истории подземных вод, Карцев относит: воднорастворимые комплексы, современную динамику подземных вод, палеотектонические, палеогеографические, палеогеологические карты и другие данные.

П. А. Крюков (1960) в комплексе процессов, формирующих состав подземных вод, выделяет три основные группы: 1) гидродинамические процессы — перемещение подземных вод под влиянием главным образом гравитационных и тектонических сил; 2) химические процессы, т. е. химические (и биохимические) процессы, протекающие как в самой воде, так и при взаимодействии между водой и минералами вмещающих пород; им принадлежит главная роль в формировании и изменении состава вод; 3) коллоидно-химические поверхностные процессы, к которым относятся, с одной стороны, процессы связывания воды, и, с другой — процессы обменной адсорбции ионов, приводящие к изменению состава растворов.

В. А. Приклонский (1958) подчеркивает важное значение экспериментальных исследований при выяснении закономерностей формирования подземных вод. При помощи экспериментов можно определить роль отдельных факторов в формировании состава вод и дать их примерную количественную оценку. Приклонский указывает на необходимость эмпирического изучения диффузионных и осмотических явлений в глинистых породах, фильтрационного эффекта Коржинского, процессов гравитационного и тектонического уплотнения глин, а также минералообразования.

М. С. Гуревич (1958, 1961) рассмотрел факторы биогенной метаморфизации подземных вод, которая заключается в изменении ионного и газового состава в результате деятельности микроорганизмов. По его мнению, почти все подземные воды биосферы в той или иной степени и на разных этапах своей геологической истории претерпели биогенное изменение химического состава.

Коснемся некоторых новых монографических работ, уделяющих особое внимание проблемам генетической гидрохимии. Н. А. Мариновым и В. Н. Поповым (1963) написана весьма обстоятельная монография по подземным водам Монгольской Народной Республики. В ней имеется специальная глава, касающаяся формирования химического состава подземных вод. На территории Монголии выделены два основных типа подземных вод: грунтовые и артезианские. Химический состав грунто-



вых вод формируется здесь главным образом под влиянием климата, рельефа местности, почвообразовательных и биохимических процессов, обменных реакций между водой и породами.

Формирование же химического состава артезианских вод происходит в другой обстановке, характеризующейся наличием более высоких температур, резко отличными гидродинамическими условиями. Важное значение для формирования химического состава артезианских вод имеет история геологического развития межгорных котловин, внутреннее строение их, состав поглощенного комплекса пород.

В монографии дан обзор существующих гипотез генезиса подземных рассолов. Маринов и Попов считают неприемлемой гипотезу погребенных или седиментационных морских вод для объяснения происхождения рассолов с минерализацией 200—500 г/л, поскольку минерализация морской воды всего лишь 35 г/л.

На основании анализа фактического материала Маринов и Попов заключают, что химический состав артезианских вод Монголии сформировался под влиянием комплекса природных и физико-химических процессов. Самым же важным фактором формирования высокоминерализованных подземных вод Монголии явился аридный климат, господствующий на территории с начала нижнемеловой эпохи до настоящего времени. Залегая первоначально на поверхности, высокоминерализованные воды под влиянием диффузии, колебательных движений и главным образом «под влиянием эффекта струйчато-гравитационного погружения рассолов (по А. Т. Морозову) опускались в водоносную толщу, выдавливая пресные воды вверх» (Маринов, Попов, 1963, стр. 194).

Крупная монография посвящена Е. В. Пиннекером (1966) рассолам Ангара-Ленского артезианского бассейна. В ней трактуются вопросы закономерностей размещения, динамики и формирования уникальных по своему химическому составу рассолов. Последние по генезису разделены на два типа: 1) рассолы выщелачивания (хлоридные натриевые), образовавшиеся путем выщелачивания галогенных отложений и 2) рассолы метаморфизованные (хлоридные кальциевые и кальциево-натриевые), являющиеся продуктом глубокого преобразования рассолов первого типа. Пиннекер отрицает гипотезу седиментационного происхождения рассолов и считает, что все рассолы названного бассейна имеют древнеинфильтрационное происхождение. На основании гидродинамических расчетов он пришел к заключению о движении рассолов в определенном направлении и о многократной смене их в течение геологического времени.

В процессах метаморфизации первичных хлоридных натриевых рассолов Пиннекер отводит ведущую роль катионному обмену ( $\text{Na}^+$  воды обменивается на  $\text{Ca}^{++}$  породы), восстановительным

реакциям, осмотическому и фильтрационному эффекту. Концентрирование же рассолов, как он считает, осуществляется путем подземного испарения, трансляционного и гравитационного перемещения ионов.

Совсем иных взглядов на режим и генезис рассолов артезианских бассейнов Восточной Сибири придерживается Е. А. Басков (1967). Он считает, что как гидродинамические (низкое положение пьезометрических уровней, весьма малые уклоны пьезометров и др.), так и гидрохимические данные свидетельствуют о том, что подсолевые и межсолевые рассолы в Ангара-Ленском, в южных районах Якутского и Тунгусского бассейнов не обладают направленным пластовым движением, а находятся в условиях застойного режима, будучи изолированы от подземных вод верхнего гидродинамического этажа. Они могут иметь только кратковременную связь с дневной поверхностью через возникающие зоны разломов, которые быстро кальматируются, аналогично тому как происходит закупорка скважин при опробовании рассольных горизонтов. По генезису Басков считает рассолы седиментационными и их хлоридный кальциевый состав объясняет процессами диагенеза и катагенеза.

В солидной монографии Ж. Сыдыкова (1966) по гидрогеологии Мугоджар и примугоджарских равнин помещена глава о факторах формирования подземных вод. К ведущим факторам он относит физико-географические: рельеф, климат, поверхностные воды — и геолого-структурный. По последнему признаку произведено районирование подземных вод. Формирование глубинных вод прогибов, расположенных по периферии Уралтау-Мугоджарской складчатой страны, рассматривается на базе палеогидрогеологического анализа. Интересен вывод Сыдыкова о том, что подземные воды Уралтау-Мугоджарской складчатой области находятся в стадии интенсивного рассоления.

Сыдыков различает два типа вод: седиментационные и инфильтрационные. В книге охарактеризована геотермическая обстановка формирования подземных вод и гидрогеологическая закрытость недр. Путем анализа характера нарушенности термодинамических и сопоставления их с геологическими данными он установил наличие в ряде мест разгрузки глубинных вод в верхние подземные горизонты. Для определения степени закрытости структур и водоносных комплексов использованы градиенты минерализации и бромные показатели. Ж. Сыдыковым вычислены гидравлические уклоны, скорости движения подземных вод, циклы водообмена, а также возраст глубинных рассолов по гелиевому методу. Высокая минерализация глубинных вод объяснена действием проблематического фильтрационного эффекта Коржинского.

Противоречивость взглядов в новейших гидрогеологических работах, в особенности на происхождение подземных рассолов,

указывает на отсутствие удовлетворительно разработанной теории формирования подземных вод. По поводу генезиса подземных рассолов существует много гипотез, но количество гипотез, как известно, обратно пропорционально ясности вопроса. Наши сведения о многих гидрохимических процессах в земной коре довольно неопределенны, и поэтому существующие представления являются предварительными или умозрительными. И тем не менее из многочисленных наблюдений и высказываний все же можно выявить некоторые общие положения, позволяющие лучше интерпретировать фактические данные, чем это было возможно несколько лет назад.

В последнее время усилия гидрогеологов в области нефтяной гидрогеологии сосредоточены на выяснении роли геостатического давления в формировании подземных вод, поскольку от этого фактора зависит режим нефтяных вод и влияние их на образование и сохранение нефтяных залежей. С геостатическим давлением связаны наблюдаемые местами аномально высокие пластовые давления. Указанной проблеме посвящены статьи В. Ф. Линецкого, Ю. В. Мухина, Н. Б. Вассоевича, А. Е. Ходькова, Б. М. Яковлева и др.

В нефтяной гидрогеологии возникло новое представление о «седиментационных напорных системах», характеризующихся особым гидродинамическим и гидрохимическим режимом, совершенно отличным от инфильтрационных напорных систем. В седиментационной напорной системе вода поступает не из области питания в обычном смысле этого слова, а из уплотняющихся глинистых пород под воздействием механического давления вышележащих толщ. Эта концепция имеет исключительное значение для понимания образования седиментационных вод морского генезиса и условий сохранности их в недрах земли.

Для установления той роли, какую играют отжимаемые из глинистых толщ растворы в формировании водоносных горизонтов, гидрогеологами и гидрохимиками были произведены экспериментальные исследования по отжиманию поровых растворов из глин или горных растворов (П. А. Крюков, В. Д. Ломтадзе, А. К. Бабинец, А. Н. Козин, Л. И. Номикос и др.). Результаты этих экспериментов наглядно показали, что при уплотнении глин выделяется огромное количество воды. Следовательно, в соответствующих условиях поровые растворы могут являться ведущим фактором формирования запасов и химического состава подземных вод. Некоторые типы глубинных рассолов, по-видимому, представляют собой отжатые из горных пород геостатическим давлением растворы.

Начиная с 1946 г. автор данной книги в своих статьях и монографиях затрагивал вопросы происхождения ионно-солевого состава поверхностных и подземных вод. Причина разнообразия химического состава рассолов соляных озер объяснялась

различиями в условиях питания и природной обстановки местонахождения озер. При исследовании подземных вод зоны выветривания изверженных пород Центрального Казахстана автору удалось подметить зависимость катионного состава вод от минералогических особенностей водовмещающих пород (1956, 1959, 1960, 1962).

Совместно с П. В. Гордеевым автор пришел к заключению, что высокая минерализация грунтовых вод западной части Прикаспийской низменности объясняется не только континентальным соленакоплением, как полагал ранее Г. Н. Каменский, а главным образом морскими трансгрессиями (1962б).

В статьях автора дан также критический разбор теории метаморфизации (1962а), гипотезы подземного испарения (1961) и некоторых других концепций происхождения подземных хлоридно-кальциевых рассолов (1960б, 1963а, 1963б). Сам же автор, придерживаясь гипотезы погребенных, или захороненных, вод, в отличие от других ее сторонников, не рассматривает хлоридные кальциевые рассолы как продукт метаморфизации морских вод современного состава или каких-либо других вод поверхностного происхождения. Он полагает, что глубинные рассолы указанного состава, хотя и не тождественны водам древних морей, но в большинстве случаев носят унаследованный характер, т. е. в той или иной степени отражают состав древних морских бассейнов (1962а).

Последние наши работы посвящены выяснению роли естественных факторов в формировании химического состава подземных вод: катионного обмена (1963), литолого-минералогического состава горных пород (1964а), минералообразования (1964б), гидродинамики (1964д), физико-химических (1965а), физико-географических (1965б). Была высказана своя точка зрения на происхождение некоторых вертикальных гидрохимических зон (1963, 1964).

## *Глава II*

### **О ХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЗДЕЛЕНИЕ ФАКТОРОВ НА ГРУППЫ**

В книге использована классификация О. А. Алекина. Эта классификация проста, легко запоминается и удачно сочетает два принципа химического классифицирования природных вод. По преобладающим ионам воды делятся на классы и группы, а по соотношениям между ионами — на типы. Типы вод позволяют судить о генезисе воды, ее химических свойствах и качествах. Однако данная классификация более годна для систематизации поверхностных вод. Из сферы внимания ее автора выпал очень важный тип подземных вод, названный В. А. Сулиным хлоридно-кальциевым. Чтобы приспособить классификацию О. А. Алекина к подземным водам без нарушения ее цельности, автор предложил тип III разделить на два самостоятельных типа — IIIa и IIIб. После такого деления типы Алекина будут совершенно идентичны типам Сулина. Важно подчеркнуть, что эти же самые типы, но под другими наименованиями фигурируют в классификации, предложенной М. Г. Валяшко еще в 1935 г. для систематизации рассолов соляных озер.

В классификации Валяшко классов и групп нет, а все рассолы делятся на три типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Выделение типов производится по присутствию в рассолах характерных солей. Так, карбонатный (содовый) тип отличается присутствием в рассоле  $\text{NaHCO}_3$ , хлоридный тип — хлоридов кальция. Сульфатный тип в зависимости от наличия в рассоле  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$  Валяшко разделяет на два подтипа: сульфатно-натриевый и хлоридно-магниевый. В данной классификации гидрохимические типы дают возможность прогнозировать состав выпадающих из рассолов солей.

Сопоставляя теперь типы вод по разным классификациям, мы получаем полное совпадение (табл. I).

Сопоставление типов вод по разным классификациям

| М. Г. Валяшко<br>(1935 г.) | В. А. Сулин<br>(1946 г.)                  | О. А. Алекин<br>(1946 г.)             |
|----------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|
| Карбонатный                | Гидрокарбонатно-натриевый                 | Тип первый (I)                        |
| Сульфатный                 | Сульфатно-натриевый<br>Хлоридно-магниевый | Тип второй (II)<br>Тип три «а» (IIIa) |
| Хлоридный                  | Хлоридно-кальциевый                       | Тип три «б» (IIIб)                    |

Таким образом, три крупных исследователя, работающих в различных областях гидрохимии, независимо друг от друга пришли к одному и тому же выводу. Это говорит о том, что гидрохимические типы являются не абстрактными, а объективными, реальными.

Как известно, третий тип классификации Алекина удовлетворяет соотношению  $Cl' > Na'$ . Следовательно, тип IIIб будет характеризоваться соотношением  $Cl' > Na' + Mg''$ , а тип IIIа  $Cl' < Na' + Mg''$ . Разделение третьего типа на два значительно расширяет область применения классификации Алекина. Она становится пригодной для нефтяных вод, озерных и подземных рассолов. Конечно, данная классификация не является универсальной. Она, например, не всегда применима к весьма пресным (ультрапресным) водам с минерализацией до 20—50 мг/л, в которых преобладающими могут быть ионы кремневой кислоты.

Всякие существенные изменения в соотношениях между ионами знаменуют появление нового качества и, следовательно, могут служить основанием для выделения нового типа. Такие соли, как  $CaSO_4$  и  $MgSO_4$ , придают водам специфические особенности. В неопубликованных классификациях А. Г. Бергмана и Н. С. Разницина выделено шесть гидрохимических типов.

Объединяя эквивалентные количества катионов и анионов по методу Фрезениуса, мы получим солевой состав воды. Конечно, подобное комбинирование является гипотетическим, так как в растворах присутствуют преимущественно ионы, а не соли. Однако для выяснения генезиса вод и для практических целей интерпретация гидрохимических данных строится нами преимущественно на представлении об их солевом составе. Солевая форма позволяет дать предварительное суждение о вкусовых качествах воды, об ее ирригационных, технических и биологических свойствах. И в нашей работе иногда используется солевая форма выражения результатов анализа вод.

Например, к содовым относятся воды, содержащие в себе то или иное количество гидрокарбонатов натрия. Однако, не прибегая к пересчету в солевую форму, принадлежность вод к содовому типу определяют при помощи соотношения  $\text{HCO}_3' > \text{Ca}'' + \text{Mg}''$  или  $\text{Na}' > \text{Cl}' + \text{SO}_4''$ . Чем резче выражено это неравенство, тем больше содержится в воде соды и тем ярче проявляются ее щелочные свойства. Уместно здесь подчеркнуть, что не всегда воды, в которых преобладают ионы гидрокарбонатные и натрия, относятся к содовым. Например, воду состава (в мг-экв/л):  $\text{Ca}''$  3,2;  $\text{Mg}''$  1,7;  $\text{Na}'$  3,6;  $\text{SO}_4''$  2,9;  $\text{HCO}_3'$  4,4;  $\text{Cl}'$  1,1 по преобладающим ионам следует назвать гидрокарбонатной кальциево-натриевой, т. е., казалось бы, что в ней преобладают гидрокарбонаты натрия и гидрокарбонаты кальция. Между тем доминирующей солью этой воды являются только гидрокарбонаты кальция, а гидрокарбонатов натрия совсем нет, т. е. она не обладает свойствами содовых вод. При упаривании подобной воды мы соды не получим. На этом наглядном примере, взятом из книги Ю. П. Никольской (1961), можно убедиться, что принцип классификации вод по преобладающим ионам является недостаточным. Необходимо, стало быть, учитывать и соотношения между ионами, дающими представление о составе солей в водах.

Точно так же хлоридные натриево-кальциевые воды не всегда содержат хлориды кальция. Возьмем воду следующего состава (в % экв.):  $\text{Cl}'$  58,  $\text{SO}_4''$  24,  $\text{HCO}_3'$  18,  $\text{Na}'$  40,  $\text{Mg}''$  19,  $\text{Ca}''$  41. По преобладающим ионам данную воду следует именовать хлоридной натриево-кальциевой, но в солевом составе ее хлоридов кальция нет, так как при пересчете ионной формы в солевую получаем  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Специфической солью, придающей этой воде типичность, будет  $\text{MgCl}_2$ . Рассматриваемая вода относится к типу IIIa, поскольку характеризуется коэффициентами  $\text{Cl}' > \text{Na}'$ ,  $\text{Cl}' < \text{Na}' + \text{Mg}''$ . К типу IIIa относятся воды морей, соляных озер, грунтовые воды континентального засоления. К водам же типа IIIб принадлежат глубинные хлоридные воды закрытых в гидрогеологическом отношении структур. Они характеризуются соотношением  $\text{Cl}' > \text{Na}' + \text{Ca}''$ , и чем лучше выражено это неравенство, тем типичнее вода и тем больше содержится в ней хлоридов кальция.

При формальном подходе к выделению типа воды можно прийти к ложному заключению, если брать за основу компоненты, имеющие низкие концентрации. Яркими представителями второго типа вод являются широко распространенные в природе гидрокарбонатные кальциевые или магниевые-кальциевые воды. В них в незначительных количествах всегда содержатся ионы

$\text{Cl}'$  и  $\text{Na}'$ , причем нередко имеет место неравенство  $\text{Cl}' > \text{Na}'$ , на основании чего эти воды относят к третьему типу.

Однако превалирование  $\text{Cl}'$  над  $\text{Na}'$  обычно связано с неточностью анализа, поскольку содержание  $\text{Na}'$  определяется по разности. Поэтому в данном случае указанное соотношение нельзя брать за основу, а следует исходить из общего химического облика воды.

В гидрохимической номенклатуре наблюдается разноречие. Одна и та же вода разными исследователями называется по-разному. При составлении химического названия воды необходимо соблюдать элементарные правила русского языка, согласно которым основное прилагательное пишется полностью, а прилагательное, указывающее на второстепенное свойство предмета, пишется сокращенно (И. К. Зайцев, 1961). Если в химическом составе преобладают анионы хлоридный и сульфатный, причем сульфатного больше, чем хлоридного, то воду следует называть хлоридно-сульфатной, а не сульфатно-хлоридной.

Под факторами формирования химического состава природных вод понимаются движущие силы (причины), обуславливающие течение разнообразных процессов, которые вызывают изменение минерализации и химического состава вод. Среди факторов рационально различать главные (ведущие) и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие, которые непосредственно влияют на состав воды, к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредствованно, т. е. через посредство прямых факторов. Например, тектонические движения являются косвенным фактором, так как под их воздействием из водоупорных глин может выжиматься вода и, поступая в водоносный горизонт, изменять в нем химический состав вод. Горные породы — прямой фактор: растворяясь, они непосредственно обогащают природную воду ионами и молекулами.

По характеру своего воздействия факторы формирования химического состава подземных вод можно разделить на следующие группы: физико-географические, геологические, гидрогеологические, физико-химические, физические, биологические и искусственные. Очевидно, эти же факторы, но по-другому, формируют состав поверхностных вод. Если же обратиться к атмосферным осадкам, то, кроме перечисленных здесь, действуют факторы метеорологические, космические, морские акватории, а вместо гидрогеологических на сцену выступают факторы гидрологические (Посохов, 1968). В следующих главах изложено описание перечисленных групп факторов формирования химического состава подземных вод, за исключением искусственных факторов, которые ввиду своей специфичности заслуживают специального рассмотрения.



### *Глава III*

## **ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

К этой группе факторов относятся рельеф, гидрографическая сеть, климат, процессы выветривания, почвенный покров и растительность. Последний фактор принадлежит также к группе биологических факторов и рассматривается в главе VIII.

### **1. Рельеф**

Рельеф является косвенным фактором формирования состава вод. Он оказывает влияние на условия водообмена, а от последних зависят минерализация и химический состав природных вод. Степень расчлененности рельефа определяет размеры поверхностного стока и дренированность подземных вод. Чем расчлененнее рельеф, тем интенсивнее водообмен и тем более благоприятные условия создаются для формирования пресных вод.

Роль рассматриваемого фактора более четко выступает в горных районах, где расчлененный рельеф создает отдельные орографические единицы с самостоятельным водным режимом, в которых можно уловить тесную связь химии вод с составом пород. В подобных условиях дает хороший эффект применение гидрохимических критериев при поисках рудных месторождений. При сильно расчлененном рельефе более вероятно расположение рудных тел вблизи поверхности, и окисление тех или иных участков этих тел идет интенсивнее. Значительную роль при этом играет экспозиция склонов, поскольку на южных склонах процессы химического выветривания протекают более интенсивно.

В районах с сильно расчлененным рельефом, где уровень грунтовых вод залегает на значительной глубине, амплитуда колебания минерализации грунтовых вод меньше, чем в слабо-расчлененных районах, но проявляются эти колебания более

резко, что объясняется большей динамичностью вод по сравнению с водами слабодренированных районов (Коноплянцев, Ковалевский, Сменова, 1963).

На равнинных пространствах, а также в условиях мелкобугристого рельефа отмечается пестрота минерализации и состава грунтовых вод. Существенное значение имеют здесь такие элементы рельефа, как лиманы, степные блюдца, старичные ложбины и др. К еле уловимым на фоне ровной поверхности степным западинам, как известно, приурочены линзы пресных вод, окруженных и подстилаемых снизу солеными водами. В областях с аридным климатом рельеф выступает в качестве одного из ведущих факторов формирования природных вод. Если бессточная котловина собирает поверхностный сток и одновременно дренирует подземные воды (является местом их разгрузки), то вследствие высокой испаряемости в котловине образуется соляное или самосадочное озеро. Если дно бессточной котловины лежит выше уровня грунтовых вод и в то же время она аккумулирует поверхностные воды, то при достаточной проницаемости пород, слагающих ее дно, котловина может явиться «областью питания» грунтовых вод и под ее дном сформируется линза пресных или солоноватых вод. По П. В. Гордееву (1959), наиболее благоприятными формами рельефа для образования линз пресных и солоноватых вод являются небольшие по площади, но глубокие котловины, имеющие водосборы значительных размеров.

Таким образом, для выяснения влияния рельефа на гидрохимию надо учитывать и геологическое строение форм рельефа, т. е. решать этот вопрос на базе геоморфологического анализа.

В районах, в недалеком прошлом покрытых морскими водами, функции рельефа сводятся к перераспределению солей поровых растворов, которые сохранились после ухода моря в породах, слагающих эти районы. На перераспределение солей оказывает влияние не только макро- и мезорельеф, но и микро-рельеф. Так, положительные формы рельефа являются местами рассоления, а отрицательные — засоления, причем эти явления сопровождаются катионным обменом и смешением вод разного состава.

Примером таких районов служит Прикаспийская низменность, которая неоднократно покрывалась морем; последняя трансгрессия имела место примерно 20 тысяч лет назад. Несмотря на такой период времени, соли в грунтовых водах Прикаспийской низменности имеют не континентальное, а в основном морское происхождение (Посохов и Гордеев, 1962; Самарина, 1963). Однако на отдельных участках легкорастворимые компоненты морского солевого комплекса уже вымыты и выщелачиванию подвергается менее растворимый гипс. Наряду с этим имеют место реакции катионного обмена, приводящие к возник-

повнению вторичных сульфатных натриевых вод. Наиболее интенсивно вынос солей осуществляется по склонам понижений, под днищами которых формируются линзы пресных и солоноватых вод. Химический состав вод линз фиксирует уже следующую стадию рассоления, что проявляется в уменьшении содержания солей в водах, в появлении иных ассоциаций ионов и в доминировании первого (содового) типа — характерного признака далеко зашедшего процесса рассоления. График химического

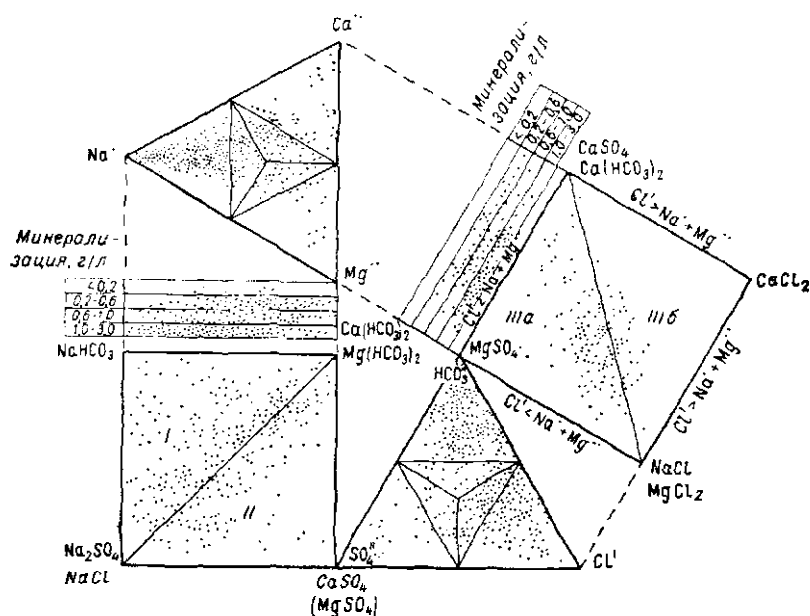


Рис. 1. График химического состава линз пресных и слабосоленых вод в Хвалынских и Хазарских отложениях (минерализация менее 3 г/л).

состава грунтовых вод хвалынских и хазарских отложений северо-западной части Прикаспийской низменности (рис. 1) наглядно подчеркивает широкое разнообразие ионного состава этих вод, и одним из факторов дифференциации в данных условиях является рельеф.

Из графика, способ построения которого описан в нашем учебном пособии (Посохов, 1965), видно, что по анионному составу (правый треугольник) воды принадлежат к гидрокарбонатному, хлоридному, хлоридно-гидрокарбонатному и смешанному классам. Представителей сульфатного класса почти нет. По катионам (верхний треугольник) воды относятся либо к натриевой группе, либо имеют смешанный катионный состав.

Отсутствие сульфатных вод и преобладание в них ионов натрия подчеркивает связь вод с морем. Тип рассматриваемых вод выражен слабо, точки состава их находятся вблизи диагоналей. Это обстоятельство указывает на процессы смешения морских вод с континентальными. При наличии ярко выраженных типов по графику можно получить наглядное представление и о солевом составе вод.

Я. Е. Арш (1961) на примере Тургайской впадины показал, что в условиях неравномерной изрезанности рельефа накопление солей в почвах и засоление грунтовых вод идет с различной интенсивностью. На плоских водоразделах с почти горизонтальным залеганием пластов грунтовые воды сильнее засоляются, чем поверхностные воды, которые остаются пресными. При расчлененном рельефе на водораздельных участках поверхностные воды пресные, а в понижениях — соленые. Грунтовые же воды в этом случае на водоразделах и на склонах в связи с хорошим оттоком не засоляются.

Интересную зависимость между рельефом и агрессивностью вод подметил А. А. Бродский (1963). Как известно, одним из факторов, определяющих агрессивность подземных вод, является интенсивный водообмен. Большой агрессивностью характеризуются грунтовые воды водоразделов — главной области их питания. Агрессивность их повышается по мере приближения к долине реки, являющейся их дренажем. Наиболее агрессивные воды формируются у бровки долины реки. Неагрессивные воды приурочены к пологим частям склона. В ряде высокогорных районов с сильно расчлененным рельефом и большим количеством атмосферных осадков агрессивные грунтовые воды также могут развиваться в известняках.

В слабо расчлененных районах Центрального Казахстана агрессивные воды приурочены лишь к отдельным вершинам, сложенным химически инертными породами (эффузионными и интрузивными) и являющимся местными областями питания. Все остальные пространства, включая и отдельные сложенные известняками возвышенности, заняты неагрессивными грунтовыми водами.

В районах, где обстановка благоприятствует быстрому расходованию агрессивной углекислоты (слабая расчлененность рельефа, высокая химическая активность пород), грунтовые воды вообще не агрессивны. В районах же, где расходование агрессивной углекислоты идет медленно (сильная изрезанность рельефа, слабая химическая активность пород), грунтовые воды часто обладают агрессивностью.

Несколько иная взаимосвязь наблюдается между рельефом и накоплением ресурсов подземных вод. Рельеф перераспределяет выпадающие на земную поверхность осадки, вследствие чего на возвышенностях и их склонах усиливается поверхностный сток

и условия питания подземных вод ухудшаются. Наоборот, в пониженных формах рельефа поверхностный сток замедляется и увеличивается инфильтрация вод в почву; это способствует накоплению запасов подземных вод. Например, результаты буровых работ на воду показали повышенную водоносность известняково-мергельных и меловых пород на низких террасах Дона, Донца, Упы по сравнению с верхними террасами и водораздельными участками (Миркин, 1960). Помимо рельефа, в данных условиях, очевидно, большее значение имеет различная трещиноватость известняково-мергельной толщи.

## 2. Гидрографическая сеть

Гидрографическая сеть (гидрологический фактор), так же как и рельеф, — косвенный фактор формирования состава подземных вод. Существенное значение имеет густота гидрографической сети, глубина эрозионного вреза, режим и химический состав речных и озерных вод, характер взаимоотношения речных вод с подземными. Густая гидрографическая сеть способствует водообмену в водоносных горизонтах, выносу солей из них и обуславливает формирование пресных грунтовых вод. В условиях редкой сети подземный сток затруднен, что вызывает повышение минерализации грунтовых вод. Все режимные изменения в реках сказываются на подземных водах прибрежной полосы.

По характеру взаимодействия в зависимости от климатических и гидрогеологических условий выделяют несколько типов взаимосвязи поверхностных вод с грунтовыми. В пределах зоны избыточного и умеренного увлажнения долины рек и котловины озер большую часть года дренируют грунтовые воды и только весной паводковые воды питают их. В зоне недостаточного увлажнения реки (Или, Сырдарья, Амударья и др.) в течение почти всего года питают грунтовые воды. Во время паводка размеры такого питания увеличиваются. Отметим еще один тип, распространенный в областях карста, горных районах, конусах выноса, характеризующийся постоянным питанием подземных вод водами рек. Несколько своеобразен режим рек Центрального Казахстана, который отличается исключительно резкой и высокой волной половодья и низким (до полного пересыхания рек) стоком в летнее время. Эти реки либо сбрасывают свои паводковые воды в бессточные озера, либо питают ими подземные водоносные горизонты.

Если речные воды частично или полностью расходуются на пополнение запасов водоносных горизонтов, они, естественно, выступают в роли прямого фактора формирования состава подземных вод. Согласно О. А. Алекину и Л. В. Бражниковой (1957),

средний химический состав речной воды для больших бассейнов на определенном отрезке времени является более или менее определенной величиной. Средняя годовая величина минерализации изменяется от 52,4 мг/л (для влажных территорий) до 344 мг/л (для засушливых территорий).

Как правило, менее минерализованные паводковые воды уменьшают минерализацию и изменяют химический состав грунтовых вод в затопляемой полосе, хотя влияние это не должно распространяться на большую глубину. В области сухих степей и пустынь минерализация паводковых вод в начальный период паводка может быть более высокой, чем в конечной его стадии. Например, в 1950 г. паводковые воды р. Сарысу 11 апреля имели минерализацию 3,03 г/л, а 21 апреля — 1,97 г/л (Посохов, 1960). Аналогичное явление констатировано К. Г. Лазаревым (1957) на Амударье. Этот любопытный факт скорее всего можно объяснить смыванием и растворением накопившихся за год солей на площади бассейна первыми же массами весенних вод. Вероятность такого предположения подтверждается химическим составом вод: в конце паводка содержание ионов хлора и натрия резко снижается. В дальнейшем минерализация падает, так как воды текут уже по промытым путям.

Реки Или, Сырдарья, Амударья и другие, транзитом пересекающие зону пустынь, в течение всего года питают грунтовые воды пустынь. В зависимости от удаленности питающих рек грунтовые воды по химическому составу представляют различные стадии метаморфизации речных вод, происходящей в результате процессов испарения и взаимодействия с водоносными породами.

Воды названных рек, как и вообще подавляющего большинства рек, относятся к типу II. Отсюда следует, что и грунтовые воды, формирующиеся путем инфильтрации речных вод, будут также относиться к типу II, причем этот тип сохраняется на любой стадии испарительного концентрирования. Только в результате обменных реакций тип II может превратиться в тип IIIа и в очень редких случаях — в тип IIIб. В этом можно убедиться, проследив судьбу речных вод в бессточных озерах, где их минерализация резко увеличивается, достигая иногда стадии насыщения. Соляные озера с речным соленакоплением относятся, как правило, к типу II (сульфатному) (Посохов, 1955).

Могут ли соляные озера участвовать в питании грунтовых вод и быть источниками их засоления? Занимая наименее высокие части бессточных впадин, соляные озера обычно дренируют как поверхностные, так и подземные воды. Кроме того, дно соляных озер слагают илистые водонепроницаемые отложения. Подземные воды, залегающие на некоторой глубине под озером и обладающие иногда значительным напором, пробивают в отдельных пунктах слой донного ила и образуют на дне соляных озер восхо-

дающие источники, вокруг которых создается опресненная зона. Однако для самих озерных вод илистое дно служит вполне надежным водоупором даже в таких исключительных случаях, когда зеркало грунтовых вод расположено ниже дна озера и под илами лежат песчаные отложения. Тем не менее миграция солей через илистое дно происходит путем диффузии, чему способствуют силы гравитации, и если подозерные грунтовые воды мало подвижны, они постепенно засоляются, достигая стадии рассолов. При высоком стоянии уровня озера тяжелые соленые воды и рассолы могут фильтроваться в песчаные берега и засаливать грунтовые воды.

Установлены значительные вековые колебания уровней таких крупных водных бассейнов, как Арал и Балхаш. При подъеме их уровней подвергаются затоплению обширные низменные территории, прилегающие к этим водоемам. За счет инфильтрации озерных вод на затопленных территориях формируются подземные воды того же состава, что и вода озер. Спад уровней сопровождается отступанием береговой линии и осушением местности. Однако вытеснение озерных вод из водоносных горизонтов совершается в течение длительного времени, исчисляемого сотнями и тысячами лет, так как скорости движения грунтовых вод в подобных условиях ничтожны. Так, по данным М. А. Погребинского (1963), уклоны грунтовых вод в Южном Прибалхашье порядка 0,0002—0,0006. При невысоких фильтрационных свойствах водоносных пород ( $K=3\div7$  м/сут.) воды здесь практически застойны. Составленная Погребинским схематическая карта гидронизогипс грунтовых вод Южного Прибалхашья позволяет высказать предположение, что питание грунтовых вод поступает не только со стороны окаймляющих пустыню горных возвышенностей, но и со стороны оз. Балхаш.

Коснемся влияния моря на формирование состава подземных вод. Моря обычно являются областями разгрузки подземных и, в частности, артезианских вод. Выходы источников с пресной водой на дне морей обнаруживаются не только вблизи, но иногда вдали от береговой линии. Режим подземных вод в прибрежной полосе находится под воздействием моря. Как пишет В. Н. Шелкачев (1948), в прибрежных артезианских скважинах наблюдаются периодические колебания пьезометрических уровней воды, вызываемые океанскими приливами. Эти колебания несколько отстают от океанской волны прилива, и величина их амплитуды не достигает высоты приливной волны. Подобные явления обусловлены большой скоростью передачи гидростатического давления и никак не фиксируются в химическом составе артезианских вод. Влияние моря на состав подземной воды скажется в том случае, если в ходе эксплуатации скважины, расположенной вблизи моря, ее динамический уровень опустится ниже уровня моря, а депрессионная воронка пересечет береговую

линию. Морская соленая вода устремится к скважине, будет примешиваться к пресной подземной воде и при дальнейшей эксплуатации может полностью оттеснить пресную воду от скважины.

Море выступает в качестве прямого и ведущего фактора формирования подземных вод в периоды морских трансгрессий. Некоторые исследователи недооценивают роль этого фактора. Например, А. А. Карцев (1963) считает, что «морская инфильтрация в коренные породы с заменой имевшихся в них вод иного происхождения на морскую воду не имеет большого значения, так как при трансгрессии море перекрывает породы, уже заполненные водами, а для вытеснения последних морской водой обычно не создается достаточного перепада напоров» (стр. 64). Как показывают опыты М. Г. Валяшко с соавторами (1963), вытеснение пресных вод солеными водами в пористой среде вполне возможно, если последние залегают выше первых. Подобное перемещение осуществляется струями более тяжелых вод вниз, а более легких вод — вверх. Равновесие наступит тогда, когда жидкости распределяются по удельному весу: с большим — внизу, с меньшим — сверху.

Крупные трансгрессии, обусловленные опусканием земной коры, сопровождаются образованием мощных осадочных отложений, в которых захороняются морские воды. Так формируются подземные воды седиментационного генезиса. При мелких трансгрессиях отлагаются менее мощные осадки, которые также пропитываются морскими водами, и после отступления моря на покрывавшейся трансгрессией территории первый от поверхности водоносный горизонт будет представлен грунтовыми водами морского происхождения (Прикаспийская низменность).

### 3. Климат

Климат является важнейшим косвенным фактором, создающим как бы общий фон, на котором развиваются процессы, непосредственно влияющие на химию природных вод (Алекин, 1953). Некоторые исследователи относят климат к прямым факторам. Такие климатические элементы, как атмосферные осадки, непосредственно воздействуют на состав вод. Климат прежде всего определяет метеорологические условия, от которых зависит режим поверхностных и грунтовых вод, а также вод более глубоко залегающих горизонтов. Большое количество выпадающих осадков при невысоких температурах воздуха и, следовательно, небольшом испарении создает большое увлажнение местности. Усиленный же сток способствует образованию малой минерализации воды из-за большого ее разбавления. Наоборот, малое количество осадков, сопровождаемое сильным испарением, определяет малую увлажненность местности,



в результате чего наблюдается повышенная минерализация воды. В аридном климате на минерализацию поверхностных и грунтовых вод оказывает решающее влияние так называемое испарительное концентрирование.

К основным метеорологическим элементам, воздействующим на состав природных вод, относятся атмосферные осадки, температура и испарение.

Атмосферные осадки. Атмосферные осадки вызывают существенные изменения запасов, минерализации и состава подземных вод. Однако не все атмосферные осадки участвуют в пополнении запасов подземных вод. Наиболее эффективными в этом отношении являются максимальные осадки, часть которых, инфильтруясь в почву, достигает уровня грунтовых вод. В зависимости от годового хода осадков максимальное их количество может выпадать весной или летом (континентальный тип), или осенью (морской тип), или зимой (среднеазиатский тип), или весной и осенью (закавказско-туранский тип) и т. д. (Борисов, 1948). Таким образом, чтобы определить роль атмосферных осадков в формировании подземных вод данного района, нужно исходить из химического состава максимальных или эффективных осадков, так как осадки, выпадающие в небольших количествах и к тому же при сильном испарении, обыкновенно не достигают поверхности грунтовых вод. В пустынях Средней Азии и Казахстана эффективными чаще всего являются осенне-весенние осадки и талые снеговые воды; летние же дожди целиком уходят на испарение.

Первая стадия формирования поверхностных и подземных вод осуществляется в атмосфере. Если роль атмосферных осадков в пополнении запасов подземных вод представляется совершенно определенной, хотя мы не всегда располагаем надежными количественными характеристиками о величине инфильтрации в почву, то в отношении влияния их на химию подземных вод данные весьма ограничены и в связи с этим высказываются противоречивые суждения.

Из всех разновидностей природных вод наименее изученными в химическом отношении следует считать метеорные воды, что объясняется как сложностью химического анализа ввиду низкой минерализации гидрометеоров, так и отсутствием до самого последнего времени общепринятой совершенной методики отбора проб осадков. Об ионно-солевом составе этой категории вод пока мало данных, хотя изучение их началось очень давно. Чтобы правильно подойти к решению затронутого вопроса, необходимо разобраться сначала в процессах формирования самих осадков.

Формирование химического состава атмосферных осадков происходит под влиянием морских акваторий, почвенно-геологических, космических, орографических, климатических,

метеорологических, физико-химических, биологических и искусственных факторов (Посохов, 1968). Какова роль морских акваторий в формировании химического состава атмосферных осадков? Простое сопоставление состава морской и метеорной воды не дает нам ответа на этот вопрос, так как в процессе образования ядер конденсации осуществляется дифференциация ионно-солевого состава воды и, кроме того, сами по себе газы атмосферы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) являются источником возникновения ионов.

В рассматриваемой проблеме сложились две концепции. Согласно одной из них, влияние морей простирается далеко в глубь континентов, причем ядра конденсации имеют в основном морской генезис, согласно же другой, ведущая роль морей в снабжении атмосферы ионами ограничивается пределами узкой прибрежной полосы, а значение морских солей в химическом составе гидрометеоров на континенте либо считается незначительным, либо совершенно игнорируется. Основываясь на наблюдениях, экспериментах и косвенных данных, сторонник первой концепции Р. И. Грабовский (1956) утверждает, что океан является по отношению к атмосфере мощным источником частиц морской соли и ядер конденсации. Приводится такое доказательство, как устойчивость солености внутренних морей: приток солей в них компенсируется оттоком путем импัลверизации. В действительности же в таком внутреннем море, как Каспийское, главным регулятором является не вынос из него солей с брызгами морской воды, а аккумуляция огромных запасов солей в заливе Кара-Богаз-Гол.

На основании данных о повторяемости сильных ветров (10—16 м/сек.) Грабовский подсчитал, что с поверхности Мирового океана в атмосферу выносятся не менее  $27 \cdot 10^9$  т морских солей за год, в том числе хлоридов  $15 \cdot 10^9$  т. Осадки удаляют из атмосферы, по его же оценке, около  $2,5 \cdot 10^9$  т морских солей за год. Таким образом, Мировой океан с избытком обеспечивает процессы облакообразования на континенте наиболее активными ядрами конденсации. Можно бы согласиться с этими выводами, если бы на континенте не существовали свои мощные поставщики в атмосферу разнообразных аэрозолей: почвы, горные породы, соляные озера, лесные массивы, промышленные центры и населенные пункты.

Н. А. Булинская и Т. К. Жаворонкина (1958), исходя из схемы В. В. Шулейкина о механизме муссонной циркуляции в атмосфере, пришли к заключению, что перенос солей с моря на материк обусловлен основными закономерностями циркуляции атмосферы. Кристаллики морских солей поднимаются в воздух штормами и в январе могут переноситься на материк при помощи антимуссонной составляющей циркуляции атмосферы на уровне 2—5 км. В летнее время атмосферные осадки, образующиеся на уровне 1—5 км, попадают на сушу менее обо-

гащенными ионами хлора. По мнению Жаворонкиной, соли, выпадающие вместе с атмосферными осадками на поверхность почвы в различных точках континентов, имеют в значительной мере морское происхождение.

Морская гипотеза происхождения солей в атмосфере слабо разработана с гидрохимической стороны. Не изучен процесс образования кристалликов при испарении в воздухе капель морской воды. Правда, хорошо известен порядок выпадения солей при испарении больших объемов морской воды, тем не менее кристаллизация солей в морской капле, взвешенной в воздухе, очевидно, будет идти совсем по-другому.

Микрористаллические исследования Л. К. Блинова, М. И. Беляева и других показали (цитирую по Т. К. Жаворонкиной), что обычно в центре капли образуется крупный кубический кристалл правильной системы (по-видимому, галит), а вокруг него большое количество мелких кристаллов. Основная масса морских аэрозолей должна состоять из галита, поскольку на долю хлористого натрия в морской воде приходится около 80% экв.

При миграции морских солей в виде аэрозолей крупные кристаллы галита под действием силы тяжести будут, очевидно, оседать раньше, чем другие соли. Этим обстоятельством Жаворонкина (1958) объясняет непрерывное уменьшение содержания хлоридов от моря в глубь материков. Автор считает, что при продвижении в глубь континента должно увеличиваться в осад-

ках соотношение  $\frac{\text{Mg}^+}{\text{Cl}^-}$ , так как кристаллы карналлита и гексагидрита падают медленно. Т. К. Жаворонкиной сделан теоретический расчет, который, по ее мнению, согласуется с натурными данными. Тем не менее произведенные позднее более широкие исследования гидрохимии атмосферных осадков (Дроздова с соавторами, 1964) не подтвердили существования подобной закономерности. И это вполне понятно. Основная масса ионов магния остается в водной фазе (бишофитовая стадия) и не может мигрировать в виде аэрозолей. Доля же гексагидрита и карналлита в общей массе морских солей настолько ничтожна, что эти две соли никак не могут обеспечить атмосферу ощутимым количеством ядер конденсации. К тому же карналлит может кристаллизоваться при низкой влажности, поскольку его кристаллы сыреют и расплываются в воздухе. По-видимому, гораздо большее значение для образования ядер конденсации имеют гипс и кальцит.

Многие исследователи используют хлориды как индикаторы морского происхождения солей в атмосфере. Чтобы определить долю морских солей в атмосферных осадках, применяют метод С. А. Дурова и Н. Е. Федоровой (1955), которые считали, что

весь хлор имеет морское происхождение, а доля других компонентов пропорциональна их содержанию в морской воде. Однако, производя такого рода расчеты, можно прийти к парадоксальному выводу: больше всего морских солей содержится в гидрометеорах удаленных от морей районов Средней Азии и Казахстана. Подобные расчеты являются формальными и не отражают действительного положения вещей. Даже в осадках у самого моря ввиду густой населенности морских побережий не весь хлор имеет морское происхождение.

Влияние морей зависит от климатических условий побережья. Аридный климат способствует кристаллизации солей из морских капель и миграции их в сухом виде в глубь континентов. Преобладающее влияние морских акваторий может, очевидно, распространяться на осадки таких районов, где поверхность земли слабо снабжает атмосферу аэрозолями. Эпизодически же, в период усиленной циркуляции атмосферы, морские соли могут переноситься на большие расстояния и вызывать временные изменения состава метеорной воды.

Миграция солей с суши на море осуществляется не только в виде поверхностного и подземного стока, но и воздушным путем, поэтому осадки, выпадающие на море, содержат примесь континентальных солей. Х. Юнге (1965) пришел к заключению, что влияние компонентов континентального происхождения может проследиваться до середины океана. Это вполне согласуется с временем жизни аэрозолей до нескольких недель. По мнению Юнге, влияние континентальных аэрозолей сказывается, например, на составе льда Гренландии, так как соотношение составных частей в ионном составе льда отличается от соотношения для морской воды, хотя Гренландия окружена океаном.

Атмосферная пыль, по-видимому, имеет значение в морском осадкообразовании. Наблюдения ряда исследователей подтверждают выпадение континентальной пыли как на поверхность морей, океанов, так и на льды Арктики и Антарктики (Бруевич и Гудков, 1954).

Рассмотрим химический состав осадков Антарктиды, 85,3% площади которой покрыто льдом и где местный источник поступления аэрозолей в атмосферу практически отсутствует. Согласно данным А. А. Матвеева (1961), минерализация осадков (снега) Антарктиды на профиле Мирный — Восток колеблется от 1 до 8 мг/л. Химический состав их отличается разнообразием, что обусловлено, с одной стороны, огромной протяженностью профиля (1500 км) и, с другой — сложным генезисом осадков. По преобладающим ионам осадки в Антарктиде преимущественно гидрокарбонатные кальциевые, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые и более сложного состава. Встречаются также хлоридные натриевые и как исключение хлоридные кальциевые осадки. О генезисе ионно-солевого состава можно судить по

количественным соотношениям. Большое содержание в рассматриваемых осадках  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , несомненно, свидетельствует о приносе их воздушными массами с континента. Однако континентальным осадкам с минерализацией 1—8 мг/л совершенно несвойственна высокая концентрация хлоридов, каковую мы наблюдаем в данном случае. Следовательно, ионный состав осадков Антарктиды имеет континентально-морское происхождение.

Одним из мощных поставщиков аэрозолей в атмосферу являются соляные самосадочные озера. Соли захватываются сухим ветром в виде частиц рассола с водного зеркала или в виде кристалликов солей с высохшей поверхности озера. Особенно большой вынос солей происходит при частичном или полном высыхании озера. О масштабах развевания можно судить по водно-солевому балансу озер во многолетнем разрезе. Озера, будучи расположены на дне крупных бессточных котловин, ежегодно аккумулируют тысячи тонн солей. Даже для небольших самосадочных озер ежегодное поступление хлоридов натрия выражается десятками и сотнями тонн (Посохов, 1955). Однако в сформировавшемся самосадочном озере прогрессивного накопления солей не наблюдается. Запасы его остаются более или менее постоянными, так как соли, поступающие в озеро с водой весной или осенью, летом уносятся ветром. В сухие годы преобладающее значение приобретает вынос солей, во влажные, наоборот. В результате этого соляной водоем находится в стадии длительного устойчивого соляного баланса.

В Центральном Казахстане в исключительно сухие 1939—1940 гг. многие крупные пресные и соляные озера полностью высыхали, а отложившиеся в них соли были выдуты ветром. Так, значительная часть соляного оз. Тениз Нурынское (1500 км<sup>2</sup>) превратилась в голый сор. По подсчетам А. В. Николаева (1936), из этого озера путем выпаривания можно было бы добыть 400 млн. т. мирабилита. Если допустить, что половина этого количества соли была развевана, то получим внушительную цифру  $2 \cdot 10^8$  т. Чтобы оценить ее значение, сопоставим с результатами расчетов Р. И. Грабовского (1956), согласно которым с поверхности Мирового океана в атмосферу выносятся не менее  $27 \cdot 10^9$  т морской соли за год.

Процесс выдувания солей носит избирательный характер. При полном усыхании поверхностной рапы самосадочного хлоридного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Эта верхняя корка как раз подвергается развеванию. В сульфатном озере зимой образуется новосадка мирабилита, которая, летом обезвоживаясь, становится достоянием ветра. Сульфатная корка солончаков значительно легче подвергается ветровой эрозии, чем хлоридная. Сульфат натрия (мирабилит)

быстро обезвоживается и превращается в рыхлую пухлую массу (пухляк), которая уносится ветром на большое расстояние. Поэтому в аридных условиях атмосфера в большей степени обогащается сульфатными аэрозолями, чем хлоридными.

Ветровой вынос солей с поверхности засух, такыров и шор в соответствующих физико-географических условиях может достигать значительных размеров. Интенсивность этого явления зависит от силы ветра, состава и дисперсности солей. Быстрее и на большее расстояние уносятся сульфатные и карбонатные соли по сравнению с хлоридами, которые обычно представлены галитом. Только сильными порывами ветра поднимаются в воздух мелкие кристаллики галита. Таким образом, в результате фракционирования солей в процессе дефляции атмосфера в большей степени снабжается карбонатными и сульфатными солями, нежели хлоридными. Довольно легко подвергаются выдуванию распаханные карбонатные черноземы и карбонатные темнокаштановые почвы. Насыщенность углекислыми солями верхних горизонтов этих почв под влиянием механической обработки приводит к образованию мелкозернистой структуры (диаметр зерен 0,5—1 мм).

В. С. Чепил (Cheril, 1957) изучал характеристики взвешенной пыли на различных высотах во время пыльных бурь. Он считает, что около земной поверхности максимальное количество пыли имеет радиус 25 мк, на больших высотах этот радиус уменьшается до 11 мк.

В опубликованных работах почти не уделено внимания химическому составу пыли. Для Центральной Европы количество нерастворимых веществ в континентальной пыли составляет 70—80%. По данным В. Фетта (1961), в состав пыли входят преимущественно кварц и полевые шпаты. Кроме того, она содержит более или менее значительное количество слюды, хлорита, доломита, рудных минералов. Реже в ней находят роговую обманку, авгит и другие минералы. Встречается также органическая кремневая кислота (диатомеи) и небольшое количество растворимых в воде солей. Пользуясь счетчиком ядер Шольца, Х. Юнге (1965) установил, что витающие в воздухе частицы пыли большей частью могут служить ядрами конденсации водяного пара независимо от их физических и химических свойств.

С точки зрения формирования химического состава облачных вод наибольшую роль играют хорошо растворимые ядра конденсации, представленные мельчайшими кристалликами галита, гипса, кальцита, доломита, мирабилита, тенардита и др. Если принять во внимание высокую агрессивность метеорных вод, то ядра конденсации, состоящие из трудно растворимых алюмосиликатов (полевые шпаты, слюды, роговая обманка и пр.), в какой-то степени тоже обогащают облачную воду ионами. Они сдвигают щелочно-кислотное равновесие в сторону уменьшения

содержания водородных ионов, вместо которых появляются в воде катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ . Источником же анионов является уголекислота воздуха. Раз в облачных водах присутствуют в относительно больших количествах  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , то ядра могут иметь биогенное и антропогенное происхождение.

Минерализация атмосферных осадков выше минерализации облачных капель, которые, выпадая из облака, достигают земли в виде дождя, снега или града, на своем пути растворяют взвешенные в приземных слоях аэрозоли и обогащаются солями. Точно так же и в ионно-солевом составе атмосферных осадков должны быть существенные различия. Однако по мере промывания атмосферы осадки по своему химическому облику все более приближаются к облачным водам, и там, где в нижних слоях атмосферы мало аэрозолей, осадки почти идентичны облачным водам.

Приступим к выяснению роли почвенно-геологических и космических факторов. Почвы — важнейший источник обогащения атмосферы аэрозолями. Во многих случаях типом почв определяется минерализация, ионный состав и рН гидрометеоров. рН почв, наиболее подверженных эрозии, равен 6,7—7,8.

Количественная сторона рассматриваемого процесса определяется типом почвы. Бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы обогащают атмосферу органическим веществом и лишь в очень малой степени растворимыми солями. Примерно таким же образом будут воздействовать подзолистые и супесчаные почвы. Значительно больше минеральных веществ отдают в атмосферу черноземы и каштановые почвы. И особенно интенсивно снабжают атмосферу растворимыми аэрозолями солончаковые почвы. В последних наряду с сульфатами и хлоридами натрия и магния присутствуют сульфаты кальция в количестве 3, 5, 10, 20% (Ковда, 1946).

Некоторое представление о характере выносимых из почвенного покрова веществ можно получить, сопоставляя почвы, подвергшиеся и не подвергшиеся ветровой эрозии. В результате выдувания ветром значительно увеличивается относительное содержание в почвах песчаных частиц и соответственно снижается количество пылеватых и илистых. Изменения, происходящие в механическом составе почв, вызывают сопутствующие изменения и в их химическом составе. Так, например, в эродированных черноземах наблюдается значительное снижение содержания гумуса, азота, фосфора и калия (Якубов, 1957). Все эти компоненты поступают в атмосферу и возвращаются с дождем на поверхность земли.

Горные породы являются тем материальным субстратом, от которого в основном зависит минералогический состав взвешенных в воздухе частиц континентального происхождения. Почти всюду этот субстрат прикрыт тонким слоем почвы, по отношению

к которому горные породы являются материнскими, и поэтому через посредство почв осуществляется влияние горных пород на атмосферу. Минералогический состав почв определяется подстилающими их породами. Однако обнажающиеся на дневной поверхности горные породы подвергаются дефляции, в особенности рыхлые отложения: глины, суглинки, лёсс. Развеваются также продукты выветривания скальных сцементированных пород: известняков, сланцев, песчаников, изверженных пород. Некоторые исследователи недооценивают значение процессов выветривания в солевом балансе поверхности суши.

Если обратиться к подземным водам, залегающим в коре выветривания, то их химия почти целиком определяется составом разрушающихся горных пород. Даже в пределах массивов, сложенных практически нерастворимыми изверженными породами, улавливается явная связь катионного состава подземных и поверхностных вод с минералогией подверженных выветриванию горных пород (Посохов, 1961). Несмотря на малую скорость процессов выветривания, освобождается достаточное количество солей для поддержания определенного уровня минерализации (0,2—0,5 г/л) в подземных и поверхностных водах. Большую роль при этом играет углекислота, за счет которой образуются гидрокарбонатные ионы.

Ввиду исключительной динамичности атмосферы связь химии осадков с материнским субстратом проследить трудно, но, несомненно, главным источником аэрозолей на континенте являются горные породы и почвы. Подобную зависимость можно заметить в районах с местным аэрозольным питанием. Известно, например, что в горных районах региональное развитие получают гидрокарбонатные кальциевые воды, но и атмосферные осадки здесь имеют тот же состав, уступая поверхностным водам лишь по величине минерализации. Часто такое сходство трактуют питанием атмосферными осадками и полагают, что ионно-солевой состав поверхностных и грунтовых вод сформирован атмосферными растворами. Это не совсем так. В данном случае правильнее считать, что химический состав осадков, грунтовых и поверхностных вод имеет общее происхождение (почвы, горные породы и процессы выветривания).

Влияние пород и почв на химию осадков проиллюстрируем двумя примерами. Атмосферные осадки морского побережья (Туапсе — Сочи) принадлежат чаще всего к гидрокарбонатному, реже сульфатно-гидрокарбонатному и сульфатному классам (Колодяжная, 1963). Катионный состав их в большинстве случаев смешанный. Осадки преимущественно типа II, имеются представители типа I. Минерализация осадков колеблется от 20 до 100 мг/л. Главными ассоциациями химического состава данных осадков является  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , а в осадках типа I вместо  $\text{MgSO}_4$  находится  $\text{NaHCO}_3$ . Хлориды



магния и кальция отсутствуют, а хлориды натрия имеются в небольшом количестве. Формирование подобного ионно-солевого состава осадков могло произойти в результате привноса в атмосферу продуктов выветривания известняков, доломитов, полевошпатовых пород (граниты, песчаники, конгломераты). Эти породы как раз и слагают побережье Туапсе — Сочи. Конечно, на химический состав осадков оказали определенное влияние море и густое население побережья.

Совсем иной состав осадков в другой части Черноморского побережья. По метеостанции Евпатория (Крым) минерализация осадков в зависимости от времени года варьирует от 50 до 700 мг/л. Осадки относятся к хлоридному, сульфатному, гидрокарбонатному, а чаще к смешанному классам. В катионной части явно доминируют ионы кальция. Осадки преимущественно типа III и редко типа II. Однако осадки по своему химическому облику существенно отличаются от морских вод. Во всех пробах осадков установлено присутствие больших количеств  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (от 20 до 67%) и почти всюду  $\text{CaSO}_4$  (10—40%). На долю  $\text{NaCl}$  приходится от 4 до 38%,  $\text{MgCl}_2$  — от 2 до 25%. Перечисленные соли могут иметь как морское, так и континентальное происхождение. Тем не менее процентные содержания этих солей более характерны для вод континентального засоления. Наблюдается явное сходство рассматриваемых осадков с осадками Туркмении (Давыдов, 1963).

При вулканических извержениях вещество поступает в атмосферу из глубинных очагов литосферы и в формировании ядер конденсации участвует новый источник — магма, причем этот источник носит локальный характер. Частицы рыхлых продуктов разных размеров разносятся вокруг вулканического очага неодинаково: при взрывах тончайшей вулканической пыли — до сотен тысяч километров, тонкой пыли — до тысячи километров, вулканического песка — до сотен километров и т. д. Изучение минералогического состава тонкозернистой фракции (0,5—5,0 мк) шести образцов указывает на присутствие кварца, мусковита, монтмориллонита, каолинита, кальцита, полевого шпата, кристобалита (Страхов, 1963). Однако аэрозоли континентального происхождения, возникающие при развевании коры выветривания изверженных пород, обладают примерно тем же минералогическим составом.

Наряду с твердым материалом вулканы выбрасывают и газообразные вещества (экспаляции) и горячие воды. Как раз экспаляции придают химии атмосферных осадков специфические особенности, указывающие на связь с вулканами. Длительность газовыделения измеряется многими десятилетиями, иногда столетиями. В начальную высокотемпературную (500—200° С) стадию содержатся газы:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

В конечную низкотемпературную стадию (200—100° С) преобладает  $\text{CO}_2$ .

В зависимости от состояния вулкана минерализация и химический состав выпадающих над ним атмосферных осадков изменяются в больших пределах. По немногочисленным наблюдениям, минерализация гидрометеоров Камчатки варьирует от 2,8 до 158 мг/л, а в связи с этим обнаруживается и широкое разнообразие в их химизме. Наряду с сульфатными натриевыми водами здесь выпадают дожди почти чистого гидрокарбонатного натриевого состава.

Общим в составе атмосферных осадков вулканических районов является их сравнительно кислая реакция и повышенное содержание  $\text{SO}_4^{''}$ . Вблизи действующих вулканов в гидрометеорах содержится также повышенное количество  $\text{Cl}'$ . Многие исследователи обращали внимание на кислые дожди, выпадающие в окрестностях действующих вулканов. Вблизи Везувия, например, атмосферные осадки содержали иногда до 173 мг/л  $\text{Cl}'$  и имели pH до 2,78 (Селиванов, 1947). Во время проявления бурной вулканической деятельности влияние рассматриваемого фактора может сказываться на химии метеорных вод обширных территорий. В геологической истории Земли были такие периоды, когда вулканические процессы развивались с особенной силой, что сопровождалось изменением климатических условий, состава атмосферы и гидрохимии осадков.

Тонкая метеорная и космическая пыль постоянно пополняет атмосферу. Поскольку последняя продолжает оставаться прозрачной, следует допустить существование процесса осаждения этой пыли. Нахождение космического материала в океанических и континентальных отложениях свидетельствует о метеорной активности в далеком прошлом. Размеры пыли неземного происхождения в тысячи раз меньше земной. Кроме того, масштабы выпадения космической пыли далеко не достигают вулканической.

И. С. Астаповичем (1958) дан обзор описанных в литературе случаев выпадения вместе с атмосферными осадками пыли, содержащей тяжелые металлы, которая, по-видимому, имеет неземное происхождение. По его подсчетам, за год на Землю осаждается более 16 000 т метеорной пыли.

Пыль, присущая метеоритам, содержит железо, никель и другие вещества, находящиеся в труднорастворимых соединениях. В силу своих размеров, выражающихся в микронах, частицы космического происхождения могут быть центрами конденсации атмосферной влаги и оказывать влияние на образование облаков. Возможно, химический состав образованных таким способом облачных капель будет характеризоваться какими-то тонкими отличиями в содержании тяжелых металлов. Мы не располагаем сведениями по данному вопросу.

Перейдем к выяснению роли физико-географических факторов. Значение рельефа в общем сводится к тому, что в горных районах формируются осадки преимущественно слабоминерализованные, гидрокарбонатные, кальциевые, тогда как в пределах равнин и низменностей — более минерализованные, сульфатные и смешанного состава. Сумма атмосферных осадков увеличивается с высотой местности, а содержание компонентов в них, наоборот, уменьшается. Для Черноморского побережья Кавказа В. П. Зверев (1963) подметил следующую закономерность: количество отдельных компонентов, выпадающих на единицу площади за год, приблизительно равно, так как уменьшение минерализации с высотой местности компенсируется большой суммой осадков. Подобная закономерность, очевидно, прослеживается до определенной высоты и не во всех случаях.

Уменьшение минерализации гидрометеоров с высотой обусловлено тем, что в верхних слоях тропосферы содержится очень мало аэрозолей. Так, по данным А. Х. Хргиана (1958, стр. 244), среднее число ядер конденсации на высоте 1000—1500 м уменьшается по сравнению с приземным примерно в 5 раз, а на высоте 3000—4000 м — в 40 раз. Г. Е. Немерюк (1964) произвел гидрохимические исследования атмосферы на разных высотах. Он пришел к заключению, что в атмосфере наблюдается уменьшение количества ионов с высотой, причем в высокогорных районах вследствие дифференциации солей отмечается относительно высокое содержание карбонатов и низкое сульфатов и хлоридов.

Химический состав атмосферных осадков вулканического нагорья Армянской ССР, по результатам анализа 72 проб (Габриелян, Бозоян, 1964), является гидрокарбонатным кальциевым с  $pH=6,5 \div 6,8$ . Минерализация осадков — от 10 до 200 мг/л с максимальными значениями летом (в ливневых дождях) и минимальными зимой. С высотой минерализация осадков уменьшается, причем в пробах высокогорного и среднегорного поясов  $SO_4^{2-}$  и  $Na^+$  не обнаружены.

На химию осадков оказывает воздействие гидрографическая сеть: реки, озера, пруды, водохранилища. При большом количестве прудов можно ожидать снижения уровня конденсации и более интенсивного развития летом кучевой облачности, вплоть до образования осадков. Этому явлению должно сопутствовать уменьшение минерализации осадков и изменение их состава.

Климат — ведущий фактор формирования химического состава осадков. Сами по себе осадки являются одним из основных метеорологических элементов. Наименее минерализованные осадки выпадают в условиях избыточного увлажнения, а наиболее минерализованные — при недостаточном увлажнении. Если исключить влияние искусственных и местных факторов, то на

ЕТС будет наблюдаться постепенное увеличение минерализации осадков с северо-запада на юго-восток по мере усиления аридности климата. Так, на севере и северо-западе средняя годовая минерализация составляет около 10 мг/л, а на юго-востоке, в Азербайджане, достигает 60 мг/л (Матвеев и Башмакова, 1966). Средняя минерализация осадков Прибайкалья 7—9 мг/л (Вотинцев, 1954). Диапазон минерализации осадков, по данным Ашхабадской метеостанции, составляет от 22 до 800 мг/л (Давыдов, 1963).

Содержание солей в гидрометеорах находится в прямой зависимости от запыленности атмосферы и в обратной от суммы выпадающих осадков. Первые порции дождя обогащаются ионами сильнее, чем последующие. Разброс значений минерализации особенно велик при малых количествах осадков и быстро уменьшается с увеличением их суммы. Установлено, что отношение максимальной концентрации к минимальной составляет более 20 при сумме осадков 1 мм, около 10 при сумме 10 мм и около 5 при сумме 20 мм (Юнге, 1965). Большая изменчивость при малых количествах осадков объясняется вымыванием солей ниже облака и особенно испарением дождевых капель.

В одном и том же пункте наблюдений в зависимости от силы и направления ветра могут выпадать осадки различных гидрохимических типов и степени минерализации. В этом отношении показательны наблюдения М. И. Кривенцова (1961) над изменением химического состава осадков в районе Пролетарского водохранилища (Ростовская область). В одном дожде первая проба имела минерализацию 135 мг/л, а вторая проба, отобранная через 12 часов после первой, обладала минерализацией 80 мг/л. В другом дожде примерно за тот же промежуток времени минерализация упала со 178 до 95,1 мг/л, при этом изменился тип воды с III на I. Кривенцов отмечает изменение минерализации за период 1952—1955 гг. в зависимости от направления ветра от 16,5 до 194 мг/л. Трансформации атмосферных осадков, происходящие при этом, отражают состав воднорастворимой части развесаемого почвенного покрова. В частности, появление гидрохимического типа I обусловлено развеванием солонцов, широко развитых в районе Пролетарского водохранилища.

Анализ единичных сведений за 1956—1958 гг. по г. Новороссийску, приведенных в статье В. А. Егоровой (1961), указывает на резкие изменения химического состава осадков побережья в зависимости от силы и направления ветров и от количества выпадающих осадков. В теплое время года состав осадков то хлоридный натриевый (ветер с моря), то гидрокарбонатный кальциевый (ветер с суши), то гидрокарбонатный натриевый (штиль). В холодное время года при штиле отмечены случаи появления хлоридных кальциевых осадков (тип IIIб).

В процессе «странствования» ионов в атмосфере происходит их качественная и количественная дифференциация. Ионы могут мигрировать в воздухе в «сухих» солях и водных растворах. Если принять во внимание все сказанное выше о дифференциации природных солей в ходе их выдувания с поверхности соляных озер, солончаков, почв и пр., то карбонатные и сульфатные соли обладают большей миграционной способностью по сравнению с хлоридными.

Присутствующие в облачных каплях ионы могут переноситься на огромные расстояния и на различную высоту. Очевидно, морские соли проникают на континент не «сухим» путем, а вместе с облачными массами, сформировавшимися над морем. В связи с этим существует убеждение, что химический состав облачных вод однороден и постоянен и образован ионами морского генезиса (В. И. Вернадский, Г. Р. Максимович, Р. И. Грабовский и мн. др.). Первые данные, полученные для разных районов СССР, опровергают этот взгляд. Химический состав облачных вод подвержен изменениям в пространстве и времени, и происхождение его сложное (Дроздова с соавторами, 1962; О. Р. Petrenchuc and Drozdowa, 1966). В настоящее время выяснилось, что состав облачных вод в значительной степени определяется большими и гигантскими частицами и газовыми примесями.

В процессе вымывания солей из частиц как внутри облаков, так и под облаками при выпадении осадков происходит растворение, реакции окисления и взаимодействия между атмосферными растворами и веществом аэрозолей. Химические и физико-химические реакции развиваются и на поверхности самих аэрозолей. Подобные сложные явления, по-видимому, мало изучены, и мы не располагаем соответствующей информацией.

Пожалуй, из всех природных вод наиболее быстрые и резкие изменения минерализации и химического состава во времени и пространстве наблюдаются у атмосферных осадков. И тем не менее, несмотря на такую неустойчивость, состав осадков является в общем характерным для данной местности, отражая тип ее географического ландшафта. Состав облачных вод, хотя и в значительно меньшей степени, но также подвержен изменениям под воздействием названных факторов. Центрами кристаллизации зародышевых капелек воды в атмосфере служат те аэрозоли, которые, мигрируя в воздухе, достигают облачных высот. В зависимости от метеорологических условий конденсация осуществляется на разных уровнях, а это уже предопределяет неодинаковый состав облачных вод.

На состав облачных вод воздействуют крупные промышленные центры. Облачные воды над лесными массивами коренным образом будут отличаться от таковых над пустынными пространствами. Кроме того, периодические изменения состояния

атмосферы под влиянием колебаний солнечной активности, несомненно, сказываются на химии облачных вод. Более же существенные изменения состава всех метеорных вод имели место в течение геологического времени. Как полагают, первичный состав атмосферы резко отличался от современного. Атмосфера, так же как и гидросфера, вероятно, сформировалась в результате дегазации мантии под действием радиоактивного тепла (Виноградов, 1966). Первичный состав атмосферы изобиловал углекислотой, аммиаком, метаном, в нем было мало кислорода или совсем не было. С возникновением фотосинтезирующей деятельности организмов, что произошло  $3 \cdot 10^9$  лет тому назад (Страхов, 1963), масса углекислоты стала быстро убывать, а взамен нес начал накапливаться кислород. У верхней границы атмосферы пары воды, вероятно, испытывали разложение под воздействием ультрафиолетового излучения (фотодиссоциация) (Ранкама, 1957). Водород настолько легкий элемент, что уходил за пределы земного гравитационного поля. За счет образовавшегося кислорода шло освобождение от  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ . Атмосфера стала приобретать черты, сближающие ее с современной. Однако современная атмосфера лишь частично является продуктом дегазации мантии. Главная масса газов современной атмосферы биогенного, вторичного происхождения.

Ведущими факторами, постепенно изменявшими физико-химическую обстановку на Земле, являлись породообразовательные процессы, развитие биоса, тектонические движения и вулканизм. В настоящую эпоху появилась новая движущая сила, трансформирующая химический состав метеорных вод, — это антропогенный (искусственный) фактор. Ежегодно на нашей планете сжигается в печах, топках паровозов и электростанций, двигателях автомобилей и самолетов около 2 млрд. т угля, дров, нефти и газа. На сжигание этой массы топлива расходуется 6 млрд. т кислорода. Чтобы реально представить эту цифру, достаточно сказать, что 6 млрд. т жидкого кислорода могут до краев наполнить Средиземное море (Адабашев, 1966).

Кислые агенты продуктов горения изменяют ионный состав и понижают pH гидрометеоров. Атмосфера интенсивно снабжается такими компонентами, как сероводород, серный и сернистый ангидриды, окислы азота, двуокись углерода и т. п. С. Огивара и Т. Окита (Ogigawa a. Okita, 1952) высказали предположение, что, возможно, сейчас ввиду усиления жизнедеятельности человека наиболее эффективными ядрами конденсации стали продукты горения.

Атмосферные воды существенно отличаются от поверхностных и подземных не только величиной минерализации, но и характером преобладающих ионов и содержанием органического вещества. Большое удельное значение в гидрометеорах приобретают компоненты биогенного происхождения  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , кон-

центрация которых иногда достигает 20—25% экв. Если отношение  $\text{Na}^+ : \text{K}^+$  в подземных и поверхностных водах обычно от 10 до 25 с наименьшими значениями в маломинерализованных водах, то в атмосферных осадках оно уменьшается до 1,5—2,0. По Х. Юнге (1965, стр. 379), отношение  $\text{Na}^+ : \text{K}^+$  в дождевой воде, которое, по его утверждению, для аэрозолей является практически постоянным, уменьшается от 20 для морской воды до 1,0 в глубине континента. Такое относительное обилие ионов калия обусловлено не только действием биологического фактора, но и отсутствием в атмосфере агентов, препятствующих его миграции. Конечно, не весь калий в атмосфере биогенный.

Источником поступления  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  в атмосферу является пыль, содержащая остатки растительного и животного происхождения. Поставщиками подобного рода пыли служат почвы и растительный покров. Например, ароматные кусты шалфея на юго-западе США могут выделять до  $10^6$  т в год летучего органического вещества (Юнге, 1965). Воздух в лесных массивах постоянно содержит различные летучие органические вещества, выделяемые растениями (эфирные масла, смолистые вещества и др.), а в некоторые периоды еще и массу пыльцы различных растений, преимущественно хвойных. Размеры пыльцы как раз соответствуют тем размерам, при которых они могут длительно витать в воздухе. Пыльца большинства разнообразных растений однородна по размерам, ее радиус близок 10 мк.

В дожде и снеге Прибайкалья в среднем содержится 2,54 мг/л органического вещества, что связано с влиянием тайги (Вотинцев, 1961). А. А. Колодяжная (1963) указывает на низкие значения pH проб дождя, собранных в хвойном лесу. Она объясняет это наличием в пробах органического вещества; pH таких осадков иногда уменьшается до 3,5. Вообще дождевая вода обладает большой окислительной способностью и в этом отношении занимает особое место среди других природных вод.

По данным А. Х. Гиренко (1959, 1964), исследовавшего дождевые осадки в ряде пунктов Европейской части СССР, имеется корреляция между содержанием главных ионов в атмосферных растворах и абсолютными значениями их общей минерализации. Эта корреляция особенно отчетливо выражена для анионов. В наименее минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих эквивалентных отношениях:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ . По мере повышения общей минерализации наблюдается все большее увеличение содержания сульфатов и соответственно относительное уменьшение гидрокарбонатов. Содержание хлоридов при этом либо остается практически неизменным, либо несколько возрастает. Эквивалентные соотношения между анионами становятся такими:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ ,

а в более минерализованных осадках анионы обычно находятся в следующих соотношениях:  $\text{SO}_4^{''} > \text{Cl}' > \text{HCO}_3'$ .

Для катионов растворенных минеральных веществ корреляция между относительной концентрацией каждого катиона и общей минерализацией тех же растворов выражена менее отчетливо. В большинстве случаев катионы находятся в следующих эквивалентных соотношениях:  $\text{Ca}'' > \text{Na}' + \text{K}' > \text{Mg}''$ . Значительно реже встречаются соотношения  $\text{Ca}'' > \text{Mg}'' > \text{Na}' + \text{K}'$ . Другие соотношения между катионами наблюдаются лишь в крайне редких единичных случаях.

Подобные же соотношения мы наблюдаем и в анионной части поверхностных и подземных вод. На высоких же стадиях минерализации, которых не достигают осадки, изученные Гиренко, на первое место выступает  $\text{Cl}'$ . Что же касается катионной части, то в пресных водах преобладают соотношения  $\text{Ca}'' > \text{Mg}'' > \text{Na}' + \text{K}'$ . Соотношение  $\text{Ca}'' > \text{Na}' + \text{K}' > \text{Mg}''$  встречается очень редко.

Резюмируя сказанное об основных особенностях формирования химического состава осадков, приведем два следующих главных вывода:

1. В пределах континентов ведущая (а чаще даже исключительная) роль принадлежит аэрозолям континентального происхождения, состав которых определяется составом почв, горных пород, наличием растительности, климатическими, метеорологическими и орографическими условиями.

2. В приморских районах аэрозоли, витающие в воздухе, имеют континентально-морское происхождение, причем в зависимости от почвенно-геологических, климатических, метеорологических условий преобладающее значение приобретают или морские, или континентальные аэрозоли.

Какое количество солей выпадает на поверхность земли с атмосферными осадками? Приведем известные нам данные.

Как указывает А. А. Колодяжная (1961), общее количество атмосферных осадков, ежегодно выпадающих на поверхность земли, составляет более 500 км<sup>3</sup> воды, которое способно покрыть весь земной шар слоем воды толщиной 70 см. По расчетам Колодяжной (1963), в среднем за год с атмосферными осадками выпадает от 50 до 80 т солей на 1 км<sup>2</sup> (районы Европейской части СССР).

Для сравнения приведем следующие показательные цифры, по данным М. Катца (1962). В среднем из атмосферы за год в девяти крупных городах США выпадает 240 т солей на 1 км<sup>2</sup>, в крупных городах Великобритании — 360 т на 1 км<sup>2</sup>. В районах крупных городов с большим потреблением топлива может выпасть за год от 200 до 1200 т солей на 1 км<sup>2</sup>.



Несколько иные цифры приводят другие исследователи. По наблюдениям А. С. Хасанова (1962), в Голодной степи с атмосферными осадками в 1962 г. поступило 260 кг/га (26 т/км<sup>2</sup>) водорастворимых солей. В Вахшскую долину, согласно Ю. Г. Планину (1965), в 1962—1963 гг. принесено осадками 140—172 кг/га солей (14,0—17,2 т/км<sup>2</sup>). На юге Украины в пунктах Аскания-Нова и Баштанка с пылью поступает в год 8,2—3,2 кг/га (0,82—0,32 т/км<sup>2</sup>) растворимых солей (Бабинец, 1960).

Рассматриваемый фактор играет некоторую роль в обогащении вод суши солями. Влияние атмосферных осадков сильнее сказывается на химии поверхностных вод. Оно особенно заметно на водах слабоминерализованных. В водах весьма пресных («ультрапресных») ионы хлора и другие иногда целиком заимствуются из атмосферы.

По данным П. Ф. Бочкарева (1958), К. К. Вотинцева (1954), К. К. Вотинцева и А. Н. Мещеряковой (1961), количество поступающих с атмосферными осадками солей в бассейнах маломинерализованных рек и озер достигает 40—45% минерализации поверхностных вод. В высокогорных озерах Тянь-Шаня, Тибета, Норвегии, Альп, Японии и др. ионный состав вод примерно на 80% сформирован атмосферными растворами (Денисов, 1956; Potvlieghe, 1961). Накопление минеральных веществ в материковых льдах и ледниках также связано с влиянием атмосферных растворов (Gorham, 1958; Sugawara, 1961).

В статье О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1957) приведена таблица, где сопоставлен средний состав атмосферных осадков со средним составом речных вод различных районов СССР, из которой можно сделать вывод, что большая часть ионного состава речной воды по происхождению связана с атмосферными осадками. Не отрицая существенного значения атмосферных осадков в процессе формирования поверхностных вод, авторы статьи все же считают такой вывод преждевременным, что они объясняют неточностью методики сбора атмосферных осадков, при которой в сосуды вместе с осадками попадают и золы взвеси. Поэтому получается преувеличенное представление о количестве выпадающих с осадками солей и их роли в минерализации речных вод.

Минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации грунтовых вод. Поэтому минимальные величины минерализации грунтовых вод выщелачивания (терминология Г. Н. Каменского) отмечаются во время максимального стояния их уровня, т. е. в период наибольшего их питания. Противоположная зависимость отмечается между количеством выпадающих осадков и минерализацией грунтовых вод континентального засоления. В период интенсивного питания здесь происходит выщелачивание солей, скопившихся в зоне аэрации, и как

следствие этого значительное повышение минерализации грунтовых вод (А. А. Коноплянцев, В. С. Ковалевский, С. М. Семенов, 1963).

В гумидной зоне низкие концентрации ионов хлора в грунтовых водах, связанных с труднорастворимыми породами (например, изверженными), в значительной степени обуславливаются атмосферными осадками. Обычно эти концентрации выражаются однообразными цифрами, порядка 1—3 мг/л, соответствующими точности химического анализа, выполняемого путем титрования раствором  $\text{AgNO}_3$ . В действительности же содержание  $\text{Cl}'$  варьирует в широких пределах, не превосходящих цифру три.

А. А. Бродский (1963) на основании вычисленных им средних содержаний макрокомпонентов в грунтовых и поверхностных водах разных климатических районов пришел к заключению, что содержание хлора и натрия в грунтовых и поверхностных водах зоны избыточного увлажнения одинаково. В этом он усматривает доказательство того, что обогащение вод ионами натрия и хлора в гумидной области происходит за счет атмосферных осадков. На самом деле слабо и умеренно минерализованные воды области избыточного увлажнения чаще всего относятся к типу II, реже к типу I и в исключительных случаях к типу III, т. е. эти воды характеризуются, за немногими исключениями, соотношением  $\text{Cl}' < \text{Na}'$ . В них часть ионов натрия ассоциируется с ионами  $\text{HCO}_3'$  и  $\text{SO}_4''$ , которая может заимствоваться из горных пород при их выветривании.

В статье С. А. Дурова, Д. М. Пхалаговой, Т. И. Дробашевой, Р. И. Фроловой (1959) дана интерпретация низких концентраций  $\text{Cl}'$  в водах. Поскольку среднее содержание хлора в рсках бассейна р. Урух (приток Терека) равно 2,8 мг/л, а среднее содержание этого иона в атмосферных осадках СССР равно 5,8 мг/л, ими сделан вывод о наличии естественного агента, уводящего ионы  $\text{Cl}'$  из раствора. Таким агентом, по их мнению, являются ионы серебра, образующиеся при окислении сульфидного серебра. Отсутствие  $\text{Cl}'$  в воде авторы предлагают использовать как поисковый критерий на серебросодержащие сульфидные руды.

С нашей точки зрения предлагаемое объяснение нельзя применять к рекам Горной Осетии. Дело в том, что содержание  $\text{Cl}'$  в атмосферных осадках высокогорных районов намного ниже его среднего содержания в атмосферных осадках СССР, почему-то взятого авторами для сравнения. Скорее всего оно ниже 2,8 мг/л, в связи с чем отпадает надобность в агенте, уводящем ионы хлора из речной воды. Уместно здесь отметить, что реки с очень низкой концентрацией  $\text{Cl}'$  вообще не являются редкостью. Так, по П. Ф. Бочкареву (1959), воды многих рек Восточной Сибири (Алдан, Витим и др.) с минерализацией 100—

200 мг/л содержат всего 1—3 мг/л  $Cl'$ . Указанная особенность гидрохимии некоторых рек скорее всего объясняется двумя причинами: литологией пород, слагающих бассейны этих рек, и очень низкой концентрацией  $Cl'$  в атмосферных осадках соответствующих территорий. По данным К. К. Вотинцева (1954), в атмосферных осадках Прибайкалья содержание  $Cl'$  составляет всего 0,2—0,7 мг/л. Также мало  $Cl'$  в снеге. Содержание  $Cl'$  в пробах снега в районе Валдая колебалось от 0,2 до 0,7 мг/л (Алекин, 1953).

Что касается эффективности осаждения  $Cl'$  ионами серебра, то этот процесс мог бы привести к удалению ионов хлора, если бы их концентрация в воде была весьма низкой. Только на отдельных участках присутствием серебра может быть обусловлено заметное уменьшение  $Cl'$  в воде. Для более полного осаждения данного иона в воде должен находиться избыток иона осадителя (Блок, 1952), т. е.  $r Ag > r Cl'$ . Такой случай в природных водах является редким исключением.

Некоторые исследователи дают количественную оценку роли осадков в формировании химического состава подземных вод. По расчетам М. А. Штейна, А. Ш. Лейбошиц, Л. П. Мельниковой (1964), для подземных вод южной части о. Сахалин удельный вес солей, приносимых атмосферными осадками, составляет не более 13—15%. Атмосферные осадки приносят на указанную территорию огромное количество солей, исчисляющееся в среднем около 17—20 т/км<sup>2</sup> в год, в том числе гидрокарбонатов 6—7 т/км<sup>2</sup>, хлора 1—2, сульфатов 2—2,5, натрия 3—3,5 и магния около 0,5 т/км<sup>2</sup> (стр. 117). Любопытно отметить, что величина 17—20 т/км<sup>2</sup> в 3—4 раза меньше аналогичной величины, вычисленной А. А. Колодяжной для некоторых районов Европейской части СССР.

По утверждению Л. Л. Богдановой (1964), в горных районах Забайкалья основная масса солей в подземных водах связана с атмосферными осадками. Результаты химического анализа 150—200 проб воды, отобранных из источников, выходящих из трещиноватых различных по составу гранитоидов, эффузивов, метаморфических пород, показали, что эти воды характеризуются сходным химическим составом и принадлежат, так же как и атмосферные воды, к гидрокарбонатным кальциево-магниевым или магниево-кальциевым водам. Только их минерализация выше минерализации питающих их дождевых вод. Вывод Богдановой о химическом однообразии вод, циркулирующих в разных породах, нуждается в уточнении. При низких стадиях минерализации влияние минерального субстрата все же сказывается на катионном составе вод (см. главу IV).

В Приамурье при средней минерализации атмосферных осадков 10 мг/л и среднем годовом количестве их 500 мм общее количество солей, поступающее из атмосферы, составляет 5 т/км<sup>2</sup>.

Если учесть, что минерализация грунтовых вод не превышает 100—200 мг/л, то, следовательно, 10% солей поступает в них из атмосферы (Караванов, Козлов, 1967). Атмосферные осадки в Приамурье являются преимущественно гидрокарбонатными кальциевыми.

Несмотря на исключительную динамичность аэрозолей, химический состав атмосферных осадков нередко похож на состав грунтовых вод на территории их выпадения. Различия заключаются в степени минерализации и в содержании биогенных компонентов ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , органическое вещество), которыми относительно богаче метеорные воды. Отчетливое соответствие химического состава грунтовых и атмосферных вод отмечает В. З. Рубейкин (1967) на примере природных вод Средней Азии. Подобное сходство, очевидно, объясняется не тем, что ионный состав грунтовых вод сформировался за счет привноса солей осадками, а тем, что грунтовые воды и осадки имеют один и тот же источник солевого питания — почвы и горные породы данной местности.

Как известно, грунтовые воды чутко реагируют на всевозможные изменения в атмосфере. Под воздействием достаточно минерализованных обильных осадков может временно сформироваться химический тип вод, совершенно чуждый для литологии водоносных пород того или иного горизонта. Подобные явления происходят в результате переноса воздушными течениями аэрозолей (ядер конденсации) из других областей с иными физико-географическими условиями. Определенные изменения в составе грунтовых вод морских побережий обуславливают осадки морского происхождения. Например, грунтовые воды в долине р. Пшада (Черноморское побережье Кавказа) при минерализации всего 250 мг/л характеризуются таким соотношением ионов:  $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ . Повышенное содержание ионов хлора обусловлено здесь близостью моря.

Влияние температуры и давления воздуха. С изменением температуры атмосферного воздуха связано промерзание и оттаивание почв и пород в зоне годовых колебаний температуры, что сказывается на условиях питания грунтовых вод и, следовательно, на их минерализации и химическом составе. Температура воздуха является фактором режима подземных вод и их формирования и воздействует на подземные воды в многолетнем, сезонном разрезе и даже эпизодически. Всякие колебания температуры воды обуславливают изменение растворимости солей, присутствующих в природных растворах, о чем будет сказано в главе VI. Здесь мы коснемся только влияния на химию природных вод температуры воздуха как метеорологического фактора, воздействующего прежде всего на поверхностные водосемы. Сезонные температурные колебания четко

фиксируются в химическом составе самосадочных озер, этих, по выражению А. Е. Ферсмана, природных физико-химических диаграмм. При уменьшении температуры раствора от 40 до 7° растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  падает примерно в семь раз, а  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — в девять раз. Поэтому уже осенью начинается кристаллизация мирабилита в сульфатных озерах и соды в содовых, что сопровождается коренной метаморфизацией химического состава озерных рассолов. Конечно, подобные явления могут происходить в соляных озерах с минерализацией, намного превосходящей соленость морской воды, поскольку растворы, содержащие такие хорошо растворимые соли, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др., достигают стадии насыщения при концентрации в несколько десятков или сотен граммов в литре.

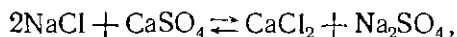
Влияние температуры воздуха может отражаться и на составе пресных поверхностных вод. В этом случае метаморфизация совершается в результате выпадения из воды карбонатов кальция вследствие разложения  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с повышением температуры. Поэтому летом в условиях жаркого климата может происходить садка кальцита в мелководных хорошо прогреваемых водоемах. Однако этому процессу обычно противодействует биологическая активность микроорганизмов, сопровождаемая продуцированием  $\text{CO}_2$  и усиливающаяся в теплой воде. При наличии в водоеме органического вещества чаще наблюдается не уменьшение, а увеличение в воде содержания гидрокарбонатных ионов. Присутствующий иногда в солоноватых и соляных водоемах в повышенных концентрациях сульфат кальция слабо реагирует на изменение температуры; его растворимость при высокой температуре даже уменьшается.

На грунтовые воды влияние температуры распространяется неглубоко — до нояса постоянных годовых температур. В области многолетней мерзлоты особое значение приобретает промерзание грунтового водоносного горизонта, с чем связано увеличение минерализации воды, оставшейся в жидкой фазе. После оттаивания деятельного слоя влага из твердой фазы вместе с верхними талыми водами поступает в сохранившиеся от промерзания грунтовые воды, вызывая резкое уменьшение их минерализации. По данным А. А. Коноплянцева, В. С. Ковалевского и С. М. Семеновой (1963), амплитуда колебания минерализации (по сухому остатку) в грунтовых водах многолетней мерзлоты составляет 50—200 мг/л. Весной минерализация грунтовых вод здесь падает до 10—30 мг/л.

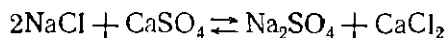
Интересно выяснить, как изменяется химический состав минерализованных вод в результате их промерзания. Имеются эмпирические данные по исследованию процессов вымораживания морской воды. Если при испарительном концентрировании морской воды в конечном счете образуется хлоридно-магниевый рассол, то вымораживание воды морского состава приводит

к возникновению хлоридно-кальциевых рассолов. По исследованию Рингера (Ringer, 1928), при охлаждении морской воды ниже  $-1,8^{\circ}$  происходит интенсивное образование льда и концентрирование раствора, приводящее при  $-8,2^{\circ}$  к насыщению раствора сернокислым натрием, который начинает выделяться в твердую фазу в виде глауберовой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Дальнейшее охлаждение вызывает при  $-23^{\circ}$  кристаллизацию хлористого натрия, по всей вероятности, в виде бигидрата ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). При температуре около  $-36^{\circ}$  начинает выделяться  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и раствор насыщается хлористым калием, а при  $-55^{\circ}$  — хлористым кальцием, ниже этой температуры затвердевает вся масса.

Систематические работы по вымораживанию морской воды, проводимые Институтом галургии (Гиттерман, 1937; Королев, 1937), подтвердили данные Рингера о температурных точках выделения льда и глауберовой соли, а также отметили образование хлористого кальция, что указывает на наличие реакции обмена



сопровождающегося выделением из раствора в твердую фазу иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде глауберовой соли и накоплением в растворе хлористого кальция. В. Ф. Королев изучал эту реакцию при температуре ниже нуля и пришел к заключению, что: 1) равновесие



в водных растворах с понижением температуры сдвигается вправо (выпадает  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , и в растворе образуется  $\text{CaCl}_2$ ); 2) образование хлористого кальция зависит от концентрации хлористого натрия.

Таким образом, минерализованные воды типа IIIa (морская вода) под воздействием вымораживания могут метаморфизоваться в тип IIIб. Метаморфизация в данном случае осуществляется за счет кристаллизации глауберовой соли, и концентрация ионов кальция при этом непрерывно растет. По-видимому, этот процесс при очень низких температурах может осуществляться в суровых и засушливых климатических условиях.

В руднике Раздольном (о. Вайгач) обнаружен мирабилит. По мнению В. М. Пономарева и Н. И. Толстухина (1959), мирабилит мог образоваться лишь в результате выделения его из морской воды при замерзании. Вероятно, климатические условия на о. Вайгач при регрессии моря были значительно более суровыми, чем сейчас.

В результате промерзания горных пород, содержащих морскую воду, и выделения из нее льда минерализация воды повышается. В соответствии с распределением температуры гор-

ных пород происходит и распределение в них минерализованных вод: наиболее минерализованные воды располагаются в верхнем горизонте, где была наиболее низкая температура, а менее минерализованные — внизу, где температура была выше. Различие в степени минерализации воды, а следовательно, и в удельном весе, обуславливает передвижение более тяжелых частиц ее вниз, а менее тяжелых вверх. Это движение усиливается также температурным перепадом между нижними и верхними горизонтами.

Многолетняя мерзлота создает сложные и разнообразные условия формирования подземных вод. С одной стороны, она способствует увеличению мощности зоны пресных вод, а с другой, затрудняя водообмен, обуславливает повышение минерализации воды (Пономарев и Толстухин, 1959; Пономарев, 1960).

Южнее полосы с многолетнемерзлыми породами, в области избыточного и умеренного увлажнения, минерализация грунтовых вод под влиянием климатических факторов колеблется в довольно больших пределах. По данным А. А. Коноплянцева, В. С. Ковалевского и С. М. Семеновой (1963), в северных районах РСФСР амплитуда колебания минерализации грунтовых вод составляла в 1958 г. от 10 до 400 мг/л, а на севере Украины — от 20 до 900 мг/л.

В областях недостаточного увлажнения амплитуда колебаний минерализации грунтовых вод увеличивается. По данным среднеазиатских гидрогеологических станций, она составляет 100—6000 мг/л. С глубиной амплитуда сезонных колебаний минерализации грунтовых вод затухает. Скорость этого затухания зависит от разных причин, но главным образом от климатического фактора.

Изменения атмосферного давления влияют на режим подземных вод, создавая так называемые кажущиеся колебания их уровня. Ввиду незначительных размеров колебаний атмосферного давления эти явления каких-либо заметных изменений в химическом составе природных вод вызвать не могут (глава VII).

**Испарение.** Это один из мощных факторов формирования минерализации и химического состава поверхностных вод. Наиболее действенным этот фактор становится в тех районах, где величина отношения суммарного испарения к сумме атмосферных осадков оказывается наибольшей, т. е. в области пустынь, полупустынь и сухих степей. В засоляющихся под влиянием испарения поверхностных водоемах происходит выпадение солей (минералообразование), сначала менее растворимых, а потом более растворимых. В результате этого гидрокарбонатные воды метаморфизуются сначала в сульфатные, а затем в сульфатно-хлоридные и даже в хлоридные. О роли минералообразования как фактора метаморфизации состава природных вод подробно сказано в главе IV.

Процесс испарения грунтовых вод протекает более сложно. Различают два вида испарения: капиллярное и внутригрунтовое (внутрипородное). Первый вид испарения наблюдается при глубине залегания грунтовых вод, не превышающей мощности капиллярной каймы. Вода по капиллярам, поднимаясь кверху и испаряясь, обогащает почву солями. В результате образуются солончаки. При таком испарении уровень грунтовых вод падает, но минерализация их не увеличивается. Инфильтрующимися дождевыми осадками соли из почв могут быть частично вымыты обратно в водоносный горизонт и вызвать повышение минерализации грунтовых вод. При наличии водообмена в водоносном горизонте грунтовые воды на площадях развития солончаков часто бывают пресными (Илийская впадина).

Внутригрунтовое испарение заключается в том, что молекулы воды, отрываясь от поверхности зеркала грунтовых вод, диффундируют в воздух. В пустынной зоне, по мнению В. Н. Кунина (1959), испарение может происходить при любой глубине залегания грунтовых вод. Однако эмпирические данные говорят о том, что с увеличением глубины интенсивность испарения чрезвычайно быстро убывает. Непосредственное испарение может практически влиять на формирование состава грунтовых вод лишь при глубине залегания менее 2—2,5 м (Приклонский, 1948). В засушливом климате основным потребителем грунтовых вод является фреатофитовая растительность. О роли данного биологического фактора будет сказано в главе VIII.

В засушливой зоне земного шара процесс испарения обуславливает постепенное концентрирование солей в грунтовых водах. Явление это хорошо прослеживается на примере грунтовых вод, формирующихся в замкнутых межгорных впадинах. Характерными особенностями таких депрессий является постепенное уменьшение глубины залегания грунтовых вод от периферии к центральным частям депрессии и одновременное увеличение засоленности грунтовых вод в том же направлении. Питание грунтовых вод в подобных депрессиях осуществляется за счет поверхностного и подземного стока с окружающих депрессию возвышенностей, а расходование идет путем вертикальной отдачи в атмосферу в центральных частях депрессий. Влага расходуется как путем непосредственного испарения, так и посредством транспирации растительным покровом.

По мере продвижения подземного потока от горных возвышенностей к центральной равнинной части впадины зеркало грунтовых вод постепенно приближается к дневной поверхности. Наряду с этим климатические условия становятся все более засушливыми. Стекающие с гор слабоминерализованные воды в центре депрессии достигают самых высоких стадий минерализации. На определенном этапе увеличения минерализации грун-



товые воды подвергаются глубокой метаморфизации, связанной со следующими процессами (Приклонский, 1948):

а) достижением некоторыми солями ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) предела своей растворимости и выпадением их в твердом виде, что приводит к обогащению раствора легкорастворимыми соединениями ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ );

б) изменением соотношения между катионами воды и катионами поглощенного комплекса глинистых пород, в результате чего протекают реакции катионного обмена;

в) возникновением специфических реакций, характерных для концентрированных растворов (реакции Гайдингера, Мариньяка и др.). Перечисленные процессы рассматриваются в соответствующих разделах нашей работы.

Грунтовые воды, формирующиеся в засушливых и пустынных равнинах под влиянием интенсивного испарения и процессов взаимодействия с засоленными почвами, названы Г. Н. Каменским (1947) водами континентального засоления.

В области недостаточного увлажнения, особенно в районах с большой амплитудой годовых осадков, немаловажную роль играет ветер как фактор формирования состава поверхностных вод. Значение этого фактора было нами прослежено на примере изучения соляных озер центральных районов Казахстана (Посохов, 1947, 1955). Развевающая деятельность ветра усиливается в сухие годы, когда размеры озер, лишившихся источников пополнения, сильно сокращаются или озера высыхают полностью.

Интересные трансформации происходят в засушливые периоды в самосадочных озерах с маломощной коркой соли. В результате испарения рапы они превращаются в сухие озера, которые более характерны для зоны пустынь. Высохшая корка таких озер легко подвергается развевающему действию ветра. В конечном счете сухое озеро лишается солей и превращается в бесплодный сор. С наступлением влажных лет впадина усохшего озера заполняется водой и на месте прежнего соляного озера образуется пресное озеро. Такая судьба, в частности, постигла самосадочное озеро Улькункарой (Северный Казахстан), расположенное на дне огромной впадины.

Под воздействием ветра усыхающие озера теряют соль, так как обнажающееся из-под рассола илистое дно, пропитанное солями, подвергается развеванию. Чем сильнее усыхает озеро, тем больше солей оно теряет. Следовательно, в засушливые годы, хотя концентрация рассола и увеличивается, общее количество солей в озере уменьшается, а во влажные годы наоборот. Благодаря чередованию засушливых периодов с влажными данное соляное озеро находится, так сказать, в стадии устойчивого соляного баланса, при котором унос солей в засушливые годы компенсируется привносом их во влажные годы. Очевидно,

нарушение равновесия может произойти только при резких изменениях климатических условий района. Отсюда становится также ясным, почему определение возраста того или иного озера по хлору часто приводит к неправдоподобным результатам.

Ветер выступает в засушливых условиях еще в качестве фактора дифференциации химического состава соляных озер. При полном усыхании поверхностной рапы самосадочного озера на его поверхности отлагается слой галита (новосадки) с большой примесью горьких солей ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Эта верхняя корка как раз и подвергается развеванию. При наступлении влажных лет сохранившиеся в донных отложениях слои галита растворяются и получается почти чисто хлоридно-натриевое озеро. В Центральном Казахстане встречаются самосадочные озера, у которых соляная масса (соль плюс рапа) состоит на 95—97% из  $\text{NaCl}$ . Эти озера питаются поверхностными и грунтовыми водами. В области их питания соленосных отложений нет (Посохов, 1955).

Ветер может косвенно воздействовать на состав грунтовых вод. Сульфатная солончаковая корка солей значительно легче поддается разрушению, чем хлоридная (галитовая). Сульфат натрия (мирабилит) быстро обезвоживается и превращается в рыхлую пухлую массу (пухляк), которая уносится ветром на большое расстояние. Поэтому хлориды натрия остаются на месте и могут вновь вымываться в грунтовые воды, а сульфаты обогащают поверхностные и грунтовые воды прилегающих областей. В результате в аридных областях хлоридные умеренно минерализованные воды встречаются в типичных пустынях на небольшой глубине, а сульфатные воды располагаются по окраинам пустынь и в прилегающих к ним районах.

#### 4. Выветривание

По характеру преобладающего процесса обычно принято различать три основных типа выветривания: физическое, химическое и биологическое. В формировании вод главное значение имеют два последних типа. Химическим выветриванием называют химическое изменение минералов горных пород и образование из них новых соединений, чаще всего более простых. Основным фактором химического выветривания является атмосферная вода, действие которой усиливается растворенной в ней углекислотой. Значительную роль в процессах химического выветривания играет также кислород воздуха.

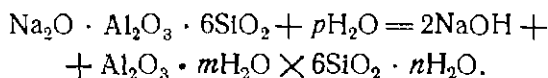
Химическое выветривание горных пород складывается из следующих более простых процессов: растворения, гидролиза, гидратации, окисления. Все перечисленные процессы являются экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла. Процессы

растворения играют большую роль при выветривании некоторых осадочных пород, например известняков, доломитов и гипсоносных пород.

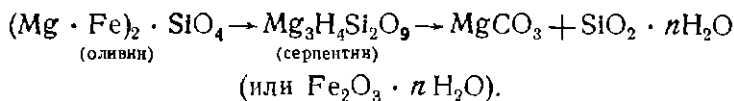
Значительно сложнее вопрос о растворимости магматических пород, так как практически невозможно отделить при действии на них воды процессы простого растворения от гидролитических процессов. В результате выветривания магматических пород получают продукты трех типов: 1) остаточные образования, 2) переотложенные осадки и 3) растворимые соли (Ферсман, 1933—1938). Последние как раз и формируют ионный состав вод современной коры выветривания изверженных пород.

Основной формой химического выветривания минералов магматических пород является гидролиз, состоящий в замещении в кристаллической решетке алюмосиликатов ионов щелочных и щелочно-земельных металлов водородными ионами воды вследствие ее частичной диссоциации. Присутствие в воде углекислоты повышает концентрацию водородного иона и усиливает гидролитическое разложение. При замещении происходит образование алюмокремневых кислот и освобождение гидроокисей щелочных или щелочно-земельных металлов.

Например, гидролиз натриевого полевого шпата изображают так:

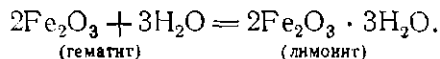


Получившийся NaOH сразу же соединяется с углекислотой, давая соду. В результате этого в щелочных гранитах возникают воды первого типа. Если выветриванию подвергаются кальциевые полевые шпаты, то участвующие при этом воды обогащаются гидрокарбонатами кальция. Выветривание оливина, аддитов и роговых обманок идет в направлении серпентинизации, т. е. образования серпентина, а затем  $\text{SiO}_2$  и карбонатов



В этом случае образуются воды с высоким содержанием или преобладанием ионов магния в катионной части. Под воздействием  $\text{CO}_2$  карбонат магния переходит в хорошо растворимое соединение.

С деятельностью воды связана также гидратация, т. е. химическое присоединение частиц воды к частицам минерала, например



Окислительные процессы, связанные с действием атмосферного кислорода, широко распространены при выветривании минералов, содержащих закисное железо, например пирита. Этот процесс протекает по следующим уравнениям:

- 1)  $\text{PbS (галенит)} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ ,
- 2)  $\text{CuFeS}_2 \text{ (халькопирит)} + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ,
- 3)  $2\text{FeS}_2 \text{ (пирит)} + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 4)  $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

В ходе процессов окисления резко снижается pH среды (с 6,9 до 2,9).

Процессы растворения, гидратации, окисления при выветривании всегда сопровождаются противоположными процессами — выпадения осадков, дегидратации, восстановления. При образовании осадков особенно значительную роль играет углекислота, дающая основаниями раствора карбонаты, например  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (процесс карбонатизации). Выпадение карбонатов может произойти также вследствие уменьшения содержания углекислоты в растворе, например, при повышении температуры, при биологическом поглощении ее растениями, в результате чего гидрокарбонат кальция перейдет в карбонат:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Всякое же увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в растворе вызывает повышение растворимости карбонатов, т. е. декарбонатизацию породы.

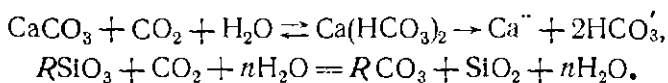
Биологическим выветриванием называют процесс механического разрушения и химического изменения минералов горных пород под воздействием поселившихся на них организмов, продуктов их жизнедеятельности и продуктов разложения органических остатков. Биологическое выветривание является основной формой выветривания при почвообразовании. Абиотическое, термическое и химическое выветривание не может создать почвы (Виленский, 1950).

По мнению Б. Б. Полынова (1953), стерильное выветривание представляется совершенно нереальным. Первые стадии выветривания магматических пород протекают при непосредственном участии литофильной растительности. Микроорганизмы, являющиеся первыми поселенцами на горных породах, готовят субстрат для заселения лишайниками и мхами, а последние готовят почву для заселения высшими растениями. Первоначальное появление карбоната кальция в продуктах выветривания магматических пород всецело обязано деятельности организмов. Состав речных вод, протекающих по гранитам, резко отличается от состава продуктов искусственного выщелачивания гранита: в речных водах значительно меньше ионов калия и больше кремниевой кислоты. Это значит, что состав природных вод обусловли-

вается не простыми абиотическими реакциями гидролиза и растворения, а более сложным, хотя и более быстро протекающим процессом извлечения элементов из минералов организмами и растворением в воде зольной части организмов при их минерализации.

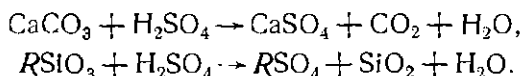
Различают два вида химического выветривания: углекислотное и сернокислотное. Наиболее характерным процессом для формирования состава природных вод является углекислотное выветривание с его главным агентом углекислотой. Интенсивность этого вида выветривания определяется концентрацией  $\text{CO}_2$  в водах, однако не вся углекислота способна взаимодействовать с породой, а только часть ее, называемая агрессивной углекислотой.

Сущность углекислотного выветривания заключается в протекании реакций:



Если углекислотному выветриванию подвергается кальциевый силикат, то, как явствует из второй реакции, образуется слабо-растворимый  $\text{CaCO}_3$ , однако под воздействием продолжающегося процесса углекислотного выветривания образуется более растворимое соединение кальция в соответствии с первой реакцией.

Основным агентом сернокислотного выветривания является серная кислота, образующаяся при окислении сульфидов (например,  $\text{FeS}_2$ ). Сернокислотное выветривание осуществляется по схеме:



В горных породах сульфиды имеют спорадическое распространение и поэтому сернокислотное выветривание интенсивно проявляется местами, в соответствующих условиях.

Особенно интенсивно сернокислотное выветривание проявляется на участках сульфидных месторождений. Подземные воды, несущие растворенный кислород, соприкасаясь с веществом руды, оказывают окисляющее действие на сульфиды, разрушают их. На месторождении возникает зона окисления. Образуются воды ярко выраженного сульфатного класса. Специфической особенностью подобных вод является сильная кислотность и высокое содержание ионов тяжелых металлов Fe, Al, Cu и др.

Характер выветривания минералов зависит от условий среды, в которой оно протекает, в частности от реакции (величины pH), солевого состава и минерализации водных растворов, связанных с интенсивностью биохимических процессов. В ходе выветривания

наблюдается ступенчатость, которая определяется как структурными, кристаллофизическими и кристаллохимическими особенностями минералов, так и климатическими условиями выветривания. Среди климатических факторов главное значение имеет температура воздуха и количество атмосферных осадков. Чем больше в году дней с высокими температурами и чем она выше, тем интенсивнее идут процессы окисления. Полагают, что в районах со средней годовой температурой воздуха ниже нуля окисление сульфидов протекает очень слабо (Бродский, 1963). Однако, по мнению Ю. Ю. Бугельского (1962), окисление сульфидов и превращение их в хорошо растворимые сульфаты сопровождается выделением тепла и поэтому может свободно происходить в областях с низкими температурами.

Ионный состав вод, формирующихся в современной коре выветривания изверженных пород, следует рассматривать как гидрогенный продукт процессов выветривания. Участвующие при этом различные факторы в той или иной мере оказывают влияние на химию воды. Можно назвать три главных источника поступления ионов: материальный субстрат, биохимические процессы и атмосферные осадки. Роль материального субстрата ясно вырисовывается из приведенных выше реакций гидролиза *полевых шпатов и выветривания оливина. Более подробно влияние* вещественного состава среды на химию природных вод освещено в главе IV.

Минерализация же вод в коре выветривания изверженных пород определяется интенсивностью процессов выветривания, т. е. климатическими условиями. Активность биохимических процессов и состав атмосферных осадков также зависят от климата. Самые распространенные в водах коры выветривания гидрокарбонатные ионы имеют в основном биохимическое происхождение. Микроорганизмы, участвующие в процессах выветривания, поглощают кислород и выделяют углекислоту. В связи с этим концентрация  $\text{HCO}_3'$  колеблется в грунтовых водах в больших пределах. А. А. Коноплянцев (1960) методом сопоставления наглядно показал зависимость содержания  $\text{HCO}_3'$  в карстовых водах от климатических условий.

Если в материальном субстрате коры выветривания имеются карбонатные породы, например в карстующихся массивах, то часть ионов  $\text{HCO}_3'$  поступает в воду путем растворения карбонатов. Растворимость карбонатов находится в прямой зависимости от присутствия  $\text{CO}_2$ , а источником больших концентраций  $\text{CO}_2$  чаще всего являются биохимические процессы. Следовательно, и в этом случае часть гидрокарбонатных ионов образуется биохимическим путем. Исходя из реакции  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , можно сказать, что половина ионов  $\text{HCO}_3$  берется из субстрата и половина из подземного воздуха.

Специальный интерес представляют те изменения в химии вод, которые происходят под влиянием изменения состава самой водовмещающей породы в ходе ее химического выветривания. Последнее, слабо проявляясь на первых стадиях, постепенно увеличивается по мере раздробления и измельчения породы при физическом выветривании. На первых стадиях выветриванию подвергаются менее стойкие минералы, при этом в воду поступают какие-то определенные ионы. В последующих стадиях этим процессом будут затронуты и более стойкие минералы, и состав ионов, обогащающих воду, будет уже иным. Отсюда следует, что тип вод определяется не только составом водоносной породы, но и в значительной мере зависит от характера и стадии ее выветривания.

По Б. Б. Полынову (1934), на всем земном шаре протекают качественно одинаковые процессы выветривания, но их скорость и интенсивность зависят от гидротермических условий, а состав продуктов выветривания — от первоначальной породы, стадии и длительности выветривания и рельефа местности. Первые стадии выветривания характеризуются быстрым разрушением кальциевых силикатов по сравнению с более устойчивыми формами некоторых натриевых и калиевых и особенно устойчивыми магниевыми силикатами. Интенсивность выноса разных элементов из сферы выветривания неодинакова: кальций выносится быстрее натрия, натрий — быстрее калия, калий — быстрее магния.

Хирокава и Суяма (1957) приводят таблицу результатов химического анализа андезита, базальта и продуктов трех их последовательных стадий выветривания, наглядно иллюстрирующую порядок выноса элементов. В андезите количество  $\text{CaO}$  уменьшилось с 7,09 до 1,47% (третья стадия),  $\text{Na}_2\text{O}$  — с 2,62 до 1,04%,  $\text{MgO}$  — с 3,94 до 2,58%. В базальте содержание  $\text{CaO}$  убавилось с 7,36 до 0,29%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — с 2,14 до 0,10%,  $\text{MgO}$  — с 4,65 до 0,40%. Из этих цифр следует, что  $\text{Ca}^{++}$  выносится быстрее  $\text{Na}^+$ , а  $\text{Na}^+$  быстрее  $\text{Mg}^{++}$ . Для базальта указанная последовательность выражена слабее.

Б. П. Крогов (1953) пришел к заключению, что причиной различной миграционной способности элементов, несомненно, являются физико-химические условия среды выветривания. Миграционная способность должна отражаться на составе как элювия, так и почвенных и грунтовых вод.

В. И. Лебедевым (1965) причина указанной последовательности выноса щелочно-земельных и щелочных элементов была объяснена на основе закона строения кристаллического вещества. В процессах гипергенеза за счет алюмосиликатов (полевых шпатов и фельдшпатидов), построенных с нарушением закона плотнейшей упаковки, возникают слоистые силикаты алюминия и магния, кристаллическая решетка которых в общих чертах отвечает закону плотнейшей упаковки. Вследствие этого все катионы

размером более 0,9 Å ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ), как не уместяющиеся в октаэдрических пустотах кислородных укладок, не могут войти в состав решетки и как бы выталкиваются либо в раствор, либо на поверхность соединения. В последнем случае они входят в состав поглощенного комплекса продуктов выветривания. Наоборот, катионы с заметно меньшим размером чем 0,9 Å ( $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) вовлекаются в эти решетки. Поэтому  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  и  $\text{Li}^+$  поглощаются кристаллическим веществом и в меньшей степени поступают в воду. Что касается  $\text{K}^+$ , то этот ион хотя и освобождается из пород при выветривании, но миграционная способность его низкая ввиду поглощения растениями и микроорганизмами.

Учитывая сказанное выше, можно предположить, что в начальной стадии выветривания, скажем, нормальных гранитов в обычной щелочной среде должны формироваться кальциевые воды, которые в дальнейшем по мере разрушения породы будут постепенно обогащаться натрием. Тем не менее присутствие в породе большого количества натриевых (альбит) или магниевых (оливин) силикатов, безусловно, скажется на химическом облике воды и в первой стадии выветривания. В воде будут обнаруживаться повышенные концентрации  $\text{Na}^+$  или  $\text{Mg}^{++}$ . Таким образом, правильная интерпретация результатов химического анализа вод, связанных с изверженными породами, вполне реальна, хотя она и осложняется указанными обстоятельствами. На последних стадиях выветривания магматических пород приобретает большое значение реакция катионного обмена ввиду обогащения продуктов выветривания глинистым материалом. Под влиянием этих процессов катионный состав воды радикально меняется.

## 5. Почвы

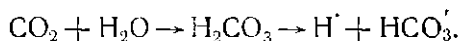
Почвы, как известно, обогащают воду ионами, газами, органическим веществом. Влияние почвенного покрова на формирование вод двояко: с одной стороны, почвы могут увеличивать минерализацию фильтрующихся через них атмосферных осадков, а с другой — метаморфизовать уже сложившийся химический состав грунтовых вод, вступающих с почвами во взаимодействие. Количественная сторона этих процессов определяется типом почв. Если вода просачивается через бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы, то она обогащается органическим веществом и лишь в очень малой мере ионами. Примерно то же самое наблюдается в подзолистых и супесчаных почвах. Значительно больше солей отдают в воду черноземные и каштановые почвы. И особенно сильно воздействуют на минерализацию фильтрующихся вод солончаковые почвы.

Вследствие способности почвы поглощать различные вещества, надо полагать, что минерализованные воды, фильтруясь



через некоторые типы почв, будут терять часть своих солей. Как пишет Н. И. Горбунов (1957, стр. 41), «при пропускании воды через почву или известковый камень часть солей задерживалась, а вода становилась более пресной и менее вредной для здоровья».

В ходе просачивания воды через почву вследствие окисления кислородом органического вещества изменяется также состав растворенных газов. Содержание кислорода при этом уменьшается, а количество  $\text{CO}_2$  соответственно увеличивается. Выделяющаяся двуокись углерода служит источником образования гидрокарбонатных ионов



Влиянию грунтовых вод на засоление почвы уделено много внимания в гидрогеологии и почвоведении. Вопрос же об изменении состава грунтовых вод под воздействием почвообразовательных процессов пока остается мало освещенным. При взаимодействии грунтовых вод с почвами, кроме выщелачивания солей, происходит метаморфизация состава вод под влиянием ионного обмена, процессов минералообразования или замещения уже имеющихся в почвах минералов другими (метасоматоз). Интенсивность метаморфизации зависит от типа почвы, от содержания в ней коллоидов, обладающих способностью адсорбировать ионы, а также обменивать поглощенные ионы на ионы водных растворов. Коллоидный состав образуется преимущественно из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других отрицательно заряженных частиц, поэтому они поглощают главным образом положительно заряженные ионы (катионы). Кроме адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция почвой анионов (например, латеритными почвами) и, следовательно, реакции анионного обмена между почвой и водой. Данный процесс изучен слабо.

Общее количество катионов, адсорбированное 100 г почвы, получило название емкости поглощения, или емкости обмена почвы. Емкость поглощения выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Адсорбированные катионы часто называют поглощенными, или обменными, катионами, а совокупность почвенных коллоидов, участвующих в поглощении катионов, — почвенным поглощающим комплексом. В зависимости от количества и свойств коллоидов, составляющих почвенный поглощающий комплекс, различные почвы довольно сильно отличаются друг от друга по величине емкости поглощения. Так, подзолистые горизонты (слои) почв северной лесной зоны обычно имеют емкость обмена от 6 до 8 мг-экв. на 100 г почвы, черноземные почвы — от 40 до 60 мг-экв., торф — от 60 до 100 мг-экв. и даже более (Сердобольский, 1953).

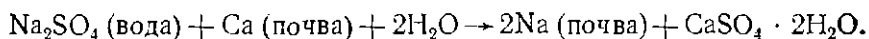
Поглощенный комплекс почв по своему характеру разнообразен. Почвы средних широт, например, черноземы, имеют

в составе поглощенного комплекса обычно на первом месте кальций, на втором магний. В меньших количествах могут присутствовать другие катионы. Почвы северных широт сильно выщелочены, и в поглощенный комплекс их наряду с другими катионами входят ионы водорода. Если почва подвергается выщелачиванию дождевыми водами, то из ее поглощенного комплекса сначала выносятся ионы щелочно-земельных металлов, затем ионы натрия и в конечном счете формируется кислая почва, содержащая поглощенный водород. При засолении почв в зависимости от состава накапливающихся солей происходят соответствующие преобразования в поглощенном комплексе, который постепенно обогащается ионами натрия.

В зависимости от величины рН почвенного раствора почвы делят по их кислотности на группы. К кислым почвам относят подзолы, имеющие обычно рН в пределах 4,5—6,0; к нейтральным почвам — черноземы, рН которых колеблется от 6,5 до 7,2; к щелочным почвам — карбонатные сероземы, у которых величина рН обычно превышает 7,5.

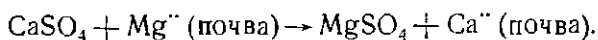
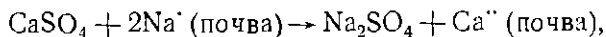
Сам по себе поглощенный комплекс почв и вообще горных глинистых пород формируется, с одной стороны, в результате процессов выветривания, при которых катионы из необменного состояния переходят в обменное, и, с другой — в результате взаимодействия почв с грунтовыми водами и атмосферными осадками. Из пресных гидрокарбонатных кальциевых вод поглощаются почвой в основном ионы кальция, из соленых хлоридных натриевых вод — ионы натрия. Поэтому по характеру поглощенного комплекса почв можно судить о составе вод, с которыми она взаимодействовала. Почвы в свою очередь изменяют катионный состав просачивающихся через них вод.

По Б. Б. Полюнову (1932), накопление гипса в почве может происходить путем обменной реакции между поднимающимися по капиллярам сульфатами натрия и поглощающим комплексом, насыщенным кальцием и магнием, согласно следующему уравнению:



В результате этой реакции в высокодисперсной части почвы появится обменный натрий и из раствора выпадет труднорастворимый гипс.

При фильтрации через почвы сульфатных кальциевых вод натрий и магний могут вытесняться из коллоидного комплекса по следующим схемам:



Параллельно с преобразованием поглощенного комплекса происходит обогащение вод ионами натрия и магния и метаморфизация сульфатных кальциевых вод в сульфатные натриевые или магниевые. В конечную стадию выщелачивания почв за счет вытеснения из коллоидного комплекса ионами водорода ионов натрия может сформироваться первый (содовый) тип вод. О роли реакции катионного обмена в формировании химического состава вод подробно будет сказано в главе VI.

А. А. Колодяжная (1963) исследовала взаимодействие атмосферных осадков с некоторыми типами почв. Если подзолистая почва промывается различными по составу атмосферными осадками, то при воздействии дождей с низкими показателями pH происходит интенсивный вынос из почвы катионов. Опытами Колодяжной установлено также, что атмосферная вода со щелочной реакцией, взаимодействуя с кислыми почвами, претерпевает значительно большую метаморфизацию, чем вода с кислой реакцией. Например, в результате взаимодействия атмосферной воды состава

$$M_{0,185} \frac{HCO_3 73 Cl 20 SO_4 7}{Ca 72 Mg 26 Na 2}, \quad pH = 7,2$$

с кислыми делювиальными суглинками получилась вода (водная вытяжка), имеющая такой состав:

$$M_{0,754} \frac{SO_4 94 Cl 5 HCO_3 1}{Ca 68 Mg 24 Na 8}, \quad pH = 5,5.$$

Происхождение кислой среды обусловлено, по автору, образованием  $CO_2$  в результате разложения карбонатов и выделения при этом из почв обменного водорода. При взаимодействии кислых суглинков с кислыми же водами минерализация и pH воды изменяются незначительно. Кислая реакция самих суглинков может быть вызвана либо примесью значительного количества органического вещества, либо присутствием в суглинках каолинита, в кристаллической решетке которого имеется обменный водород.

Инфильтрации через почвы вод, содержащих ионы магния, может сопутствовать необратимая реакция поглощения Mg коллоидной частью почвы с образованием вторичных силикатов или алюмосиликатов магния. Иногда наблюдается и обратный процесс — вымывание магния из почвы. Исследования Н. И. Горбунова (1948) показали, что поглощенный водород оказывает влияние на подвижность магния. Если почва содержит, кроме обменного магния, и водород, то магний значительно больше десорбировался из чернозема при обработке почвы хлористым аммонием. Согласно лабораторным опытам К. П. Магницкого и В. К. Малкова (1949), повышение кислотности почвы ведет

к усилению вымывания магния. Чем кислее реакция почвы, тем больше магния переходит в водную вытяжку. В природных условиях вымывающийся из почвы магний поступает в грунтовые воды. Известно, что систематическое применение азотных удобрений, подкисляющих почву, приводит к уменьшению содержания подвижного магния в пахотном слое подзолистых почв. Иногда соли магния скопляются в подпочвенных горизонтах.

В районах с местным водным питанием почвенный покров является одним из ведущих факторов формирования грунтовых вод. Для пополнения запасов грунтовых вод имеет существенное значение проницаемость почв, а для их химического состава — наличие воднорастворимых солей в почве. По отношению к поверхностным водам роль почвенного покрова становится еще более важной. По выражению В. И. Вернадского (1933—1936), почвенные растворы «определяют характер всех поверхностных вод биосферы» и, в частности, «основную составляющую часть солевого состава речных вод».

При неглубоком залегании грунтовые воды являются источником засоления почв. В условиях «гидроморфного» (Ковда, 1960) почвообразовательного процесса (в естественной обстановке или при орошении) воды, восходящие по капиллярам от зеркала грунтовых вод, вызывают засоление верхних горизонтов почвы. Это явление наблюдается при глубине залегания грунтовых вод выше критической, т. е. когда капиллярные растворы, восходящие от зеркала грунтовых вод, достигая поверхности почвы, вызывают соленакопление в почве. Чем выше минерализация, тем быстрее и тем с большей глубиной грунтовые воды могут вызывать засоление почв. По В. А. Ковда (1960), в среднем можно принять, что при минерализации грунтовых вод 10—15 г/л в условиях средней зоны Азии, Африки, Европы критическая глубина выражается величиной около 2—2,5 м. При минерализации 1—2 г/л грунтовые воды в условиях дренажа и орошения могут залегать на глубине 1—1,5 м, не вызывая засоления почв.

При высокой стадии засоления на поверхности почв образуется корка солей, которая будучи генетически связана с грунтовыми водами отражает их состав. Так, содовые солончаки Илийской долины и гипсовые солончаки Северного Прибалхашья образовались в результате испарения грунтовых вод соответствующего состава (Посохов, 1955).

В зависимости от водопроницаемости и промываемости почвы и зоны аэрации аккумулирующиеся в них соли могут частично или полностью возвращаться в грунтовые воды. При слабой водопроницаемости почв и зоны аэрации соли почти целиком остаются на месте; миграция солей в данном случае может осуществляться путем диффузии (глава VI). В случае хорошей водопроницаемости, но малом количестве инфильтрационных вод

в грунтовой водоносный горизонт проникают только хорошо растворимые хлоридные и сульфатные соли и за счет их повышается минерализация грунтовых вод. Сульфаты кальция и карбонаты щелочно-земельных металлов остаются в почве и зоне аэрации.

Таким образом, в процессе взаимодействия грунтовых вод с почвами происходит перераспределение солей, направление которого регулируется гидрогеологическими условиями, водным режимом и другими обстоятельствами. Своеобразные гидрогеологические условия установлены в аллювиальных межгорных равнинах, сложенных пылеватými тонкозернистыми песками с очень низкой водопроницаемостью (коэффициент фильтрации порядка 3—7 м/сутки). При уклонах зеркала грунтовых вод 0,001—0,0002 создается фактически застойный водный режим. Вследствие этого для аллювиальных равнин характерен вертикальный водообмен, т. е. расход (разгрузка) грунтовых вод идет в основном путем транспирации и испарения. На целинных участках аллювиальных равнин наблюдается систематический вынос солей из грунтовых вод в почву, что ведет к снижению их минерализации. На орошаемых же землях мы видим иную картину. Поднятие грунтовых вод при промывках и поливе сопровождается повышением их минерализации путем растворения солей зоны аэрации и усиления испарения. Эти процессы взаимосвязаны, скорость испарения грунтовых вод возрастает с повышением их уровня, а скорость засоления почв тем больше, чем выше концентрация солей в воде (Роговская, 1960).

Современные физико-географические условия оказывают влияние на формирование верхних горизонтов подземных вод, главным образом грунтовых. Мощность толщи горных пород, в пределах которой сказывается это влияние, для разных областей неодинакова. Она определяется не только характером физико-географических факторов, но и геологическим строением, гидрогеологическими условиями местности и другими обстоятельствами. В пределах одной и той же климатической зоны затухающая с глубиной амплитуда колебания минерализации подземных вод будет различной. Она зависит преимущественно от литологического состава водоносных пород.

В. С. Ковалевский (1960) по характеру режима подземных вод выделяет три вертикально расположенные зоны:

1. Зона сезонного режима, характеризующаяся интенсивными колебаниями уровня, температуры и химического состава подземных вод, распространена в верхних частях грунтовых и межпластовых водоносных горизонтов. Мощность ее 15—25 м для рыхлых и 40—50 м для трещиноватых пород (средняя полоса Европейской части СССР).

2. Зона многолетнего режима, отличающаяся незначительными колебаниями уровня, температуры и химического состава

подземных вод, охватывает полосу, где колебания проявляются лишь в многолетнем разрезе. Мощность этой зоны выявляется по многолетним колебаниям нижней границы предыдущей зоны.

3. Зона векового режима, характеризующаяся отсутствием колебания уровня, температуры и химического состава подземных вод в пределах сезонов года и в многолетнем разрезе. Мощность ее на платформах достигает нескольких сотен метров, в горных районах и на кристаллических щитах эта зона может отсутствовать. Наличие на глубинах до нескольких сот метров подземных льдов подтверждает существование вековых колебаний температур.

Если воздействие современных климатических условий распространяется сравнительно неглубоко, то на больших глубинах встречаются минерализованные воды (рассолы), высокую минерализацию которых легче всего объяснить физико-географическими условиями минувших геологических эпох. В палеогеографии сравнительно хорошо освещены физико-географические условия прежних геологических периодов. Данные этой науки показывают, что на протяжении жизни Земли климатические условия подвергались неоднократным и значительным изменениям. Изменения климата происходили в результате многих причин: смещения оси вращения и перемещения полюсов Земли, изменения солнечной активности в прошлое геологическое время, прозрачности атмосферы, содержания в атмосфере углекислоты и др. Одной из серьезных причин считают также тектонические процессы, изменяющие облик (рельеф) земной поверхности.

Основываясь на достижениях палеогеографии и палеотектоники и данных о химическом составе природных вод, в настоящее время разрабатывается новая отрасль гидрогеологии — палеогидрогеология.

Описанные выше физико-географические факторы взаимно связаны и воздействуют друг на друга. Любая часть земной поверхности характеризуется закономерной группировкой рельефа, климата, вод, почвенного и растительного покрова и т. д. Комплекс этих факторов обуславливает тип географического ландшафта (Перельман, 1961). В соответствии с зональными изменениями типов ландшафта в направлении в общем с севера на юг изменяются и типы грунтовых вод, т. е. наблюдается гидрохимическая зональность вод, которая названа географической (горизонтальной), в отличие от геологической (вертикальной) гидрохимической зональности подземных вод.

И. В. Гармонов (1948) выделяет следующие гидрохимические зоны грунтовых вод на территории Европейской части СССР (с севера на юг): 1) зону гидрокарбонатно-кремнеземных вод, 2) зону гидрокарбонатных кальциевых вод, 3) зону преобладания сульфатных и хлоридных вод, 4) подзону вод континентального засоления и 5) зону гидрокарбонатных кальциевых вод горных областей Крыма и Кавказа

Азональные грунтовые воды не подчиняются закону зональности. Их химический состав обусловлен либо литологическими особенностями водоносных пород, либо геоморфологическими условиями местонахождения грунтовых вод.

К азональным грунтовым водам относят трещинные воды карстовых областей и массивов изверженных горных пород, а также воды аллювиальных отложений. Однако, как показали исследования А. А. Коноплянцева (1960), влияние климатического фактора распространяется и на указанные типы подземных вод. По его мнению, литологический состав и расчлененность рельефа являются факторами более локальными, придающими процессу формирования грунтовых вод дополнительные черты, причем очень существенные, но не изменяющие общего значения климатического фактора. Для примера сопоставляется химический состав вод Балтийского и Украинского кристаллических массивов, расположенных в различных географических зонах. Для грунтовых вод Балтийского кристаллического массива, как и для других вод Севера, характерна малая минерализация (чаще 20—50 мг/л и не превышает 100 мг/л). Эти воды преимущественно гидрокарбонатные натриевые. Минимальная же минерализация грунтовых вод Украинского кристаллического массива равна 500 мг/л. Следовательно, грунтовые воды кристаллических пород в общем являются зональными водами, хотя и имеют некоторые отличительные черты формирования, свойственные только этим породам. Они как в количественном, так и в качественном отношении формируются в соответствии с условиями той зоны, к которой они приурочены.

Аналогичные выводы получены Коноплянцевым при сравнении вод карстовых областей. Качество их также обусловлено зональностью и, в частности, зависит от климата, почв и растительности. Точно так же воды аллювиальных отложений, кроме узкой полосы вдоль транзитных рек, являются зональными.

В связи с хозяйственной деятельностью человека появилась новая группа азональных грунтовых вод, возникшая в районах искусственного орошения и сброса промышленных и других вод в подземные горизонты. К азональным относятся также воды, связанные с рудными месторождениями и ореолами рассеяния.

Миграция ионов в почвах и коре выветривания в сезонных и многолетних циклах функционально связана с гидрогеологическим, гидрологическим и климатическим режимом территории. Для отыскания общих закономерностей формирования химического состава природных вод, находящихся под непосредственным воздействием упомянутых факторов, необходимо установить характер изменения и взаимодействия этих факторов в пространстве и времени.

Например, В. А. Ковда (1946—1947) предложил в пределах советской Средней Азии и Закавказья различать сезонные циклы

зимне-весеннего промывания и летне-осенней реставрации засоленности. Многолетний солевой режим может быть трех типов: если от одного сезонного цикла к другому запасы солей в почвах увеличиваются, то это многолетний режим засоления, если уменьшаются — рассоления, и, наконец, в третьем, промежуточном случае засоление остается стабильным. Коль скоро солевой режим почв определяется поведением взаимодействующих с ними грунтовых вод, аналогичные процессы будут наблюдаться и в гидрохимическом режиме самих вод. Увеличение или уменьшение минерализации грунтовых вод часто сопровождается появлением специфических солей (индикаторов), указывающих на засоление или рассоление почв и пород. При крайней стадии засоления в водах могут появиться хлориды кальция, а при рассолении — сода.

На обширных аллювиально-дельтовых равнинах Средней Азии режим грунтовых вод и водно-солевой режим почв в очень сильной степени зависят от гидрологического режима рек. Наблюдениями в низовьях реки Сырдарьи установлена связь режима грунтовых вод с режимом реки, который в свою очередь определяется изменениями солнечной активности (В. М. Боровский, 1961).



## *Глава IV*

### **ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

К этой группе факторов принадлежат: 1) геологические структуры, 2) тектонические движения, 3) геостатическое давление, 4) геоморфология, 5) литолого-минералогический состав горных пород, 6) экзогенное минералообразование, 7) магматические процессы и 8) газовый фактор.

#### **1. Геологические структуры**

Геологические структуры являются косвенным фактором. От их типа зависит динамичность подземных вод, залегающих в данной структуре, влияющая непосредственно на минерализацию и химический состав подземных вод. Приурочение динамики к структуре обнаруживается всюду в природе. Крупнейшие естествоиспытатели уже давно пришли к выводу о неразрывном единстве структуры и динамики в объектах природы. В области гидрогеологии связь геологоструктурного фактора с динамикой подземных вод, а стало быть и с их химизмом осложняется влиянием вещественного состава среды и целым рядом других обстоятельств.

Первые попытки установить роль геологических структур в формировании подземных вод были предприняты при изучении закономерностей распределения минеральных вод в земной коре. Так, А. М. Овчинников (1934) указал на гидрогеологическое значение познания геологических структур в районах распространения минеральных вод. Н. И. Толстухин (1938) использовал типы геологических структур в качестве одного из главных признаков выделения провинций минеральных вод. М. М. Василевским (1938), при участии пишущего эти строки, была дана схема гидрогеологического районирования СССР,

в основу которой были положены геологические структуры. Н. К. Игнатович (1950) предложил классификацию геологических структур по гидрогеологическим признакам, к которым он отнес степень раскрытости структур, их проточность, промытость и степень дренируемости. Воды закрытых структур он считает преимущественно более древними и сильнее минерализованными, достигающими концентрации рассолов хлоридно-кальциевого состава. В раскрытых структурах, наоборот, воды чаще всего наиболее молодые и при этом пресные гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатные. Промежуточные структуры дают и промежуточные переходные типы вод. При наложении на различные геологические структуры молодых вулканических проявлений формируются углекислые термы и воды нарзанного типа.

Г. Н. Каменский (1955) в основу гидрогеологического районирования положил геоструктурные подразделения. Ведущим фактором образования гидрохимической зональности в артезианских бассейнах является процесс замещения древних (первичных) высокоминерализованных вод инфильтрационными. Артезианские бассейны находятся в различных стадиях развития этого процесса.

Вопросы гидрогеологического районирования рассматриваются в работах многих гидрогеологов. В учебном пособии Г. Н. Каменского, М. М. Толстихиной и Н. И. Толстихина (1959) за основной элемент гидрогеологического районирования принимаются геоструктурные подразделения, в которых подземные воды, по условиям формирования, связаны в единую зональную систему и закономерно распределены.

Значение геологоструктурного фактора в формировании минерализации подземных вод можно продемонстрировать на примере изучения геологии Северного и Восточного Приаралья. С существовавшим ранее представлением, что названный район является частью огромного и единого меридионального прогиба, было связано предположение о едином бассейне артезианских вод, отличающихся высокой минерализацией. Исследованиями А. Л. Яншина (1952) было установлено, что третично-меловые отложения собраны в ряд относительно узких антиклиналей, разобщенных широкими и мультисинклинальными синклиналями. С песчаными горизонтами синклинальных прогибов связаны напорные воды пластового типа. Эти воды, будучи разделены антиклинальными структурами, образуют ряд местных артезианских бассейнов разной величины и разной минерализации вод. Правильное представление о геологическом строении позволило выявить в рассматриваемом районе ряд артезианских бассейнов с пресной водой (Донгузстауский, Челкарский, Чиликтинский и др.).

Зависимость качественных и количественных характеристик подземных вод от типа геологической структуры наглядно пока-

зана С. К. Калугиным и М. А. Хордикайненем (1962) при исследовании Джезказган-Улутауского района в Центральном Казахстане. В этом районе наиболее высокая водоносность карбонатных толщ приурочена к сводовым частям брахиантклинальных складок. По мере же продвижения к их крыльям водообильность, как правило, снижается иногда довольно резко, достигая наименьшего значения на синклинальных участках. В той же последовательности увеличивается минерализация и ухудшается качество воды. Причина изменения водоносности пород заключается в увеличении трещиноватости в местах растяжения (своды антиклиналей) жестких пород (известняки, доломиты) и в уменьшении их трещиноватости и в смыкании трещин в местах сжатия (синклинальные участки). Подобные изменения водообильности пород иногда фиксируются в напорных песчаных водоносных горизонтах, образующих ряд чередующихся антиклинальных и синклинальных складок. На антиклинальных участках, сложенных крупнозернистыми песками, производительность водоносного горизонта возрастает, а на синклинальных участках, сложенных тонкозернистыми песками, уменьшается. Эти изменения, обусловленные разной водопроницаемостью пород, отражаются на поведении кривой пьезометрических уровней, но никак не сказываются на минерализации и химическом составе подземных вод такого типа водоносных горизонтов.

## 2. Тектонические движения

В создании геологических структур главную роль играют тектонические движения. Принято делить тектонические движения на три типа: колебательные, складчатые и разрывные. Эти типы взаимно связаны, и в процессе развития тектонических движений один тип может переходить в другой. В пределах платформ проявляются преимущественно колебательные и разрывные тектонические движения. В складчатых системах преобладают складчатые и разрывные дислокации. Рассмотрим значение указанных типов тектоники в формировании химического состава подземных вод.

Колебательные движения выражаются в вертикальных поднятиях и опусканиях. Обычно положительные движения — поднятия — сменяются отрицательными движениями — опусканиями. Однако на любом участке земной коры на фоне колебательных движений наблюдается тенденция либо к постоянному опусканию, либо к поднятию. Некоторые обширные территории находятся в стадии длительного опускания, охватывающего по своей продолжительности геологические периоды (Восточно-Сибирская платформа, Прикаспийская синеклиза и др.). Здесь создаются исключительно благоприятные условия для захоронения и

сохранения древних морских рассолов седиментационного или инфильтрационного происхождения. По мере опускания таких геологических структур гидравлические уклоны заключенных в них водоносных горизонтов уменьшаются, а скорости движения вод замедляются. На поверхности опускающихся территорий аккумулируются осадки различного литологического состава, формируются мощные толщи разнообразных осадочных пород, которые в конечном счете полностью изолируют нижние горизонты рассолов от воздействия вод лежащих выше горизонтов. В результате отрицательных движений зона интенсивного (свободного, по И. К. Зайцеву) водообмена часто погружается на многие сотни метров ниже поверхности земли.

При положительных, вертикальных, тектонических движениях самые глубокие части бассейна могут быть вовлечены в зону интенсивного водообмена. Этот процесс вследствие медленности тектонических движений развивается постепенно. На первых стадиях промывки геологической структуры формируется гидрохимическая зональность, которая может исчезнуть после вовлечения в кругооборот самых нижних горизонтов и выноса из них солей.

Изучение влияния вертикальных тектонических движений (эпейрогенеза) на подземный сток было начато К. Н. Маковым (1944) на примере Днепровско-Донецкой впадины. Он считал, что при положительных фазах эпейрогенеза в приподнятых частях суши происходит опреснение водоносных горизонтов, а в глубоких ее частях — отжим пресными водами более тяжелых соленых вод к областям дренирования. В результате отжима возникает медленное всковое перемещение пресных вод от областей их питания к областям их циркуляции, а от них к областям стока. Отрицательные фазы эпейрогенеза создают в свою очередь замирание движения по направлению к областям стока, а при отсутствии последних вызывают образование напорных вод.

Дальнейшее изучение этого вопроса А. И. Силиным-Бекчуриным (1949) показало, что положительные эпейрогенические движения всегда вызывают подъем гидрогеологической структуры вместе с ее нижним водоупором. Периоды положительных фаз эпейрогенеза являются периодами обмена подземных вод с поверхностными. Отрицательные эпейрогенические движения приводят к иным результатам. При погружениях отдельных участков ниже уровня моря в них начинается отложение морских осадков. При увеличении мощности осадков постепенно возрастает их уплотнение и отжатие из них соленых вод.

Обстановка интенсивного прогибания крупных геосинклинальных структур и накопление осадков значительной мощности может смениться режимом, формирующим складчатую систему. В связи с этим начнут создаваться положительные структуры, складчатые зоны, что сопровождается усилением миграции вод.

В результате складчатых движений наступит состояние динамического равновесия между зонами пресных, соленых и рассольных вод. На одних участках артезианского бассейна, подвергшегося воздействию складчатой тектоники, рассолы могут быть вытеснены пресными водами на большую глубину, на других участках, наоборот, граница рассольной зоны может значительно подняться вверх вследствие внедрения рассолов в вышележащие горизонты. Образуется весьма сложный гидрохимический профиль, который становится более запутанным при наличии в геологической структуре неостывших магматических очагов. Согласно И. М. Буачидзе (1958), в горно-складчатых областях вследствие глубокого погружения отложений и резкого повышения температур процесс метаморфизации пород происходит значительно интенсивнее, чем в платформенных условиях. На глубине породы обезвоживаются и выделяют гравитационную воду.

Разрывные тектонические движения вызывают нарушения сплошности горных пород и образование трещин. Особое гидрогеологическое и гидрохимическое значение имеют крупные тектонические разломы, распространяющиеся на большую глубину и обладающие значительной длиной и шириной. По таким разломам из глубин выводятся горячие, иногда газированные минеральные воды и даже рассолы. Глубинные воды проникают в верхние водоносные горизонты и создают так называемые гидрохимические аномалии. Через тектонические разломы осуществляется разгрузка подземных рассолов.

Следует отметить, что в современную эпоху циркуляция подземных вод может совершаться по тектоническим разрывам молодого возраста, созданным в новейшую стадию орогенеза или по более древним разрывам, но обновленным в альпийский горообразовательный период. Разрывные дислокации древних стадий орогенеза обычно закрыты и недоступны для проникновения воды. Они часто служат водонепроницаемыми подземными экранами, вдоль которых происходит разгрузка подземных вод. Под воздействием новейших тектонических движений древние тектонические разломы могут вернуть свое утраченное гидрогеологическое значение.

Согласно Е. А. Баскову (1967), в Восточной Сибири гидрохимические аномалии приурочены преимущественно к районам, испытывающим интенсивные новейшие поднятия, с которыми связано образование крупных зон разрывов. По этим разрывам поднимаются глубинные рассолы к поверхности земли. Он выделяет два основных типа гидрохимических аномалий: 1) аномалии с водами хлоридного натриевого состава, 2) аномалии с водами хлоридного кальциевого и натриево-кальциевого состава. Аномалии первой группы связаны с жильными инфильтрационными водами, получающимися путем выщелачивания соленосных

отложений; аномалии второй группы представляют собой очаги разгрузки седиментационных вод.

Интересно отметить, что в Томь-Колыванской складчатой зоне воды, связанные с дизъюнктивными нарушениями, обогащены дейтерием. В областях питания подземные воды содержат меньше дейтерия, чем в области разгрузки (Смоленцев, 1967). Известны случаи обнаружения хлоридных натриевых вод невысокой минерализации (до 1 г/л) в глубинных рудоконтролирующих разломах (Норильско-Харлаухский разлом).

С другой стороны, раскрытые тектонические структуры, содействуя водообмену, при благоприятных условиях опресняют подземные воды. Согласно А. Я. Верте (1965), вследствие водообмена, совершающегося по тектоническим разломам, воды гдовского водоносного горизонта в районе Таллина местами из гидрокарбонатно-хлоридных натриевых становятся хлоридно-гидрокарбонатными натриево-кальциевыми.

Подземные воды, связанные с тектоническими разломами, могут быть представлены различными гидрохимическими типами. Все они обладают повышенной температурой. В области развития изверженных пород в тектонических трещинах формируются однообразные слабоминерализованные гидрокарбонатные натриевые или сульфатно-гидрокарбонатные натриевые воды, так называемые акратотермы. Новые данные о химическом составе акратотерм показывают, что в них присутствуют не гидрокарбонаты, а кремнекислоты в форме  $\text{HSiO}_3'$  и, следовательно, их можно называть силикатными натриевыми или силикатно-сульфатными натриевыми. В присутствии больших количеств углекислоты, поступающей из неостывших магматических очагов, растворяющая способность термальных вод резко возрастает. В этом случае формируются более минерализованные, иногда гидрокарбонатные натриевые воды типа «боржоми».

Если зона тектонического нарушения проходит в полосе распространения осадочных толщ, то минерализация и химический состав вод, связанных с этой зоной, определяется литолого-минералогическим составом пород, слагающих данные толщи. Тектонические разломы, пересекая нередко ряд водоносных горизонтов, аккумулируют в себе воды разнообразного состава. В этом случае ионный состав вод разломов носит смешанный характер. По тектоническим трещинам могут подниматься рассолы из больших глубин. Но чаще всего воды тектонических нарушений ввиду хорошего водообмена являются умеренно минерализованными и, обладая одновременно значительными динамическими ресурсами, представляют исключительный интерес для водоснабжения. Воды тектонических нарушений, отражая глубинную обстановку, обычно отличаются от других типов подземных вод как по химическому, так и по газовому составу. Они, стало быть, являются индикаторами тектонических разломов, и это обстоя-

тельство следует учитывать при геологическом картировании.

Гидрохимическая съемка, выявляя гидрохимические аномалии, дает возможность фиксировать тектонические нарушения. Однако, как пишет Е. А. Барс (1958), гидрохимические съемки регистрируют те структуры, которые имеют связь по нарушениям с поверхностью. Если структурные планы верхних и нижних горизонтов (структурных этажей) совпадают, то гидрохимические показатели могут служить для обнаружения глубинных структур. Если своды по верхним и нижним горизонтам смещены, нижние структуры не будут выявлены.

Эффективность гидрохимического метода в рассматриваемом аспекте наглядно показана Л. Петрулисом (1960) при изучении подземных вод Литвы. Применение этого метода стало возможным только после того, как был выявлен нормальный вертикальный гидрохимический разрез этой территории. Всекие отклонения от нормального разреза, устанавливаемые при опробовании скважин, указывали на наличие разрывных нарушений. Для иллюстрации Петрулис приводит в своей статье ряд примеров (Вильнюсская опорная скважина и др.). Он указывает на возможность использования химического состава вод, их напоров, при стратиграфическом расчленении ледниковых толщ. Так, анализ результатов опробования скважин позволил автору отличить внутриморенные отложения от межморенных.

А. А. Коноплянцев и В. И. Кнауф (1946) установили интересную закономерность взаимосвязи молодых тектонических движений с химией подземных вод хребта Каратау, заключающуюся в следующем. Участки известняково-доломитовых глыб, претерпевшие наибольшие поднятия, содержат гидрокарбонатные кальциевые воды. Участки же, претерпевшие незначительные поднятия, содержат подземные воды сульфатного класса с повышенной минерализацией и жесткостью. Переходные участки характеризуются постепенным обогащением вод сульфатными ионами с взаимопереходом одного типа в другой с увеличением содержания сульфатных ионов в направлении уменьшения молодых поднятий. Отмеченная взаимосвязь двух явлений обусловлена, как считают Коноплянцев и Кнауф, различной амплитудой молодых поднятий, которые предопределили различную интенсивность процессов карстования тамдинской карбонатной свиты. На участках наибольших поднятий наблюдается большое понижение базиса карстования, а отсюда и большие уклоны и скорости подземного потока.

Тектонические вертикальные движения могут быть связаны с развивающимся или убывающим оледенением тех или иных территорий. Под тяжестью мощного ледника происходит прогибание, а при его оттаивании поднятие участков суши. Например, подъем Фенноскандии, освобожденной от тяжести ледника,

вызвал в Прибалтике понижение базиса эрозии, что в свою очередь должно было бы сопровождаться усилением подземного стока и рассолоением водонесных горизонтов. В этом, по мнению А. И. Силина-Бекчурина (1958), как раз заключается причина образования вертикальной гидрохимической зональности в Прибалтике.

Интересные сведения о зональности подземных вод Литвы приведены Л. Петрулисом (1960а). Обратим внимание на некоторые особенности гидрохимического профиля, изображенного

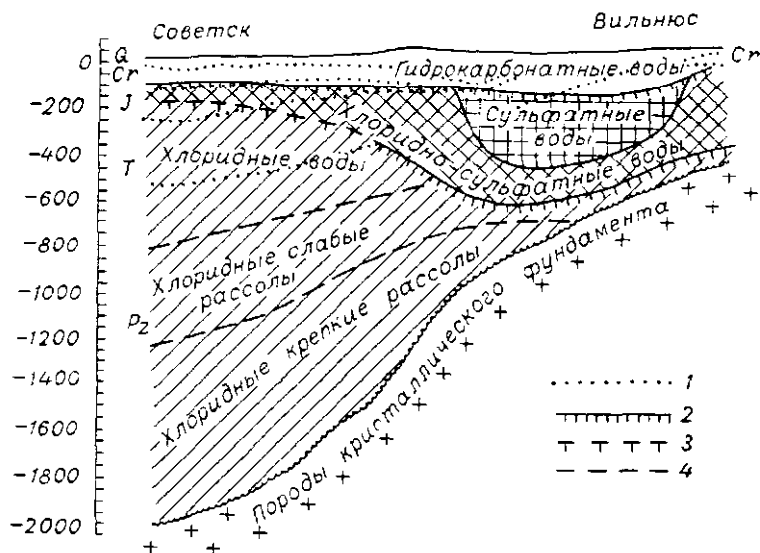


Рис. 2. Схематический гидрохимический профиль по линии Советск—Вильнюс, по Л. Петрулису.

1—границы стратиграфические, 2—границы гидрохимических зон, 3—предполагаемая граница гидрохимической зоны, 4—границы гидрохимических подзон.

на рис. 2 в схематизированном виде (по данным Петрулиса), указывающие на состояние динамического равновесия между зонами пресных и соленых вод. В восточной части профиля рассолы отжаты массами пресных вод на значительную глубину, в западной же части верхняя граница зоны хлоридных вод под воздействием гидростатического давления столба пресных вод несколько приподнята вверх, вследствие чего соленые воды захватили толщи триасовых и юрских пород. При такого рода перемещениях, совершающихся с геологической длительностью, имеет место не только замещение соленых вод пресными или пресных солеными, но и смешение вод разного состава. Именно этими явлениями легче всего объяснить образование зоны сульфатно-хлоридных вод. Следовательно, в данном случае не хло-



ридные рассолы образовались из сульфатно-хлоридных вод в результате метаморфизации, а, наоборот, сульфатно-хлоридные воды произошли из хлоридных рассолов вследствие смешения их с вышележащими сульфатными водами.

Отмеченные только что особенности гидрохимического профиля и образование зоны смешанных вод связаны с усилением подземного стока, которое распространилось и на глубокие водоносные горизонты. Подъем Фенноскандии продолжается до настоящего времени.

Крупные оледенения, кроме того, оказывают воздействие на уровень Мирового океана, который понижается в ледниковые эпохи и возвращается к исходному положению после оттаивания ледников. В последний ледниковый период уровень океана был на 80—100 м ниже современного. Следовательно, наступание ледника сопровождается нагрузкой от него, прогибанием суши и понижением уровня моря, а отступление ледника — снятием нагрузки, поднятием суши и повышением уровня моря. Отсюда можно прийти к противоположному выводу. При оледенении в результате повышения пластового давления и снижения базиса эрозии увеличиваются напорные градиенты и усиливается циркуляция подземных вод. В процессе оттаивания ледникового покрова напорные градиенты падают, кривые пьезометрических уровней выполаживаются, что сопровождается замиранием подземного стока. Наблюдаемые в настоящее время отрицательные гидронамические аномалии в областях, недавно покрывавшихся ледником, возможно, удастся объяснить, если принять за основу только что высказанную концепцию.

Наиболее контрастные изменения гидрохимического режима подземных вод наблюдаются в районах проявления солянокупольной тектоники, так как скорости подъема соляных куполов по сравнению с другими видами тектонических движений весьма велики. По мере роста соляного купола и прорыва им новых водоносных горизонтов гидрогеологические условия и состав подземных вод все время меняются. На каком-то этапе развития ядро поднимающегося соляного купола, прорвав лежащий в кровле водоупорный слой, может попасть в сферу влияния глубинных подземных рассолов. Этому способствуют возникающие в надсолевой толще тектонические разломы и сбросы растяжения большой амплитуды (Косыгин, 1950, 1952). Отдельные блоки соляного купола поднимаются с различной скоростью, что осложняет тектоническую картину и определяет своеобразный характер гидрогеологических условий. Обычно по соседству с куполом возникает компенсационная депрессия — место разгрузки подземных вод.

Общей характерной особенностью подземных вод солянокупольных районов, например Прикаспийской низменности, является увеличение их минерализации по мере приближения

к соляному зеркалу. Глубинные воды здесь относятся преимущественно к типу нефтяных хлоридных рассолов типа IIIб, содержащих повышенные концентрации некоторых микроэлементов. Соляные же купола состоят в основном из галита (каменной соли), в котором имеются горизонты, линзы, пропластки других галогенных минералов. Взаимодействие купола с рассолами указанного состава заключается не только в процессах выщелачивания и растворения, но и в явлениях более сложного физико-химического характера. Некоторые минералы, присутствующие иногда в соляной залежи (например, первичные бораты), становятся неустойчивыми: они либо метасоматически замещаются рядом других более устойчивых минералов, либо перекристаллизуются. О всех этих процессах будет сказано в разделе «Экзогенное минералообразование».

Вследствие дифференцированного роста купола и неодинаковой глубины возникающих при этом трещин циркуляция рассолов в разных блоках и горизонтах купола совершается с различной скоростью. Через посредство рассолов осуществляется вынос отдельных микроэлементов из одних частей соленосной толщи и привнос их в другие, что может приводить к образованию некоторых обогащенных теми или иными элементами зон. Нами была высказана идея об образовании в соответствующих условиях боратоносных горизонтов на рассматриваемой стадии развития купола в результате перераспределения боратов, отложившихся ранее из морских бассейнов.

### 3. Геостатическое давление

Роль геостатического, или горного, давления заключается в том, что под воздействием веса вышележащих пород происходит вытеснение связанных вод (горных растворов) из водоупорных глинистых пород в водоносные горизонты. В соответствующих условиях геостатическое давление выступает как ведущий фактор формирования химического состава подземных вод.

Как известно из механики грунтов, в стабильных условиях внешняя нагрузка или вес вышележащих пород целиком распределяется на минеральный скелет водоносного пласта, залегающего на той или иной глубине. Насыщающая же этот пласт вода находится под влиянием только гидростатического давления и не воспринимает веса вышележащих пород. При возникновении дополнительной нагрузки равновесие нарушается, в результате чего одна часть нагрузки воспринимается скелетом породы, а другая часть передается заключенным в порах водам. Под воздействием дополнительной нагрузки пластовое давление в водоносном горизонте увеличивается и становится больше гидростатического. Возникает избыточное давление, и поровая вода

будет выжиматься в более проницаемые пласты, играющие роль дрен, по которым происходит ее отток, а сам осадок начинает уплотняться. Уплотнение осадка с выжиманием из него поровой воды происходит до тех пор, пока вся приложенная нагрузка не перераспределится на минеральный скелет осадка. Потеря воды начинается сразу же после отложения свежего осадка и почти заканчивается к моменту полной литификации пород, когда остаются только некоторые виды физически и химически связанных вод.

Особое значение геостатическое давление имеет в формировании вод седиментационного происхождения в уплотняющихся морских осадочных толщах.

Согласно Н. В. Вассоевичу (1964), пористость глин на глубинах порядка 1,5—2 км обычно не более 20%, но может снижаться до 10%, градиент уменьшения в интервале 1—2 км примерно равен 1—1,3% на 100 м глубины. Образование и увеличение мощности осадочных толщ и возрастание внутри их горного (геостатического) давления имеет место преимущественно в геосинклиналях и субгеосинклиналях на стадии их погружения. Об изменении плотности и общей пористости глинистых пород с глубиной их залегания имеются подробные данные в монографии А. Б. Ронова (1949).

Степень уплотнения пород зависит не только от величины давления, но и от их литологического состава и других обстоятельств. Установлено, что отверждение карбонатных пород и химических осадков происходит при сравнительно низких давлениях. Пески и песчаники под воздействием гравитационного давления испытывают очень незначительное уплотнение, и их первоначальный объем меняется мало. Наибольшей склонностью к уменьшению первоначального объема под действием гравитационного давления обладают тонкозернистые осадки типа аргиллитов и глин. Объем последних под воздействием давления может уменьшаться на 80%. Незначительная примесь песчаного материала в глинах резко снижает их уплотнение (Милаушкин 1960).

Повышенная пластичность каменной соли, сильвинита и других солей дает основание предполагать, что эти породы раньше других претерпевают полное уплотнение и консолидацию (окаменение). А. И. Дзенс-Литовский (1964) выделяет три типа вод и рассолов галогенных отложений: межсолевые маточные рассолы, подсолевые воды и боковые воды. Выделяющиеся в процессе уплотнения солей и соленосных глин рассолы могут, очевидно, поступать не только в межсолевые, но и в подсолевые и боковые горизонты. Этим можно объяснить парагенезис глубоких крепких рассолов с соленосными отложениями.

Процесс погружения и уплотнения осадочного комплекса предполагает на каждом его этапе вытеснение из пород и накопление в свободном виде все новых и новых генераций подземных

вод. Ход вытеснения и разгрузки седиментационных вод зависит от ряда факторов и главным образом от литологического состава вмещающего воду осадочного комплекса. В осадочных комплексах, сложенных серией чередующихся слоев с разным гранулометрическим составом и разной водопроницаемостью, вертикальная фильтрация вод невозможна или сильно затруднена. В тех случаях, когда давление воды не может преодолеть сопротивления пород ни в горизонтальном, ни в вертикальном направлениях, вода оказывается погребенной геологически длительное время.

В каждой зоне литосферы осуществляется вытеснение и разгрузка воды определенной прочности связи. А. Е. Ходьков (1962) намечает в первом приближении следующую последовательность. В зоне диагенеза происходит отдача породами значительной части гравитационной воды и наименее прочно физически и химически связанных вод. В зоне катагенеза происходит отдача почти всей гравитационной воды и более прочно физически и химически связанных вод. В зоне метаморфизма теряется вся гравитационная вода и происходит отдача еще прочнее связанной кристаллизационной и конституционной воды.

Наиболее значительно уплотняются глинистые породы, на долю которых в нормальном разрезе приходится более половины осадочных отложений. Увеличение плотности глин, как устанавливается геофизическими исследованиями, происходит особенно стремительно на относительно малых глубинах (Фотиади, 1956). Плотность песков при углублении увеличивается весьма незначительно; слабо уплотняются и карбонатные породы. Какова же величина изменения мощности осадков при их диагенезе? По этому вопросу данные приводит Д. И. Щербаков (1962), ссылающийся на выводы из океанологических наблюдений Э. Л. Гамильтона (1960 г.). Последний пришел к заключению, что для получения 1000 м уплотненных осадков необходимо 5090 м современных глинистых терригенных илов или 2580 м современных глобигериновых илов.

В течение ряда лет исследованием свойств глинистых пород при высоких и сверхвысоких давлениях (до 5000 кг/см<sup>2</sup>) занимался В. Д. Ломтадзе (1951, 1954, 1958, 1959). Результаты его исследований, выполненных как с образцами пород естественного сложения и влажности, так и с искусственно приготовленными, показывают, что при уплотнении глин может выделяться огромное количество воды и что процесс выжимания происходит непрерывно во времени и может протекать почти до полного ее отделения. При этом влажность глин становится меньше их максимальной гигроскопичности и, следовательно, связанная вода может мигрировать из глин в водоносные горизонты.

Определяя электропроводность выделяющегося при отпрессовывании раствора, Ломтадзе отмечал уменьшение минерализа-

ции раствора по мере выделения его из породы. В ходе уплотнения породы скорость отжимания раствора резко понижается. На первой стадии выделяется очень много воды, на второй — меньше, на третьей — еще меньше, и дальнейшее увеличение давления будет малоэффективным. Основываясь на полученных данных, Ломтадзе отрицает возможность сохранения в недрах земли «реликтовых», или «погребенных», вод. Он считает, что выделяющаяся связанная вода под действием гидростатического напора, который выше для нее, чем для воды водоносного горизонта, будет мигрировать в водоносный горизонт и обновлять его воду.

Из изложенного следует, что геостатическим давлением из порового пространства вытесняются большие объемы воды. Так, по расчетам А. А. Алексина (1963) для Северокаспийского бассейна, в результате гравитационного уплотнения накапливающихся осадков в водоносные горизонты на протяжении 300 млн. лет вытеснилось около 1 млн. м<sup>3</sup> воды, что могло бы составить постоянный расход источников в 100 л/сек. Согласно В. И. Вернадскому (1933—1936), в форме почвенных, иловых и горных растворов находится основная часть вод суши, уступающая по своей массе только водам океана.

В гидрохимии неподвижные и малоподвижные поровые растворы, не подчиняющиеся силам гравитации, принято называть горными растворами, в отличие от подвижных гравитационных вод. В настоящее время изучение горных растворов проводится с двойной целью: во-первых, для выяснения их роли в генезисе подвижных вод и, во-вторых, для установления метаморфизации самих горных растворов, оставшихся в породах на всех этапах их уплотнения. Для выделения горных растворов обычно используются два метода: отпрессовывания и замещения. Созданные П. А. Крюковым приборы дают возможность выделять горные растворы методом отпрессовывания в очень широком интервале давления — от долей кг/см<sup>2</sup> до 2000 кг/см<sup>2</sup>.

Опыты П. А. Крюкова (1960) по отжиманию растворов из разнообразных природных грунтов показали, что почти вся влага, захваченная илами в первичной стадии образования осадков, может быть отжата под действием гравитационных и тектонических сил. Влажность глин и различных грунтов непрерывно уменьшается при увеличении давления, причем большей частью наблюдается близкая к линейной зависимость между влажностью и логарифмом приложенного давления. Рядом исследователей, выделявших растворы по фракциям из почв и горных пород различными методами, наблюдалась неоднородность состава горных растворов. Первые порции выделявшихся растворов отличались постоянством состава, но при достижении некоторого давления, не одинакового для разных объектов, происходило более или менее резкое снижение концентрации содержащихся

в растворе веществ. Сильнее уменьшалась концентрация ионов, преобладающих в растворе. Различия в составе последовательно выделенных фракций горных растворов были объяснены их естественной неоднородностью. Опытным путем установлено, что чем больше гидрофильность глины, тем при большей влажности и меньшем давлении начинает проявляться неоднородность раствора (П. А. Крюков, 1964).

П. А. Крюков (1964) обратил внимание на резкие изменения минерализации горных растворов по вертикали. Такая слоистость горных растворов является характерным отличием их от гравитационных подземных вод, которые обычно имеют в пределах больших интервалов более или менее однородный состав. Слоистость горных растворов особенно резко проявляется в застойной зоне, сложенной водоупорными породами: плотными песчаниками, известняками, аргиллитами и т. п. Отмеченное обстоятельство показывает, что в непосредственно соприкасающихся породах, несмотря на длительную в геологическом смысле застойность и изоляцию, концентрация раствора не выравнивается, т. е. фактически диффузионного обмена между породами не происходит. Одна из возможных причин этого явления — низкая влажность пород на большой глубине.

Многие исследователи экспериментально подтвердили наличие в осадочных породах горных растворов, по своему составу весьма сходных с пластовыми водами. В. В. Красинцева (1955), сопоставляя состав горных растворов, выделенных методом отпрессовывания, с йодо-бромными водами Псекупского месторождения, пришла к выводу, что эти воды являются частью горных растворов, когда-то отжатых из глин. А. Н. Козин и К. И. Мжачих (1958), исследуя горные растворы девонских пород Волго-Уральской области, установили, что растворы, извлеченные из пашийских глин (нижне-франский ярус верхнего девона), по своему химическому составу подобны пластовым водам, находящимся в песчаных коллекторах, и отличаются от них повышенным коэффициентом метаморфизации.

А. Е. Бабинцев (1957, 1960), изучая состав горных растворов юго-западных районов Русской платформы и сопоставляя их состав с составом подземных вод, пришел к заключению, что в зоне замедленного водообмена (Днепровско-Донецкий артезианский бассейн) устанавливается полное подобие состава горных растворов водоупорных пород и вод водоносных горизонтов. Бабинцев объясняет это явление питанием подземных вод горными растворами, выделяющимися в большом количестве из глинистых водоупоров, причем наиболее интенсивное выделение растворов, по его мнению, происходит до глубины 1500—2500 м.

Г. М. Сухарев и Т. С. Крумбольт (1962) исследовали подземные воды и горные растворы нефтяных и газовых месторождений Терско-Дагестанской нефтегазоносной области. Установленное

ими сходство вод и горных растворов молодых отложений, расположенных вблизи поверхности, они объясняют воздействием метеорных вод на эти отложения. Отмеченные резкие расхождения минерализации и состава горных растворов и вод глубоко залегающих отложений Сухарев и Крумбольт относят за счет разного генезиса: горные растворы имеют седиментационное, а глубинные воды — инфильтрационное происхождение.

По данным Л. И. Номикос (1965), роль горных растворов в формировании Кавказских минеральных вод выражается по-разному. Горные растворы играют существенную роль в формировании высокоминерализованных хлоридных натриевых йодобромных вод, которые, как полагает автор, являются частью горных растворов, выделившихся из пород под действием гравитационных и тектонических сил. Они принимают также участие в формировании углекислых соляно-щелочных вод путем привнесения в них компонентов «морского солевого комплекса». В общем же горные растворы отличаются от минеральных вод значительно меньшим содержанием углекислоты и пониженной концентрацией ионов кальция и гидрокарбонатных ионов.

Резюмируя сказанное о роли горных растворов, можно заключить, что в зависимости от геологической обстановки и гидрогеологических условий характер взаимоотношения горных растворов с гравитационными водами может быть совершенно различным. Не только горные растворы влияют на подземные воды, но и последние воздействуют на горные растворы. Поэтому между ними существует состояние подвижного равновесия, сдвигающегося в ту или иную сторону. Сходство горных растворов и подвижных вод свидетельствует о наличии этого равновесия.

В зоне усиленного водообмена благодаря диффузии и осмосу выравнивание концентраций между водами и горными растворами наступает быстро. Как известно, в условиях вынужденной конвекции диффузия и осмос протекают интенсивно (см. главу VI). Однако и здесь горные растворы могут сохранять свою индивидуальность, если во вмещающих их химически активных породах непрерывно совершаются какие-нибудь процессы, например окисление сульфидов.

В зоне застойного режима состояние равновесия, по-видимому, имеет место в двух случаях: 1) подземные воды и горные растворы имеют одно и то же происхождение, т. е. образовались одновременно в ходе осадконакопления; 2) подземные воды представляют собой отжатые из водоупорных толщ горные растворы, которые полностью вытеснили из водопроницаемых пород воды иного генезиса.

Если в глубинные горизонты проникли чуждые воды, то состояние равновесия наступает через геологические промежутки времени, а чаще всего в этом случае стадия равновесия не достигается совсем.

Наиболее благоприятная обстановка для миграции поровых растворов из глин создается в артезианских бассейнах, характеризующихся в вертикальном разрезе чередованием глинистых, карбонатных и песчаных пород. Хорошими коллекторами для отжимаемых растворов здесь служат слабо подверженные уплотнению пески и разнообразные трещиноватые массивные породы. В районах интенсивных тектонических движений наблюдается значительное возрастание плотности пород с глубиной, в результате чего также должно происходить отжимание поровых растворов.

#### 4. Геоморфология

Переходя теперь к выяснению роли геоморфологии в формировании химизма подземных вод, отметим предварительно, что сами по себе элементы геоморфологии генетически могут быть связаны с геологическими структурами и так или иначе отражать на поверхности тектонические движения. Поэтому при изучении тектоники применяется часто геоморфологический метод, особенно в районах, сложенных однообразными породами, где осмотр обнажений не позволяет установить тектонический характер нарушений.

Влияние геоморфологии на минерализацию и химический состав подземных вод осложняется рядом обстоятельств. Однако в общих чертах можно наметить следующую закономерную последовательность. В приподнятых участках бассейнов (предгорья, водоразделы, отдельные возвышенности), где породы интенсивно промыты, воды чаще имеют слабую минерализацию и в основном гидрокарбонатный состав. В зависимости от литологии пород они принадлежат ко второму или реже к первому типу. В пониженных участках бассейнов, где движение вод замедлено, минерализация вод повышается, появляются сульфаты и хлориды, иногда меняется тип вод. Наконец, в депрессиях рельефа, в замкнутых котловинах и в различных низинах, куда направлен сток солей с возвышенностей, происходит дальнейшая минерализация вод вплоть до образования в аридном климате рассолов.

Геоморфологическое расчленение местности оказывает большое влияние на глубину залегания грунтовых вод и на их минерализацию. Это впервые было отражено на карте зон грунтовых вод, составленной в 1922 г. В. С. Ильиным. Так, в зоне неглубоких оврагов грунтовые воды в межень залегают на глубине 2—3 м от поверхности и минерализация их часто не превышает 0,5 г/л. В зоне глубоких оврагов грунтовые воды залегают глубже и минерализация их нередко достигает 1 г/л. О. К. Ланге (1949) рекомендует с гидрогеологической точки зрения отделять междуречья от речных долин и среди первых наметить полосы водоразделов и полосы склонов в той или иной долине. Гидрогеологиче-



ские исследования показывают, что для формирования грунтовых вод неблагоприятны междуречные пространства и наиболее благоприятны речные долины.

Влияние геоморфологии на формирование грунтовых вод прослеживается в межгорных впадинах. Своеобразными геоморфологическими образованиями, располагающимися вдоль окаймляющих впадины склонов гор, являются конусы выноса. В них аккумулируются мощные ресурсы подземных вод. В пределах конуса выноса различают три зоны: поглощения или питания, циркуляции и разгрузки. Огромные массы весьма пресных гидрокарбонатных вод, стекающих с гор, поглощаются верхней крупнообломочной частью конуса. В теле конуса, имеющего значительную мощность (сотни метров), формируется несколько горизонтов, разделенных более или менее выдержанными водоупорными слоями глинистых пород. В нижней части конуса верхние горизонты выклиниваются, что сопровождается выходом многочисленных источников. За время циркуляции в отложениях конуса несколько повышается минерализация воды, однако она остается пресной.

Согласно В. Г. Ясько (1967), гидрогеологические условия в мезозойских впадинах Забайкалья определяются их морфологическими особенностями и геолого-тектоническим строением. Выделены три морфологические группы впадин. Впадины первой группы не затронуты мезозойскими и послемезозойскими тектоническими движениями. Они представляют собой бассейны трещинных вод, в которых зональность выражена наиболее полно ввиду уменьшения интенсивности водообмена с глубиной. Наблюдается сравнительно быстрая смена гидрокарбонатных вод сульфатными, а затем хлоридно-гидрокарбонатными или хлоридно-сульфатными.

Впадины второй морфологической группы затронуты тектоническими движениями в незначительной степени и характеризуются более сложными гидрогеологическими условиями. Условия для водообмена в таких структурах более благоприятны, в связи с чем трещинно-пластовые воды на значительных глубинах характеризуются гидрокарбонатным составом, но в них отмечаются повышенные концентрации хлоридов.

Во впадинах третьей группы мезозойские и послемезозойские тектонические движения проявились в значительной степени. Эти впадины представляют собой бассейны трещинно-жильных, трещинных и трещинно-пластовых вод. Развитие тектонических трещин здесь способствует более интенсивному водообмену, что отражается на химическом составе вод, препятствуя накоплению в них хорошо растворимых солей.

Геоморфологические элементы в некоторых случаях служат поисковым признаком на подземные воды. Хорошо известна приуроченность источников к нижним частям склонов, к подно-

жиям террас. В пустынной зоне наблюдаются случаи выходов источников на вершинах небольших холмов (Посохов, 1944). В западной части Прикаспийской низменности поисковым геоморфологическим критерием на грунтовые пресные и солоноватые воды служат дефляционные котловины, лиманообразные понижения, степные блюдца. Под такими отрицательными формами рельефа залегают линзы пресных и солоноватых вод, представляющие интерес для водоснабжения (П. В. Гордеев, 1959).

## 5. Литолого-минералогический состав горных пород

Вследствие проникновения в область генетической гидрохимии физико-химических гипотез роль рассматриваемого фактора часто недостаточно учитывается, а иногда просто упускается из виду. Нередко процессы формирования химического состава природных вод трактуются независимо от вещественного состава окружающей среды. Исследователи, базируясь на физико-химических предпосылках, подкрепляемых соответствующими лабораторными экспериментами, значительно упрощают свою задачу, поскольку при таком подходе не требуется кропотливого изучения ни минералогических, ни литологических особенностей водоносных пород. Вряд ли можно отрицать, что основным начальным процессом, формирующим состав вод, является выщелачивание из почв и пород воднорастворимых солей. Но даже такие практически нерастворимые соли, как алюмосиликаты, при физико-химическом выветривании освобождают натрий, магний, кальций, которые обуславливают катионный состав вод. Однако при сопоставлении воды с вмещающей ее породой мы чаще всего не обнаруживаем между ними какой-либо генетической связи. Это обстоятельство и способствовало игнорированию геологического метода при изучении процессов формирования состава вод. В гидрогеологических опубликованных работах и рукописных отчетах описание минералогического состава водоносных пород встречается как исключение.

При геохимической интерпретации состава подземных вод мы наталкиваемся иногда на трудности, обусловленные передвижением вод из одних толщ в другие. Поэтому состав воды может отражать минералогические особенности не той породы, в которой она была встречена, а той породы, через которую она до этого профильтровалась и где приобрела соответствующий гидрохимический тип. Например, толщи трещиноватых известняков, залегающих среди массивов изверженных пород, обычно слагающих возвышенные участки рельефа, аккумулируют в себе большие запасы подземных вод, поступающих из зоны выветривания массивов, которые являются здесь областями питания. При указанной ситуации в известняках могут присутствовать содо-

вые воды (тип I), которые как раз характерны для изверженных пород, содержащих натриевые полевые шпаты.

Влияние состава пород на формирование гидрохимических типов подземных вод легче продемонстрировать на так называемых первичных водах, ионный состав которых образовался в результате непосредственного выщелачивания соответствующих солей. К числу таковых обычно относят воды хлоридно-натриевые, возникающие при растворении галита, сульфатно-кальциевые — гипса, гидрокарбонатно-кальциевые — известняков, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые — доломита. В действительности список вод подобного происхождения включает значительно большее число наименований. Как уже было сказано, в подземных водах основным источником поступления  $\text{CO}_2$  являются не породы, а биохимические процессы в почвах и в коре выветривания. Это обстоятельство многими исследователями игнорируется. Например, С. А. Дуров (1961), отмечая малое содержание углекислого газа в атмосфере, считает главным поставщиком  $\text{CO}_2$  процессы окисления «многочисленных колчеданов».

Повсеместным источником обогащения природных вод свободной углекислотой, несомненно, является наземная и подземная атмосфера. Указанный же выше процесс имеет локальное распространение. Обычно в наземной атмосфере содержится  $\text{CO}_2$  около 0,03% по объему. Этому парциальному давлению соответствует содержание около 0,5 мг/л свободного  $\text{CO}_2$ , растворенного в дистиллированной воде, и около 60 мг/л растворенного  $\text{CaCO}_3$ , что соответствует карбонатной жесткости около 1 мг экв/л (Яснопольский, 1960). Содержание  $\text{CO}_2$  в подземной атмосфере в результате микробиологических процессов во много раз увеличивается, и поэтому в природных водах растворяется больше  $\text{CaCO}_3$ . По Б. Б. Полюнову (1953), почвенный воздух или вообще воздух обломочной массы продуктов выветривания содержит до 1% и более  $\text{CO}_2$ . По данным П. А. Костычева (1940), содержание  $\text{CO}_2$  в грунтовом воздухе на глубине 6 м от поверхности достигает 7%.

В водоносных горизонтах, заключенных в осадочных толщах, обогащение вод ионами осуществляется непосредственно за счет выщелачивания растворимых минералов, находящихся в породах. Большое значение при этом имеет состояние водоносной толщи в смысле ее доступности для воды. При одном и том же минералогическом составе рыхлая или сильно трещиноватая порода будет в большей степени отдавать в воду ионы, чем порода плотная или монолитная. Кроме того, при медленной циркуляции воды, имеющей место в мелкозернистой, содержащей коллоиды среде, формирование химического состава воды усложняется катионным обменом, диагенезом и другими сопутствующими явлениями. В последнем случае вопрос о происхождении тех или иных ассоциаций ионов (солей) в воде не может быть

решен путем простого сопоставления химического состава воды с таковым вмещающей ее породы.

Главнейшими растворимыми минералами, определяющими в основном химию природных вод, являются галит, гипс, кальцит, доломит. Такие хорошо растворимые минералы, как мирабилит, астраханит, глауберит, имеют узколокальное распространение. Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды хлоридами натрия. Минерализация их в этом случае резко возрастает. Хотя чистые хлоридные натриевые воды могут возникать в водоносных горизонтах вследствие процессов смешения, тем не менее появление на поверхности рассольных хлоридных натриевых источников почти безошибочно указывает на присутствие в недрах залежей галита или соленосных отложений. Хлоридные натриевые высокоминерализованные воды и рассолы встречаются во многих районах земного шара. Их развитие совпадает с распространением соленосных фаций, путем выщелачивания которых они образуются. С этими же фациями часто бывают парагенетически связаны хлоридные рассолы другого катионного состава: кальциево-натриевые, магниевое-натриевые и даже кальциевые, которые не являются результатом растворения солей.

Наличие в недрах гипсоносных фаций служит причиной образования сульфатных кальциевых вод. Подобные воды распространены в пермских гипсоносных отложениях. Минерализация сульфатных кальциевых вод обычно до 2—3 г/л, что определяется величиной растворимости гипса. В растворе же хлористого натрия растворимость возрастает до 6—7 г/л. Воды с преобладанием ионов  $\text{SO}_4^{''}$  и  $\text{Ca}^{''}$  встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными, в силу чего циркулирующие в них воды приобретают хлоридный натриевый состав. О связи же этих вод с гипсоносными отложениями все же можно судить по присутствию в них  $\text{Ca}^{''}$ , ассоциирующегося с  $\text{SO}_4^{''}$  ( $\text{CaSO}_4$ ).

Еще более редки случаи нахождения чистых сульфатных кальциевых вод. В монографии А. И. Силина-Бекчурина (1949), касающейся как раз гидрогеологии района с широким развитием гипсоносных толщ, описано всего два источника с «гипсовой» водой:

$$1) \text{ Суксунский} - M_{2,1} \frac{\text{SO}_4 83}{\text{Ca} 76(\text{Mg} 21)},$$

$$2) \text{ Н. Ивкинский} - M_{2,7} \frac{\text{SO}_4 77(\text{Cl} 15)}{\text{Ca} 69(\text{Mg} 21)}.$$

Данные источники являются карстовыми и связаны с выщелачиванием гипсов.

К категории типичных сульфатно-кальциевых источников относится Сергиевский минеральный источник в Куйбышевской области. Состав его следующий:

$$M_{2.7} \frac{SO_4 76 (HCO_3 21)}{Ca 76 (Mg 21)}.$$

В качестве примера чистых гипсовых вод приведем состав источника Звеньячек в Северной Буковине (Лапшин, 1960)

$$M_{1.8} \frac{SO_4 90 (HCO_3 9 Cl 11)}{Ca 82 (Na 15, Mg 3)}.$$

О редкости нахождения подобных вод говорит тот факт, что на огромной территории Казахстана нами не были зарегистрированы воды аналогичного состава. Даже грунтовые воды, омывающие гипсоносные отложения, обычно имеют смешанный ионный состав. Например, шурф, заложенный непосредственно на участке Маманского месторождения гипсов, дал воду такого состава:

$$M_{4.2} \frac{SO_4 65 Cl 31}{Na 50 Ca 30 (Mg 20)}.$$

Грунтовые воды, циркулирующие в гипсовой шляпе Индерского солянокупольного поднятия, обладают сульфатно-хлоридным кальциево-натриевым составом.

Причина отмеченного явления состоит в том, что в природных условиях гипс в чистом виде не образуется. Он всегда содержит примесь более растворимых хлоридных и сульфатных солей натрия и магния. Поэтому в первую фазу выщелачивания гипсоносной толщи вымываются более растворимые соли и вода приобретает в основном хлоридно-сульфатный натриевый состав. По мере вымывания солей минерализация вод падает, а удельное значение в ней  $CaSO_4$  возрастает. И последняя фаза выщелачивания знаменуется появлением сульфатно-кальциевых вод. М. М. Фомичев (1948) выделяет четыре фазы выщелачивания (табл. 2).

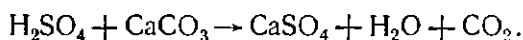
Таблица 2

Фазы выщелачивания солей по М. М. Фомичеву

|      |            |          |          |          |
|------|------------|----------|----------|----------|
| NaCl | $Na_2SO_4$ | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | 1-я фаза |
|      | $Na_2SO_4$ | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | 2-я фаза |
|      |            | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | 3-я фаза |
|      |            |          | $CaSO_4$ | 4-я фаза |

Поскольку слои гипса перемежаются обыкновенно с глинистыми породами, процессы выщелачивания сопровождаются реакциями катионного обмена. Часть ионов натрия переходит из поглощенного комплекса в воду, а эквивалентное количество ионов кальция адсорбируется глиной. Более благоприятные условия для формирования «чистых» сульфатно-кальциевых вод выщелачивания создаются, следовательно, в районах достаточного увлажнения.

Сульфатно-кальциевые воды возникают иногда в пиритоносных известняках. Благоприятные условия для их появления создаются также в районах распространения рудных месторождений, контактирующих с известняками. При окислении сульфидов образуется серная кислота, взаимодействующая с известняками по схеме



Выделяющаяся при этом свободная углекислота служит источником дополнительного образования гидрокарбонатов.

А. А. Колодяжная и Ч. Я. Кроль (1958) ставили эксперименты по изучению растворимости карбонатных пород под влиянием сернокислой агрессии, связанной с окислением сульфидов. При воздействии дождевой воды на известняки, содержащие пирит, получалась сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая вода с минерализацией до 0,5 г/л. При большом количестве пирита в обрабатываемой породе получалась кислая сульфатная железистая вода. Надо полагать, что в процессе испарения в результате выпадения карбонатов сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая вода метаморфизуется в сульфатную кальциевую.

Некоторые исследователи придают преувеличенное значение явлениям окисления сульфидов в образовании сульфатных кальциевых вод. Произведенное К. А. Горбуновой (1961) изучение формирования химического состава карстовых вод карбонатных и сульфатных отложений восточного крыла Уфимского вала показало, что основным источником обогащения названных вод солями является выщелачивание известняков и гипса.

С мирабилитовыми залежами должны быть связаны сульфатные натриевые воды. Мы располагаем данными о составе вод Чуль-Адырского соляного месторождения (Тянь-Шань), приводимыми в статье А. М. Муна и А. Б. Бехтурова (1956). Водоносный горизонт приурочен к коре выветривания этого месторождения, сложенной в основном гипсом и мирабилитом. В самом месторождении залегают тенардит и галит. Многочисленные источники, питаемые указанным горизонтом, изливают сульфатно-хлоридную натриевую воду с минерализацией от 40 до 100 г/л.

Отношение  $\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  в водах колеблется обычно от 1 до 2, но

встречаются почти чистые сульфатные натриевые воды. Сульфаты кальция в источниках либо отсутствуют, либо присутствуют в небольших количествах, что объясняется малой растворимостью гипса по сравнению с мирабилитом. У выходов источников образовались так называемые мирабилитовые наледи.

В глауберитовых залежах, развитых также в Тянь-Шане, кора выветривания содержит гипс и мирабилит, так как минерал глауберит ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) под воздействием инфильтрационной воды разлагается на указанные минералы. В этом случае формируются водные растворы сульфатного натриевого состава (Дзенс-Литовский, 1962).

Причина появления редких модификаций сульфатных вод заключается в особенностях литологии водовмещающих пород. Так, происхождение оригинальных сульфатных алюминиевых вод некоторых источников Киргизии, состоящих на 94% из  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , обусловлено, по А. К. Калбаеву (1958), своеобразным составом глин и сланцев, развитых в районе нахождения выходов этих источников.

Взаимосвязь химизма горных растворов с определенной ассоциацией минералов наглядно показана П. А. Крюковым и его сотрудниками (1962). Горные растворы в породах, не затронутых современными окислительными процессами, характеризуются отсутствием ионов железа, наличием гидрокарбонатных ионов и слабощелочным значением pH. Подобные породы содержат такие минералы, как пирит, сидерит, глауконит и органическое вещество, что говорит о восстановленном состоянии пород. При начальных стадиях окисления возникают неустойчивые минералы: мелантерит, маллардит и др., а в горном растворе появляется закисное железо, величина pH опускается ниже 6,0 и при этом исчезает гидрокарбонатная щелочность. При глубоком окислении пород в горных растворах наряду с закисным появляется окисное железо, величина pH снижается до значения меньше 4,0. Для окисленных пород характерно исчезновение пирита и сидерита, возникновение гипса, ярозита, лимонитов.

В статье А. А. Черникова (1957) доказывается генетическая связь гипергенных урановых минералов с составом грунтовых вод. Впервые обнаруженный им в тектонической зоне натроотёнит  $[\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  обязан своим натриевым составом тому обстоятельству, что в катионной части грунтовых вод, циркулирующих в зоне, преобладает натрий. В местах же распространения кальциевых или натриево-кальциевых вод концентрируется отёнит  $[\text{CaU}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ .

Весьма широкое распространение гидрокарбонатных кальциевых вод и почти обязательное участие ионов кальция в ассоциации с ионами  $\text{HCO}_3$  в водах другого состава обусловлено тем, что повсеместно встречаются карбонатные породы и в почвенном горизонте присутствует известь. Высказанное положение является

правильным по отношению к верхней гидрохимической зоне и к поверхностным водам. С глубиной роль гидрокарбонатных кальциевых вод уменьшается ввиду их неустойчивости при высокой температуре. Надо отметить, что гидрокарбонатные кальциевые воды, состоящие иногда на 80—95% из  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , очень часто формируются в изверженных породах вне всякой связи с карбонатными породами (Посохов, 1960).

Представляют интерес результаты экспериментов А. А. Колодажной (1963) по исследованию взаимодействия атмосферных осадков с карбонатными породами. В качестве исходного раствора использована вода, полученная при таянии свежеснежавшего снега. Перед опытом образцы пород были измельчены на шаровой мельнице, а потом растворялись в снеговой воде.

Состав снеговой воды

$$M_{0.024} \frac{\text{SO}_4 68 \text{Cl} 17 \text{HCO}_3 15}{\text{Na} 74 \text{Mg} 15 \text{Ca} 11}, \quad \text{pH} = 6,1.$$

Состав водной вытяжки снеговой воды из известкового туфа

$$M_{0.512} \frac{\text{HCO}_3 85 \text{Cl} 19 \text{SO}_4 6}{\text{Ca} 89 \text{Na} 7 \text{Mg} 4}, \quad \text{pH} = 7,2.$$

Состав водной вытяжки «снеговой воды» из известняка:

$$M_{0.223} \frac{\text{HCO}_3 78 \text{SO}_4 13 \text{Cl} 9}{\text{Ca} 66 \text{Mg} 24 \text{Na} 10}, \quad \text{pH} = 7,4.$$

Состав водной вытяжки «снеговой воды» из доломитовой муки:

$$M_{0.172} \frac{\text{HCO}_3 81 \text{SO}_4 15 \text{Cl} 4}{\text{Ca} 59 \text{Mg} 27 \text{Na} 14}, \quad \text{pH} = 7,4.$$

Таким образом, в результате взаимодействия с карбонатными породами весьма пресная слабокислая сульфатная натриевая вода стала более минерализованной слабощелочной гидрокарбонатной кальциевой. Различия же в содержании ионов магния в водных вытяжках объясняются двумя причинами. Во-первых, разным составом самих карбонатных пород. В природе в чистом виде кальцит не встречается, часть атомов кальция в нем обычно изоморфно замещена магнием. Во-вторых, в водах, связанных с доломитами, относительное количество углекислого кальция может быть больше, чем в самой породе, так как растворение отдельных компонентов в воде происходит не в тех количественных отношениях, как в чистых химических соединениях (Кейльгак, 1935, стр. 294).

Минерализация гидрокарбонатных кальциевых вод обычно порядка 200—300 мг/л. В присутствии  $\text{NaCl}$  растворимость карбоната кальция несколько повышается. Главным же фактором повышения растворимости карбоната кальция является двуокись



углерода ( $\text{CO}_2$ ), поэтому углекислые гидрокарбонатные кальциевые воды достигают значительной минерализации. Например, в кисловодском нарзане содержание  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  около 1,60 г/л.

Формирующиеся в доломитовых толщах подземные воды за счет выпадающих атмосферных осадков обладают соответствующим гидрокарбонатным магниво-кальциевым или кальциево-магниевым составом. Представители такого типа вод встречаются очень редко. Для примера приведем состав доломитовых вод девонских отложений Джезказганского района (Посохов, 1960, стр. 53):

источник 28

$$M_{0,36} \frac{\text{HCO}_3 78}{\text{Mg} 56 \text{Ca} 34},$$

источник 68

$$M_{0,35} \frac{\text{HCO}_3 90}{\text{Ca} 51 \text{Mg} 32}.$$

Литологический состав водоносного горизонта в девонских отложениях Джезказгана неоднороден: встречаются конгломераты, песчаники, доломитизированные известняки. В результате выщелачивания последних и образуется ионно-солевой состав указанных источников.

$$\text{Подобного же состава воды } M_{0,32} \frac{\text{HCO}_3 69 (\text{SO}_4 17 \text{Cl} 14)}{\text{Mg} 53 \text{Ca} 42}$$

встречены в доломитизированных известняках протерозоя в юго-восточной части Талды-Курганской впадины (Казахстан). В девонских доломитизированных известняках Михайловского железорудного месторождения (Курская область) воды имеют такой состав:

$$M_{0,38} \frac{\text{HCO}_3 55 (\text{SO}_4 23 \text{Cl} 22)}{\text{Mg} 38 \text{Ca} 34 \text{Na} 28}.$$

Обычно доломиты, как и известняки, будучи сильно трещиноватыми, являются хорошими коллекторами подземных вод. В подобные коллекторы поступают воды из разных пород, и в результате процессов смешения формируются воды четверные, пятерные и даже шестерные. Тем не менее и в этом случае присутствие доломитов в водоносной толще сказывается на химическом облике воды, несколько повышая концентрацию для данной стадии минерализации ионов магния.

Влияние литологии нередко хорошо прослеживается на химическом составе вод рек и прудов. В верхней части бассейна р. Самары и на значительной части ее правобережья, в том числе и в нижней части правобережья р. Большого Кинеля, встречаются речки и пруды с водой гидрокарбонатного кальциево-магниево или магниево-кальциевого состава, что объясняется

развитием здесь доломитов и доломитизированных известняков (Веселовский и Қириенко, 1961).

Озера с «доломитовой» водой в благоприятных условиях формируются и на Крайнем Севере, в области развития многолетней мерзлоты. Ниже приводится состав воды двух озер Норильского района (Кузьмин и Посохов, 1968):

озеро Поленное

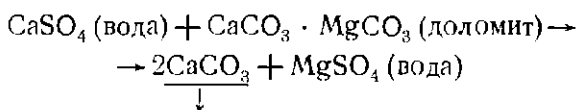
$$M_{0,09} \frac{\text{HCO}_3 74 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 12]}{\text{Mg} 50 \text{Ca} 40 [\text{Na} 10]} ,$$

озеро Пеляжье

$$M_{0,10} \frac{\text{HCO}_3 74 [\text{SO}_4 14 \text{Cl} 12]}{\text{Ca} 45 \text{Mg} 38 [\text{Na} 17]} .$$

По минерализации озерная вода является весьма пресной («ультрапресной»), и тем не менее она отражает состав доломитовых пород, развитых в области питания названных озер.

Если сульфатно-кальциевые воды циркулируют в доломитах, то вследствие взаимодействия по схеме



происходит увеличение содержания в воде магния за счет уменьшения концентрации кальция. Благоприятные условия для протекания означенного процесса создаются в районах, в строении которых участвуют перемежающиеся толщи доломитов и гипсов. По-видимому, таким путем формируется состав вод источников, описанных А. И. Силиным-Бекчуриним (1949, стр. 111). Источники вытекают из казанских отложений (гипс, доломит), состав их вод следующий:

Имушкинский

$$M_{1,4} \frac{\text{SO}_4 74 \text{HCO}_3 22}{\text{Ca} 58 \text{Mg} 34} ,$$

Сарабикуловский

$$M_{2,4} \frac{\text{SO}_4 56 \text{HCO}_3 20}{\text{Na} 46 \text{Mg} 28 \text{Ca} 18} ,$$

Бакировский

$$M_{2,2} \frac{\text{SO}_4 80}{\text{Ca} 56 \text{Mg} 30} .$$

Слабоминерализованные грунтовые воды заметно фиксируют всякие изменения минералогического состава водоносных пород.

Соприкасаясь в процессе циркуляции с месторождениями полиметаллов, грунтовые воды обогащаются рудными компонентами, несмотря на малую растворимость рудных минералов. Как непосредственно на месторождении, так и вокруг него образуется водный ореол с аномальным содержанием металлов. Но и содержание металлов в водах, заведомо не связанных с месторождениями (фоновые), для разных районов могут быть различными. Фоновые содержания цинка, согласно Ю. Ю. Бугельскому (1957), в районах Караганды и Аксоран составляют до 0,04 мг/л, Акчагыла — до 0,06 мг/л, Нижние Кайракты — до 0,1 мг/л. Причины этих различий кроются в характере конкретной геологической обстановки, создающей для каждого района свои особые условия миграции рудных компонентов.

Характерные особенности гидрохимии исследуемых водных объектов, связанные с литологией пород, часто прослеживаются в широком региональном масштабе. Так, например, в Северном Прибалхашье и в Бет-Пак-Дале подземные воды обладают большей сульфатностью, чем таковые в районах, расположенных севернее и находящихся в лучших условиях увлажнения. По данным В. С. Самариной (1963), в грунтовых водах Прикаспийской низменности ионы хлора становятся на первое место уже при минерализации около 1 г/л, что связано с влиянием соляных куполов. В Северном Таджикистане для вод этой же стадии минерализации наиболее типичен сульфатный ион, а в водах Южно-таджикской депрессии ионы хлора занимают преобладающее положение при минерализации 5 г/л. Наблюдаемая во многих случаях гидрохимическая индивидуальность рек и озер также обусловлена различиями в составе пород, слагающих их бассейны.

Ведущая роль вещественного состава в формировании вод верхней гидрохимической зоны (выщелачивания) считается общепризнанной. Менее ясно значение этого фактора для вод коры выветривания изверженных пород. Согласно данным автора (1962), воды изверженных пород, несмотря на их преимущественно однотипный гидрокарбонатно-кальциевый состав, все же в достаточной степени контрастны и в известной мере отражают минералогический состав водовмещающих пород. С повышением минерализации подобных вод вследствие выпадения солей и других процессов связь химии вод с литологией труднорастворимых пород постепенно утрачивается. Поэтому результаты интерпретации более надежны при минерализации вод до 0,5—0,6 г/л и такие слабо и умеренно минерализованные воды можно использовать для геологического картирования в области распространения магматических пород. Надо отметить, что интерпретирование усложняется различной интенсивностью выветривания породообразующих минералов. Тип вод определяется не только составом изверженной породы, но и в значительной степени зависит от характера и стадии выветривания.

Тесная связь катионного состава с литологией магматических пород заключается в том, что в зависимости от состава полевых шпатов, входящих в состав кислых разновидностей, формируются воды кальциевые или натриевые, а в основных и ультраосновных образуются воды магниевые или с повышенным содержанием магния. Присутствуют, конечно, все три упомянутых катиона, но соотношения между ними варьируют в широких пределах.

Анионы, за исключением  $\text{HCO}_3'$ , также заимствуются главным образом из пород. Сульфатные ионы получают при окислении сульфидов, хотя концентрация их не всегда пропорциональна содержанию сульфидов в породах, так как интенсивность окислительных процессов зависит от размеров зоны окисления и режима подземных вод. Тем не менее в региональном масштабе прослеживается явная связь распространения сульфатных вод с развитием сульфидных пород. При гидрохимическом картировании четко выделяются районы и участки залегания вод с повышенной сульфатностью.

Не вполне ясен источник высоких концентраций хлоридных ионов в слабоминерализованных водах, формирующихся в коре выветривания изверженных пород. По нашему мнению, причина данного явления заключается в химическом составе самих изверженных пород, в которых могут присутствовать хлорсодержащие минералы и жидкие включения хлоридных рассолов. Иногда подобные воды бывают связаны с тектоническими зонами и с рудными месторождениями. В некоторых районах (Чаткальский хребет в Киргизии) слабоминерализованные воды с повышенным содержанием ионов хлора преобладают среди других типов вод.

Наряду с широко распространенными в массивах изверженных пород гидрокарбонатно-кальциевыми водами довольно часто встречаются воды гидрокарбонатно-натриевые, значительно реже — гидрокарбонатно-магниевые, а также воды гидрокарбонатные смешанного катионного состава (тройные и четверные). Локальным распространением пользуются в коре выветривания изверженных пород воды сульфатно-натриевые и сульфатно-кальциевые и, как исключение, воды хлоридно-натриевые, хлоридно-магниевые и хлоридно-кальциевые. Присутствие сульфатно-магниевых вод нами не установлено. Воды преимущественно типа II, реже — типа I и очень редко — типа III. Все перечисленные вариации состава и типов вод отражают различные комбинации минералов, образующих магматические породы. При увеличении минерализации выше 0,5—0,6 мг/л состав их постепенно унифицируется и связь с материальным субстратом утрачивается.

В Центральном Казахстане огромные площади сложены изверженными породами различных типов. В условиях мелкосопоч-

ного и мелкогорного рельефа, весьма характерного для названного региона, выделяются водоносные горизонты трещинных вод с местными областями питания, в пределах которых можно хорошо проследить связь состава вод с минералогическими особенностями труднорастворимых пород. Приведем для иллюстрации несколько примеров (Посохов, 1960):

источник Кайнар

$$M_{0.23} \frac{\text{HCO}_3 95 (\text{SO}_4 5)}{\text{Ca} 81 (\text{Mg} 11 \text{Na} 8)},$$

источник у горы Малый Казенген

$$M_{0.14} \frac{\text{HCO}_3 82 (\text{SO}_4 18)}{\text{Ca} 77 (\text{Mg} 18 \text{Ca} 5)},$$

озеро Джасыбай

$$M_{1.2} \frac{\text{HCO}_3 71 (\text{Cl} 19 \text{SO}_4 10)}{\text{Na} 72 (\text{Mg} 19 \text{Ca} 9)},$$

источник Кызылрай

$$M_{0.37} \frac{\text{HCO}_3 75 (\text{SO}_4 14 \text{Cl} 11)}{\text{Na} 47 \text{Ca} 44 (\text{Mg} 9)},$$

источник Узунбулак

$$M_{0.46} \frac{\text{HCO}_3 72 (\text{SO}_4 15 \text{Cl} 13)}{\text{Mg} 65 (\text{Na} 22 \text{Ca} 13)},$$

источник у г. Агарек

$$M_{0.41} \frac{\text{HCO}_3 69 (\text{SO}_4 20 \text{Cl} 11)}{\text{Ca} 45 \text{Mg} 37 (\text{Na} 18)},$$

источник в долине р. Куагат

$$M_{0.38} \frac{\text{HCO}_3 91 (\text{SO}_4 5 \text{Cl} 4)}{\text{Mg} 80 (\text{Ca} 17 \text{Na} 3)}.$$

Источники Кайнар и у горы Малый Казенген связаны с нормальными гранитами или с их эффузивными аналогами. Вода этих источников является почти чистой гидрокарбонатной кальциевой. Озеро Джасыбай находится вблизи Баян-Аульского массива щелочных гранитов. Источник Кызылрай также вытекает у подножия массива щелочных гранитов того же наименования (Северное Прибалхашье). Здесь же протекает речка Каратал с типичной гидрокарбонатной натриевой (содовой) водой. Уместно отметить, что содовые воды, связанные со щелочными гранитами, содержат обычно очень высокие концентрации ионов фтора до 6—8 мг/л (Посохов, 1960).

Источники Узунбулак и у горы Агарек хотя и вытекают непосредственно из вторичных кварцитов, но генетически связаны со скрытыми на глубине ультрабазиитами. Этим объясняется принадлежность их к магниевой группе. Источник в долине р. Куатат находится в пределах Кемпирсайского массива ультраосновных пород (перидотиты, габбро, дуниты).

Еще более яркие образцы магниезиальных вод обнаружены в ультраосновном массиве Бурибай-Гайской структурной зоны на Южном Урале (Черняев, Черняева, 1964). Массив сложен перидотитами и дунитами, в основном полностью превращенными в серпентиниты. Химический состав этих вод следующий: скважина в поселке Халилово

$$M_{0.43} \frac{\text{HCO}_3^{85}}{\text{Mg}^{78}}, \quad \text{pH} = 8,4,$$

источник там же

$$M_{0.65} \frac{\text{HCO}_3^{73}}{\text{Mg}^{95}}; \quad \text{pH} = 8,9,$$

источник в районе поселка Нарбулатово

$$M_{0.4} \frac{\text{HCO}_3^{83}}{\text{Mg}^{80}}, \quad \text{pH} = 8,1.$$

Мы имеем здесь почти чистые гидрокарбонатные магниевые воды. Для подобных вод свойственна щелочная реакция ( $\text{pH} > 8$ ). Изложенные выводы целиком применимы и к водам, формирующимся в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород. Хотя эти породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащую свободную углекислоту слабоминерализованную воду, поступающую в них непосредственно из атмосферы. Так, например, в зависимости от характера зерен полевых шпатов гидрохимический тип воды будет первым (альбит) или вторым (анортит). Если обратиться к водам песчаных отложений другого происхождения, то и здесь обнаруживается связь гидрохимии с минералогией. В глауконитовых песках формируются воды (содового) типа I.

С. А. Дуров (1961) отвергает возможность образования содовых вод указанным способом, поскольку этому препятствует малая скорость выветривания, обусловленная малым содержанием углекислого газа в атмосфере. Он выдвигает коллоидно-химическую гипотезу содообразования, согласно которой сода получается в результате адсорбции из водного раствора  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$ . С позиции Дурова нельзя объяснить связь вод типа I с натриевыми полевыми шпатами, хотя предложенный способ образования соды вполне допустим в определенной обстановке, так

как он доказан экспериментально. Уместно отметить, что еще в 1896 г. П. Меликов указывал на возможность образования природной соды в присутствии коллоидов. Взаимодействие воды с коллоидным комплексом не может длительно протекать в одном направлении, поскольку оно зависит от емкости поглощения, характера коллоидов и состава исходной воды. Этим подчеркивается ограниченность развития вод с химическим составом подобного происхождения.

Накопление  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{SO}_4^{--}$  в породах будет незначительным, так как быстро наступит равновесие. Только в первых порциях водного раствора возможно появление какого-то количества соды, но для этого требуются специфические условия. Адсорбция анионов в обычной природной обстановке маловероятна (глава VI, раздел 8).

Связь минерализованных гидрокарбонатно-натриевых вод с минералогическим составом изверженных пород показана нами на богатом региональном материале (Посохов, 1960). Такое же толкование genesis содовых вод было высказано в отдаленном прошлом Кларком, а в последнее время доказано на примере изучения вод Кулунды А. Ф. Горбовым (1950), затем Н. М. Страховым, А. Н. Разживиной и Е. С. Житовой (1954). Процесс разрушения натрийсодержащих силикатов может быть усилен присутствием большого количества двуокиси углерода. В этом случае возникают содовые минерализованные воды. На особое значение уголекислоты в содообразовании указывает С. С. Чихелидзе (1958). По Н. В. Церцвадзе (1960), воды типа «боржоми» (гидрокарбонатно-натриевые) формируются в результате взаимодействия воды с цеолитами, содержащимися в водоносных породах, а также в процессе разложения натриевых силикатов (полевых шпатов) в присутствии больших количеств  $\text{CO}_2$ .

Влияние литологии на формирование химического состава подземных вод сильнее всего выражено в верхней зоне интенсивного водообмена. По мере углубления в недра и замедления скорости движения роль данного фактора падает. Однако и в нижней гидрохимической зоне застойного режима роль материального субстрата все же сказывается в местном обогащении глубинных вод некоторыми микрокомпонентами. Надо полагать, что, в отличие от верхней зоны, процесс накопления микрокомпонентов в водах глубинной обстановки осуществлялся в отдаленном геологическом прошлом.

М. С. Кавеев (1955) на базе своих опытов кислую реакцию (в основном pH 5÷6) подземных вод продуктивной толщи дельты Татарской АССР объясняет присутствием в породах закисного железа и других компонентов.

Различное обогащение глубинных вод йодом, бромом, бором переносится всего сочетается с неодинаковым содержанием этих компонентов в водоносных породах. Так, согласно Л. А. Гуляевой

(1951), песчаники бедны йодом, в глинах же содержание йода подвержено значительным колебаниям. Выделяются разновидности глин, богатые йодом. О приуроченности брома и йода к определенным разновидностям пород пишет Е. С. Иткина (1958), которая констатирует связь брома и йода с органическим веществом. По Н. В. Олчинникову (1959), литолого-фациальные особенности пород определяют количественное содержание йода и брома в подземных водах Азово-Кубанского прогиба. Тонкодисперсные глины, обогащенные органическим веществом, содержат йода значительно больше, чем песчанистые глины или пески и песчаники.

Особенно активно воздействуют на химию подземных вод рудные залежи. Они не только обогащают воду микрокомпонентами, входящими в состав рудных минералов, но и коренным образом изменяют химический тип омывающих рудные тела вод. Образуются так называемые рудные воды, которые часто выделяются своей высокой сульфатностью. Для наглядности приведем состав вод зоны гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения (Черняев, Черняева, 1962). В пределах указанного месторождения непосредственно над рудным телом и несколько ниже по течению размещаются чистые сульфатные воды. Формулы Курлова наиболее типичных сульфатных вод имеют следующий вид:

скважина 261

$$M_{2,4} \frac{SO_4^{95}}{Fe42Al31} Cu_5Zn_{10}, \quad pH = 2,7,$$

скважина 124

$$M_{2,1} \frac{SO_4^{96}}{Fe52Al26} Cu_{3,5}, \quad pH = 4,6,$$

скважина 161

$$M_{1,7} \frac{SO_4^{96}}{Fe67} Cu_{3,8}, \quad pH = 3,8.$$

Подобные воды следует назвать сульфатными алюминисо-железистыми и сульфатными железистыми, или, короче, купоросными водами.

К числу распространенных компонентов химического состава природных вод, получающихся при непосредственном выщелачивании горных пород, относятся  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  (очень редко) и  $NaCl$ .

Повышенные или слишком низкие концентрации отдельных ионов могут явиться руководящими показателями при решении вопроса о происхождении состава вод. Процессы взаимодействия воды с глинистой породой сильно изменяют уже сложившийся ионно-солевой состав вод. В растворе появляются такие ассоци-



ации ионов ( $MgSO_4$ ,  $NaHCO_3$  и др.), которые объяснить литологией пород невозможно. Поэтому результаты интерпретации более надежны при низких грациях минерализации.

Ведущая роль вещественного состава среды в формировании химизма вод подчеркивается Н. П. Анисимовой (1959), Н. И. Долухановой (1956) и др. В связи с этим была высказана идея об использовании химического состава вод при геологическом картировании в области развития осадочных пород. Подобная же мысль была высказана Е. В. Посоховым (1956) и Леграндом (Legrand, 1958) в отношении районов, сложенных изверженными горными породами.

## ВЫВОДЫ

1. Влияние литолого-минералогического состава изверженных пород более четко сказывается на характере катионной, чем анионной части подземных вод, циркулирующих в коре выветривания этих пород. Содержание сульфатных и, по-видимому, хлоридных ионов в водах изверженных пород также определяется минералогическими особенностями последних. Основным же источником поступления гидрокарбонатных ионов в данном случае является наземная и подземная атмосфера.

2. Обогащение вод ионами в осадочных толщах осуществляется путем выщелачивания их растворимых минералов. В мономинеральных породах химический состав воды находится в соответствии с химическим составом и растворимостью самих пород. В полиминеральных породах химический состав воды отражает состав главным образом хорошо растворимых минералов. При большой разнице в растворимости сильно и слабо растворимых минералов (мирабилит и гипс), образующих полиминеральную породу, влияние вторых может вообще не сказываться на химическом облике вод.

3. Причина образования вод с оригинальным химическим составом во многих случаях заключается в особенностях вещественного состава вмещающей воду среды.

4. Литолого-минералогический состав пород является ведущим фактором формирования гидрохимических типов подземных вод в верхней гидрохимической зоне.

## 6. Экзогенное минералообразование

Образование гидрогенных минералов в осадках представляет одну из наименее разработанных глав минералогии. Вопрос же о том, как минералообразование влияет на химический состав

подземных вод, обычно находился вне поля зрения исследователей. Между тем это один из важных вопросов генетической гидрохимии, поскольку минералообразование очень часто выступает в качестве фактора метаморфизации природных вод.

Кристаллизация солей начинается при некотором пересыщении водных растворов. Последовательность выделения минералов при прогрессирующем испарении растворителя определяется двумя главными факторами равновесной системы: составом растворов и их температурой, при которой происходит кристаллизация. С течением времени в образовавшихся осадках совершаются некоторые преобразования (диагенез) и превращение их в плотные массы. Как процессы кристаллизации солей, так и процессы их диагенеза сопровождаются соответствующими изменениями (метаморфизацией) химического состава водных растворов.

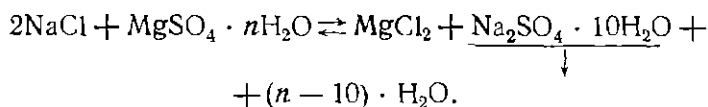
Обратимся сначала к рассмотрению метаморфизации вод морей и континентальных соляных озер под влиянием кристаллизации солей. По Вант-Гоффу, из морских вод в лабораторных условиях может выделиться 11 минералов. Естественное же испарение рассолов, однако, указывает на меньшее разнообразие кристаллизующихся минералов.

В морскую стадию существования бассейна одним из первых выделяется кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ). Лагунная стадия обычно начинается с садки гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Вторым выпадает галит ( $\text{NaCl}$ ). В процессе испарения к нему присоединяется эпсомит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), сменяющийся гексагидритом ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). При дальнейшей концентрации рассола начинают выделяться карналлит ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) совместно с гексагидритом.

В соответствии с перечисленными стадиями осуществляется коренная метаморфизация морской воды. По мере концентрирования последней и выпадения солей происходят существенные изменения в ее ионно-солевом составе. В стадии кальцитовый и гипсовой седиментации уводятся из раствора ионы кальция и гидрокарбонатный и основная масса сульфатных ионов. В остаточном растворе содержание хлоридов натрия и хлоридов магния увеличивается. В ходе галитовой стадии, характеризующейся наиболее обильным выпадением осадка, раствор достигает высокой степени концентрирования, из хлоридного натриевого метаморфизуется в хлоридный магниевый и к началу последней бишофитовой стадии ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) маточный раствор состоит в основном из хлоридов магния с примесью  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

В континентальных бессточных озерах метаморфизация растворов в процессе минералообразования ввиду иного исходного состава вод протекает по-другому. В конечном же счете и здесь обычно формируется хлоридная магниевая-натриевая, а в некоторых случаях даже хлоридная магниевая рапа. Как полагает

А. Е. Ходьков (1959), накоплению в озерах хлоридов магния способствует течение реакции



На примере такого огромного соленосного региона, как Казахстан, можно убедиться в широком распространении самосадочных озер с рапой указанного состава. Точки состава рассолов

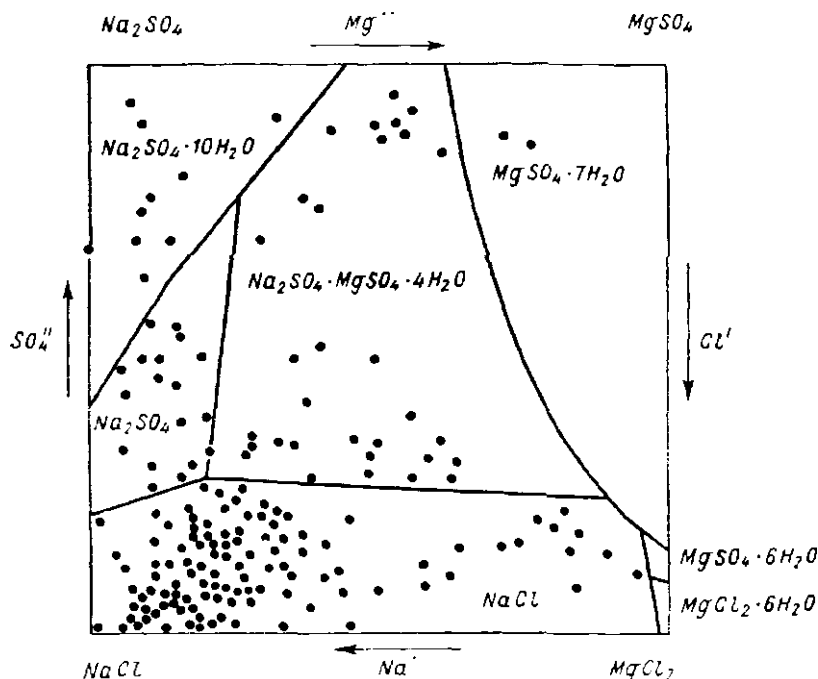


Рис. 3. Состав рассолов самосадочных озер Казахстана.

соляных озер Казахстана на равновесной диаграмме Иенекс  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $t = 25^\circ$  чаще всего попадают в поле кристаллизации галита (рис. 3). Следовательно, первым из континентальных растворов будет выпадать галит. В зависимости от примеси ионов  $\text{SO}_4''$  и  $\text{Mg}^{++}$  кристаллизация галита в чистом виде вскоре прекращается и к этой соли будут примешиваться тенардит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и эпсомит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). В озерах, богатых сульфатами, связанными с речным соленаккумуляцией, наряду с галитовой стадией существует мирабилитовая, иногда тенардитовая. Так как садка мирабилита предшествует

кристаллизации галита, то в рапе сульфатных озер, не достигающей обычно галитовой стадии, преобладающим компонентом, за немногими исключениями, являются хлориды натрия.

В левом нижнем углу диаграммы (см. рис. 3) сосредоточены точки, отражающие состав почти «чистых» хлоридно-натриевых рассолов. Озера с подобным химическим обликом встречаются не только среди соленосных отложений, но и там, где последние отсутствуют (Центральный Казахстан). В образовании хлоридных натриевых озерных рассолов главная роль принадлежит также минералообразованию как фактору дифференциации

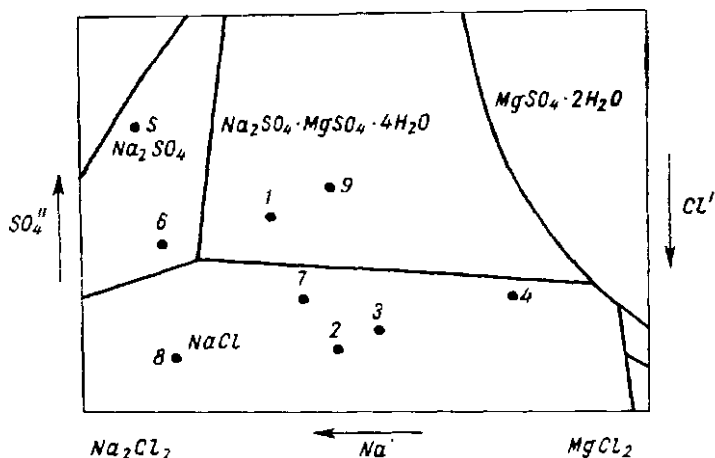


Рис. 4. Состав вод Арала и Балхаша и связанных с ними рассолов самосадочных озер.

1 — Аральское море, 2 — южный плес Жаксы-Қлыча, 3 — северный плес Жаксы-Қлыча, 4 — садочный бассейн на берегу Жаксы-Қлыча, 5 — Балхаш, 6 — Қошқантеңіз, 7 — Терсаққан, 8 — химический состав морской воды, 9 — средний химический состав речной воды всей территории СССР (по О. А. Алекину).

ионного состава природных вод. Озера с рапой названного состава переживали стадию полного усыхания. Отложившаяся в них поверх слоя галита корка горьких солей в сухие годы подвергалась полному выдуванию. В последующие влажные годы галит растворялся и возникал «чистый» хлоридный натриевый рассол.

Представляют интерес с точки зрения гидрохимии озера, в которых соленакопление осуществлялось путем поступления вод из крупных водных бассейнов, например Арала, Балхаша. Химический состав вод Арала и Балхаша сформировался в результате метаморфизации речных вод, питающих эти озера. В самосадочных озерах, связанных с Аралом и Балхашом, можно проследить дальнейшие стадии метаморфизации речных вод, совершающиеся главным образом под влиянием минералообразования.

Точка состава Аральского моря находится в поле кристаллизации астраханита (рис. 4), и поэтому эта соль составляет нижнюю часть озера Жаксы-Клыча, питающегося в прошлом водой Арала. Рапа же озера по сравнению с водой моря обеднена сульфатными ионами, хлоридами натрия и сильно обогащена хлоридами магния. Эти различия объясняются выпадением из раствора астраханита и галита. Рапа садочного бассейна на берегу оз. Жаксы-Клыча, представляя собой маточник после окончания кристаллизации галита, является хлоридной магниевой. Таким образом, в результате концентрирования, сопровождаемого выпадением ряда минералов, вода Аральского моря из хлоридной натриевой с высоким содержанием сульфатов и магния (табл. 3) метаморфизовалась в хлоридную магниевую. Первая стадия седиментации была гипсовой, которая не зафиксирована в осадках Жаксы-Клыча. По всей вероятности, гипс отлагался по пути движения воды из Аральского моря к Жаксы-Клычу и в самом Арале.

Таблица 3

Химический состав вод (%-экв.) Балхаша, Арала и Иссык-Куля

|                                  | Балхаш         |                 | Иссык-Куль | Аральское море |
|----------------------------------|----------------|-----------------|------------|----------------|
|                                  | западная часть | восточная часть |            |                |
| Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> | 61,4           | 69,4            | 67,8       | 59,4           |
| Mg <sup>++</sup>                 | 31,6           | 29,8            | 26,0       | 25,4           |
| Ca <sup>++</sup>                 | 7,0            | 0,8             | 6,2        | 15,3           |
| Cl <sup>-</sup>                  | 34,0           | 38,6            | 48,2       | 58,2           |
| SO <sub>4</sub> <sup>==</sup>    | 41,8           | 43,6            | 47,6       | 39,2           |
| HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>    | 24,2           | 17,8            | 4,2        | 2,6            |
| Минерализация, г/л . .           | 1,54           | 5,07            | 5,82       | 10,3           |

Метаморфизация балхашской воды прослеживается на примере двух озер, генетически связанных с Балхашом, — Кашкентениза и Терсаккана. Точка состава Балхаша попадает в поле кристаллизации тенардита (см. рис. 4); этот минерал образует главным образом соляную залежь озера Кашкентениз. Состав рапы данного озера хлоридный натриевый. В основании залежи Терсаккана лежит астраханито-мирабилитовый слой, сменяемый выше галито-астраханитовым, а еще выше галитовым. Такое строение залежи можно объяснить участием в питании Терсаккана подземных вод иного состава. Рапа Терсаккана является хлоридной натриевой с высоким содержанием магниевых солей.

Резюмируя изложенное выше, можно прийти к заключению, что в процессе выпадения солей из природных растворов вследствие их испарения осуществляется своеобразная унификация состава растворов как морского, так и континентального происхождения. Конечным продуктом метаморфизации являются хлоридные натриевые, хлоридные магниевые-натриевые и даже хлоридные магниевые растворы. Значительно реже встречаются озера с хлоридно-сульфатной натриевой или хлоридно-гидрокарбонатной натриевой рапой, но и в этих озерах после кристаллизации мирабилита или соды остаточная рапа приобретает хлоридный натриевый состав.

Уместно теперь коснуться вопроса формирования состава вод Балхаша, Арала, Иссык-Куля, поскольку и здесь минералообразование играло ведущую роль. Показательным примером в этом отношении является оз. Балхаш. При неуклонном возрастании минерализации воды этого озера в восточном направлении (см. табл. 3) отмечаются соответствующие изменения в ее составе, которые связаны с интенсивным химическим осаждением кальция в западной части, кальцита и доломита в восточной части (Тарасов, 1961). Вблизи устья р. Или вода озера характеризуется индексом  $CS_{II}^{Ca}$ , в районе же г. Балхаша она становится хлоридно-сульфатной натриевой ( $SClS_{II}^{Na}$ ) и в дальнейшем на всем протяжении индекс ее не меняется, хотя заметно уменьшается концентрация в воде ионов гидрокарбонатного, кальция и магния.

В табл. 3 приведен средний химический состав воды оз. Иссык-Куль. Минерализация воды в нем около 6 г/л, химический состав сульфатно-хлоридный натриевый ( $ClS_{II}^{Na}$ ). Воды рек, питающих Иссык-Куль, являются гидрокарбонатными кальциевыми, хотя они недосыщены углекислым кальцием. В самом же озере под влиянием испарения достигается степень пересыщения и происходит хемогенная садка  $CaCO_3$ .

Расчет произведения активностей для ионов  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  и  $CO_3^{--}$  показывает, что в воде названного озера произведение активностей составляет величину, близкую к вычисленной для восточных плёсов оз. Балхаша. Однако в Иссык-Куле не наблюдается процесс осаждения доломита. По мнению Г. Д. Сапожникова и М. А. Виселкиной (1960), этому препятствует относительно невысокое значение рН, составляющее здесь 8,0—8,6 против 9,0—9,2 в восточных плёсах Балхаша. Другие физико-химические условия в обоих водоемах очень сходны. Состав солевой массы, по авторам, практически идентичен. Общая соленость восточной части Балхаша — 5,1 г/л, Иссык-Куля — 5,8 г/л. С нашей точки зрения, в составе вод рассматриваемых озёр имеется все же существенное различие, влияющее, по-видимому, на характер минералообразования. Озеро Балхаш выделяется своей исключи-

тельно высокой магнезиальностью. Даже в восточном плёсе, где отложился доломит, относительное содержание магния выше, чем в Иссык-Куле (см. табл. 3). Далее, коэффициент  $\frac{Mg^{++}}{Ca^{++}}$

в %-эквивалентном выражении для восточной части Балхаша равен 37,3, для Иссык-Куля — 4,2. В восточной части Балхаша гидрокарбонатные ионы ассоциируются в основном с ионами магния, в Иссык-Куле — с ионами кальция.

Современный состав вод Аральского моря, как показано О. А. Алекиным (1947), полностью сформирован впадающими в него реками. Гидрохимический тип Арала является промежуточным между типом II и типом III ( $Na^{+} + K^{+} = Cl^{-}$ ). Вода Амударьи, основного источника питания названного моря, также находится на границе между типами II и III. Различие же в составе вод Арала и питающих его рек объясняется метаморфизацией речных вод в морском бассейне под влиянием испарения. Главную роль в этом процессе играет минералообразование — выпадение из воды карбонатов кальция и гипса.

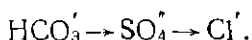
Наблюдаемые существенные различия в составе вод рассматриваемых водоемов (см. табл. 3) всецело обусловлены гидрохимическими особенностями питающих их речных систем. Согласно О. А. Алекину (1947), для среднего многолетнего ионного стока рек Амударьи и Сырдарьи характерно неравенство  $HCO_3^{-} < Ca^{++}$ . Избыток кальция связывается с сульфатными ионами. По данным М. Н. Тарасова (1961), средний многолетний ионный сток р. Или (основной фактор водного баланса Балхаша) характеризуется хорошо выраженным неравенством  $HCO_3^{-} > Ca^{++}$ . Избыток гидрокарбонатных ионов ассоциируется с ионами магния. В отношении оз. Иссык-Куль подобными сведениями мы не располагаем. Однако, просматривая в статье П. В. Денисова с соавторами (1956) результаты анализа вод многочисленных рек, стекающих в Иссык-Куль, можно заметить, что в большинстве случаев имеет место неравенство  $HCO_3^{-} < Ca^{++}$ . Неравенство  $HCO_3^{-} > Ca^{++}$  встречается реже и выражено слабо. Таким образом, своеобразный химический состав вод Балхаша и его хемогенных осадков обусловлен особенностями гидрохимии илийской воды. Первопричиной же, по-видимому, является литологический состав пород, развитых в бассейне названной реки.

Обратимся теперь к подземным водам верхней гидрохимической зоны. В грунтовых водах аридной зоны, подверженных испарению, минералообразование является одним из ведущих факторов изменения состава воды. По мере движения грунтового потока от области питания к месту разгрузки наблюдаются примерно те же трансформации ионного состава, что и в засоляющихся водных бассейнах. Процесс здесь осложняется взаимодей-

ствием водного раствора с водоносной породой (выщелачивание, катионный обмен, метасоматоз, диагенез и пр.). Одновременно происходит накопление солей в грунтах.

Метаморфизация вод хорошо прослеживается на примере грунтовых вод межгорных впадин аридной зоны. Весьма пресные гидрокарбонатные кальциевые воды, стекающие с горных возвышенностей, образуют грунтовый поток, направленный от периферии к центру впадины. Ввиду малых скоростей движения подземных вод, исчисляемых обычно десятками метров в год, обогащение их солями осуществляется не столько в результате выщелачивания пород, сколько за счет внутригрунтового испарения молекул воды и транспирации влаги растениями.

По мере увеличения минерализации сначала наступает стадия насыщения раствора карбонатами кальция, и  $\text{CaCO}_3$  выпадает в осадок, затем следует стадия гипсовой седиментации. Соответственно изменяется и соотношение содержания отдельных ионов. Анализ многочисленных материалов по химическому составу грунтовых вод некоторых областей с засушливым климатом показал, что изменения в относительном содержании отдельных компонентов в процессе увеличения общей минерализации подчинены определенным закономерностям. Эти закономерности в зависимости от состава исходной воды и характера пород в каждом районе имеют свои особенности. В каждом таком районе устанавливаются определенные ступени минерализации грунтовых вод, при которых нарушается пропорциональность прироста того или иного иона. В общем же процесс метаморфизации имеет такое направление:



И. Я. Давыдовым (1957) было проанализировано 600 проб грунтовых вод, отобранных со значительной площади сухой дельты реки (название реки не указано). Графическая обработка полученных данных показала, что для гидрокарбонатного иона предел прироста наступает при минерализации 0,9 г/л, для иона кальция — при 4 г/л. Для иона сульфатного предел пропорциональности нарушается при минерализации 8 г/л. Ионы натрия, магния и хлора сохраняли пропорциональность прироста до достижения минерализации 60 г/л, являющейся максимальной в исследованном районе.

Согласно Давыдову, при минерализации воды от 0,9 до 4 г/л происходила кальцитизация грунта при одновременном уменьшении содержания иона кальция в поглощенном комплексе. В процессе роста минерализации от 4 до 8 г/л продолжается кальцитизация грунта, начинается выделение гипса и возможно частичное образование доломита. При минерализации свыше 8 г/л происходит выпадение ионов из раствора в виде углекислого

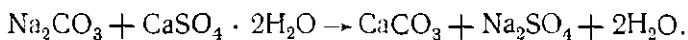


кальция, сульфата кальция и частично доломита (?). В процессе преобразования грунтовая вода последовательно переходит из гидрокарбонатно-кальциево-натриевой в сульфатно-кальциево-натриевую и затем в сульфатно-хлоридно-магниево-натриевую (терминология Давыдова).



Если какой-либо раствор, пропитывающий данную породу, взаимодействует с ней по реакциям обменного разложения, то при этом, как правило, возникают новообразования за счет некоторых составляющих ее минералов. Такой процесс носит название процесса замещения, или метасоматоза. А. Г. Бетехтин (1950) приводит для примера замещение кальцита гипсом при реакции с водой, содержащей серную кислоту,

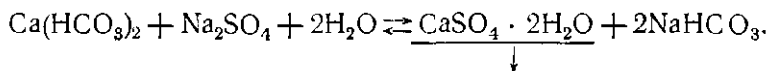
Течению указанной реакции, по-видимому, обязано, в частности, формирование сульфатных кальциевых вод в районе оз. Кокдомбек в Северном Прибалхашье (Посохов, 1955) и связанное с ними образование мощных гипсовых солончаков. Кислые рудничные воды взаимодействуют здесь с известняками. Замещение кальцита гипсом в самих известняках не зафиксировано. Гипс отложился из воды под влиянием испарения на некотором расстоянии от выходов известняков. Метасоматическое замещение известняков гипсом в пустынных условиях — процесс, распространенный довольно широко и отмеченный многими исследователями.



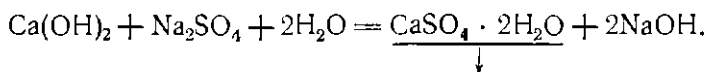
При действии магниальных вод на гипс может происходить метасоматическое замещение гипса кальцитом по реакции

В результате течения последней реакции гидрокарбонатно-магниевая вода преобразуется в сульфатно-магниевую.

В. А. Ковда (1946), А. Г. Бетехтин (1950) и другие считали возможным образование соды в природе путем обменного разложения углекислого кальция и сернистого натрия по схеме Гильгардта



Аналогично, по-видимому, проявляется агрессивное действие сульфатно-натриевых вод на бетон, которое сопровождается новообразованиями гипса в порах бетона. Это взаимодействие изображается так (Ли, 1961):



Как известно, самопроизвольный переход менее растворимого вещества в более растворимое противоречит термодинамике. Чтобы это имело место, должен происходить некий вторичный процесс, компенсирующий отрицательную работу перехода. В качестве такового можно назвать испарение, так как, по Гильгардту, образование соды мыслимо в аридных условиях.

П. Меликов (1896) экспериментально показал, что в присутствии коллоидов реакция Гильгардта носит необратимый характер: получающийся в результате ее  $\text{CaSO}_4$  выводится из круга действия адсорбционной способностью коллоидов.

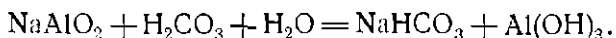
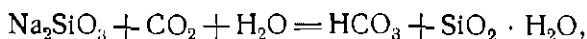
Ю. П. Никольская, И. А. Мошкина (1958), изучавшие растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$ , пришли к следующим выводам:

1. При  $P_{\text{CO}_2} \approx 1$  ат. происходит выделение гипса в осадке и соды в растворе, если  $\text{CaCO}_3$  реагирует с растворами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацией не ниже 1%.

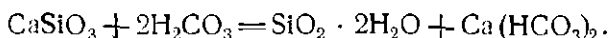
2. Введение соли магния смещает реакцию  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3 + \text{CaSO}_4$  влево (при  $P_{\text{CO}_2} \approx 1$  ат.); из осадка исчезает гипс, а из раствора — гидрокарбонаты натрия. В связи с тем, что соли магния повсеместно распространены в природных водах, Никольская и Мошкина считают невозможным возникновение соды по указанной выше реакции.

Довольно редко встречающиеся грунтовые воды силикатного класса могут быть устойчивыми при самых низких стадиях минерализации (до 100 мг/л). По мере продвижения этих вод в по-

ниженные участки рельефа силикатные воды метаморфизуются и гидрокарбонатные натриевые по схеме (Филатов, 1961)



При дальнейшем движении грунтовых вод подобного состава к областям аккумуляции формируются гидрокарбонатные кальциевые воды путем карбонизации кремнекислого кальция



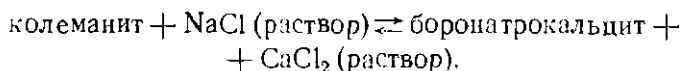
В результате данных процессов совершается переход силикатных вод в гидрокарбонатные, а ионы щелочных металлов заменяются ионами щелочных земель.

Наглядным и достаточно изученным примером протекающих в настоящее время процессов образования новых минералов в результате взаимодействия пород с циркулирующими водными растворами является гипсовая шляпа (кепр) Индерского солянокупольного поднятия. Большинство заключенных в гипсовой шляпе боратовых минералов являются метастабильными в присутствии воды. В зависимости от химического состава омывающих их вод они переходят из одной минералогической модификации в другую. Процесс этот имеет определенную направленность.

На современном этапе своего развития гипсовая шляпа Индерского поднятия подвергается действию вод, скапливающихся в гипсоносной толще за счет инфильтрации атмосферных осадков, выпадающих непосредственно на поверхность самого поднятия. Химический состав этих вод формируется в результате растворения солей гипсовой шляпы и частично галогенной толщи. Образуются типичные трещинно-карстовые воды выпелачивания. Они постепенно растворяют не только поваренную соль и гипс, но и бораты, которые выносятся в расположенное рядом Индерское озеро. Наряду с этим в гипсовой шляпе протекают процессы минералообразования, в результате которых возникают новые минералы со все более низким содержанием бора. Объясняется это тем, что соляной купол в процессе роста попадает под влияние вод со все уменьшающейся минерализацией.

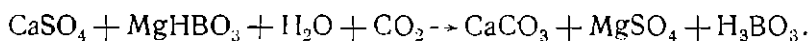
А. В. Николаев (1947) на основании экспериментальных исследований создал схему превращения боратов в такой последовательности: улексит — иниотит — колеманит — пандермит. Хотя приведенная генетическая схема взаимопереходов не вполне отвечает ассоциациям минералов, наблюдаемых в природных условиях Индера, тем не менее она подчеркивает тесную связь минералообразования с минерализацией и химическим составом вод. В свою очередь минералообразование оказывает влияние на

гидрохимию вод. Например, под воздействием хлоридно-натриевого раствора на колеманит может протекать реакция:



Как указывает Николаев (1947, стр. 35), Вант-Гофф придавал этой реакции большое значение и, в частности, рассматривал ее как один из путей получения  $\text{CaCl}_2$  в природных условиях.

Согласно А. Ф. Горбову (1956), карбонатизация ашарита в условиях гипсовой шляпы развивается в направлении вытеснения и замещения ортоборной кислоты углекислотой и магния кальцием. Как он полагает, этот процесс происходит в результате гидролиза ашарита при участии гипсовых растворов и в целом его можно представить следующей схемой:



В результате течения изображенного явления в гипсовой залежи накапливается кальцит, а подземные воды обогащаются сульфатами магния и ортоборной кислотой. Однако подобные процессы развиваются настолько медленно, что результаты их проявляются лишь на длительном промежутке времени (столетия, тысячелетия).

Эпигенетическая деятельность подземных вод зависит от скорости циркуляции воды в порых. Быстротекущие подземные воды не успевают вступать в химическое взаимодействие с горными породами и производят лишь выщелачивающее действие. Л. В. Пустовалов (1940, стр. 401), ссылаясь на соответствующие экспериментальные исследования метасоматических явлений, пишет, что гидрохимическое замещение пород протекает заметным образом при наличии в породе лишь исключительно мелких пор, размер которых измеряется несколькими десятками ангстрем. Надо полагать, что и в более крупных порах химически активных пород в случае весьма замедленного движения или застойного режима может также проявляться действие метасоматоза.

Особый гидрохимический интерес представляют изменения морских вод в иловых отложениях дна при диагенетических превращениях минералов. Следует подчеркнуть, что в илах одновременно протекают процессы десульфатизации, катионного обмена, растворение минералов осадка. На основании данных О. В. Шишкиной, изучавшей иловые воды, Н. М. Страхов (1960) выделяет две гидрохимические модификации иловых морских вод.

Первая модификация, представленная водами гидрокарбонатно-натриевого типа (тип I), развита в осадках Охотского моря. Метаморфизация морской воды в этом случае состоит

в уменьшении (до полного исчезновения) содержания  $\text{SO}_4$  и увеличении  $\text{HCO}_3$ , что сопряжено с десульфатизацией. В катионном составе отмечается падение концентрации  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  и некоторое повышение содержания  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  против исходной их концентрации в наддонной воде. Страхов объясняет это образованием диагенетического кальцита и процессами бейделитизации гидрослюд. Кроме того, в иловой воде накапливаются ионы аммония за счет разложения органических веществ.

Вторая модификация, представленная водами хлор-кальциевого типа (тип IIIб) развита в осадках Черного моря. В данном случае убыль сульфатных ионов не сопровождается ростом щелочного резерва ( $\text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ ), хотя редукция сульфатов идет, вода не обогащается карбонатами вследствие их садки. Количество ионов натрия, калия и магния по сравнению с морской водой уменьшается; с глубиной концентрации кальция и аммония сильно возрастают. Убыль магния из иловой воды, по Страхову, вызывается участием этого элемента в формировании аутигенных железо-магnezияльных карбонатов. И наконец, уменьшение ионов натрия в более глубоких горизонтах осадков почти точно компенсируется приростом ионов кальция, что согласуется с общезвестной схемой катионного обмена.

Интенсивность и характер метаморфизации донной воды стоят в прямой связи как с количеством захороненной в осадке органической массы, так и с составом этой массы. Она зависит также от гранулометрического и минералогического состава осадков. В песчаных кварцевых отложениях, не содержащих органического вещества, метаморфизация грунтового раствора может и не происходить. Таким образом, в различных участках донных осадков морей формируются воды с разным составом, что создает пестроту гидрохимических типов иловых вод.

Поскольку огромные количества морской воды, насыщающей осадки на 25—60% их объема, в значительной части захороняются вместе с осадками, некоторые исследователи пытаются объяснить происхождение широко распространенных подземных рассолов хлоркальциевого типа процессами диагенеза. Однако при диагенезе донных осадков заключенная в них морская вода нормальной солености сохраняет примерно ту же минерализацию, хотя в ионном ее составе могут произойти существенные изменения. Стало быть, происхождение подземных рассолов правильнее связывать с захоронением уже сформировавшихся на поверхности рассолов в ходе лагунного (солеродного) осадко-накопления.

А. Е. Ходьков, посвятивший затронутому вопросу специальную статью (1959), исходит в своих рассуждениях из положения В. И. Вернадского о постоянстве состава океанической воды на протяжении геологической истории. В соответствии с этим положением в древних солеродных бассейнах должны были

происходить явления, аналогичные современным, т. е. морская вода, концентрируясь и метаморфизуясь, в конечном счете преобразуется в хлор-магниевый рассол, а хлор-кальциевый тип не образуется. Формирование же последнего, по Ходькову, осуществляется в подземных условиях благодаря десульфатизации, катионному обмену и доломитообразованию. С нашей точки зрения, перечисленными факторами нельзя объяснить генезис концентрированных рассолов хлор-кальциевого типа, в которых на долю хлоридов кальция нередко приходится более 50%. Наши соображения о значении катионного обмена в формировании состава подземных вод изложены в главе VI. Чтобы определить примерную роль доломитообразования в метаморфизации воды, рассмотрим следующую стадию превращения осадка в породу, а именно стадию катагенеза.

Под термином «катагенез» многие литологи понимают «комплекс химических, минералогических и физических преобразований сформированной осадочной породы под воздействием подземных вод» (Теодорович, 1958, стр. 21). Минералообразование в стадии катагенеза будет резко отличным от предыдущей стадии, характеризующейся наибольшей активностью геохимических процессов.

Рассматриваемый процесс является двухсторонним, поскольку в ходе его имеет место катагенез осадочной породы, с одной стороны, и сопутствующие ему изменения состава подземных вод — с другой. Значение катагенеза в метаморфизации воды обычно показывается на примере доломитизации известняков под влиянием хлоридов магния. Предполагается, что подобное взаимодействие совершается по реакциям Гайдингера и Мариньяка, в результате чего наряду с образованием доломитов вместо хлоридов магния в растворе появляются хлориды кальция.

Еще в 1917 г. течением упомянутых реакций Н. С. Курнаков объяснял происхождение гидрохимических типов приморских соляных озер. Критический разбор этих представлений изложен в главе I. В дальнейшем процессами доломитизации, со ссылкой на исследования Курнакова, стали объяснять происхождение хлоркальциевых континентальных озер и подземных рассолов хлоркальциевого типа. Например, образование химического состава вод Мацесты, согласно В. П. Шишочкину (1926), представляется как результат взаимодействия вод Черного моря с известняками. И. М. Губкин (1937, стр. 134) считал возможным объяснить происхождение нефтяных вод «доломитизацией» морской воды.

В. И. Гуревич (1960) отводит катагенезу в соответствующих условиях ведущую роль в формировании состава подземных вод. Значение катагенеза им показано на примере доломитизации известняков. В. И. Гуревичем построен график, иллюстрирующий

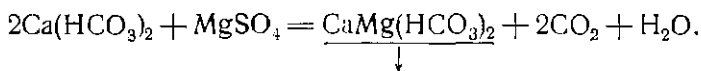
снижение коэффициента  $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$  по мере уменьшения возраста вод.

Причину этой закономерности он усматривает в метаморфизации вод, заключенных в подверженных доломитизации известняках. Последняя же осуществляется по реакции Мариньяка. Эта реакция может дать определенный эффект при условии ее длительного течения и многократности водообмена. Следовательно, в результате доломитизации вода типа IIIa, к которому относится морская вода, метаморфизуется в тип IIIв. Чем длительнее протекает реакция, тем выше степень доломитизации и тем большее количество кальция переходит из твердой фазы в жидкую. Этим обстоятельством Гуревич объясняет высокие значения  $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$  для вод древнего (палеозойского) возраста.

Отметим сначала чисто логическое противоречие в рассуждениях Гуревича. Допущение о многократности водообмена противоречит основному положению защищаемой концепции. Воды, подверженные обмену, не могут длительно пребывать в недрах земли.

Любое объяснение генезиса состава природных вод необходимо увязывать с геологическими данными. Рассматриваемая концепция находится в противоречии с таковыми. По мнению большинства геологов, эпигенетический доломит, образовавшийся в сформированных породах при циркуляции растворов, имеет ограниченное распространение. Такой же точки зрения придерживаются крупные авторитеты в области литогенеза (Н. М. Страхов, Г. И. Теодорович).

Г. И. Теодорович (1960) указывает, что доломитизация замещения в условиях подземных пластовых вод может происходить при соответствующем типе и минерализации их или при повышенном  $p \cdot CO_2$  в них. Кроме того, упомянутый автор доломитизацию рисует не по реакции Мариньяка, а по реакции Гайдингера или по аналогичной реакции Курнакова



Отсюда напрашиваются два вывода: 1) доломитизация под воздействием подземных вод носит местный характер, и этому явлению нельзя придавать широкого значения; 2) в результате доломитизации уводятся из раствора ионы магния, а вместо них в водную фазу поступают ионы кальция, при этом хлор-кальциевый тип не формируется.

Сама по себе реакция Мариньяка является проблематической, так как, несмотря на почти столетнюю давность, до сих пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования. Чтобы доказать правомерность этой реакции, В. И. Гуревич

(1963) произвел термодинамический расчет, в результате которого пришел к заключению, что при стандартных условиях реакция термодинамически возможна.

Позволим высказать свое мнение по поводу этих расчетов. В таблицах термодинамических функций приводятся значения изобарно-изотермических потенциалов, энтропий и энтальпий чистых веществ. Производя термодинамический расчет реакции Мариньяка, В. И. Гуревич, естественно, молчаливо предполагает, что не содержащий магния кальцит под действием раствора  $\text{MgCl}_2$  скачкообразно превращается в доломит, в котором соотношение  $\text{Ca}^{++} : \text{Mg}^{++} = 1 : 1$ . На самом деле в природном кальците часть атомов  $\text{Ca}^{++}$  обычно изоморфно замещена другими атомами, в частности магнием, а в доломите часть  $\text{Mg}^{++}$  замещена  $\text{Ca}^{++}$  (и другими атомами), т. е. обе эти твердые фазы являются фазами переменного состава (Бетехтин, 1950). Например, в современных морских донных отложениях у южного побережья Австралии распространен кальцит состава  $(\text{Ca}_{0,77}\text{Mg}_{0,23})\text{CO}_3$  и доломит состава  $(\text{Ca}_{0,56}\text{Mg}_{0,44})\text{CO}_3$  (Skinner, 1963). Функции состояния таких минералов существенно отличаются от таковых для полученных в лаборатории индивидуальных веществ.

Таким образом, пользоваться табличными величинами термодинамических функций индивидуальных веществ для расчета реальных систем, строго говоря, нельзя, а если такие расчеты производятся, то к полученным результатам следует относиться с большой осторожностью. В связи с этим кажется странной поразительная сходимость полученных В. И. Гуревичем путем расчета для идеальных условий величины константы равновесия реакции Мариньяка  $\left(r \frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Mg}^{++}}\right)$  с величинами этого коэффициента, наблюдаемыми у глубинных рассолов.

Между тем, если предположить, что кальцит состава  $\text{CaCO}_3$  превращается в доломит состава  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , то произведенный В. И. Гуревичем расчет реакции Мариньяка излишне усложнен и не вполне точен. Используемая им для расчета равновесия величина  $\Delta H^\circ$  доломит = 556 ккал ненадежна в третьей значащей цифре (в соответствии с правилами округления). Вызывает сомнение также принятое значение энтропии доломита. Оно, по всей вероятности, по абсолютной величине на 6—3 энтропийных единиц больше того значения, из которого исходил В. И. Гуревич.

Расчет рассматриваемого равновесия можно произвести точнее и значительно проще, если воспользоваться новым, более надежным значением  $\Delta F^\circ$ , найденным Гаррелсом и др. (Garrels, Thompson a, Siever, 1960). В этом случае неточность полученного значения  $\Delta F^\circ$  не превышает 0,2 ккал. Рассмотрим равновесную систему





Изменением свободной энергии анионов  $\text{Cl}'$  и  $\text{SO}_4''$ , если в результате реакции они не входят в состав образующихся твердых фаз, можно пренебречь. Поскольку равновесный раствор насыщен относительно  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ , то при температуре  $25^\circ\text{C}$  будут удовлетворяться следующие равенства (Заводнов, 1965; Carrels, Thomson и Siever, 1960):

$$L_{\text{CaCO}_3}^\circ = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,84 \cdot 10^{-9}, \quad (2)$$

$$L_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^\circ = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,68 \cdot 10^{-20}. \quad (3)$$

Так как величина  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  в уравнении (2) тождественна  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  в уравнении (3), а  $a_{\text{CO}_3^{2-}}(2) \approx a_{\text{CO}_3^{2-}}(3)$ , то

$$\frac{L_{\text{CaCO}_3}^\circ}{L_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^\circ} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{(3,84 \cdot 10^{-9})^2}{4,68 \cdot 10^{-20}} = 320.$$

Близкий результат получим, если произведем расчет по другому способу. Согласно сводке В. Латимера (1954),

$$\Delta F_{\text{CaCO}_3}^\circ = -269\,780 \text{ кал.}, \quad \Delta F_{\text{Ca}^{2+}}^\circ = -132\,180 \text{ кал.},$$

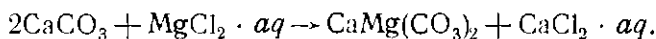
$$\Delta F_{\text{Mg}^{2+}}^\circ = -108\,990 \text{ кал.}, \quad \Delta F_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^\circ = -520\,000 \text{ (по Гаррелсу).}$$

При расчете можно пользоваться стандартными значениями изобаро-изотермических потенциалов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , поскольку при переходе от стандартного состояния к рассматриваемому  $\Delta F^\circ$  сходных соединений в первом приближении изменяются на одинаковые величины (Карапетьянц, 1953).

$$\Delta F^\circ \text{ реакции (1) равно } -520\,000 + (-132\,180) - 2(-269\,780) - (-108\,990) = -3630 \text{ (кал.)}. \text{ Отсюда } \lg k = \frac{-3630}{-1364,3} = 2,66$$

$$\text{и } k = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{Mg}^{2+}}} = 460.$$

Аналогичные результаты получим и в случае, если произведем расчет реакции Мариньяка в том виде, как она записана В. И. Гуревичем

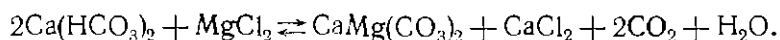


$\Delta F^\circ$  реакции  $= -520,00 - 194,88 + 2 \cdot 269,78 + 171,69 = -3,63$  ккал, т. е. получили величину  $\Delta F^\circ$ , совпадающую с величиной  $\Delta F^\circ$  в реакции (1).

Как и следовало ожидать, мы получили величину константы равновесия (320—460), коренным образом отличающуюся от вычисленной В. И. Гуревичем ( $\leq 5,25$ ), т. е. ни о какой «близости

расчетных и фактических данных величин  $r \frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Mg}^{++}}$  для метаморфизованных хлоридных рассолов больших глубин» (1963, стр. 155) не может быть и речи. Подобные расчеты, исходящие из идеализированных условий, носят формальный характер. Решение вопроса упирается в экспериментальную проверку реакции Мариньяка. Необходимо выяснить, может ли эта реакция реализоваться в природных условиях, какова ее скорость и в какой мере она является эффективной в процессе доломитизации известняков.

В настоящее время в области гидрохимии популярностью пользуется аналогичная реакция Курнакова

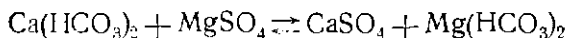


Во многих работах данная реакция фигурирует под названием реакции Мариньяка (Н. М. Страхов). Она часто привлекается для объяснения происхождения хлоридных кальциевых рассолов. Приведенная реакция экспериментально изучалась Г. К. Пельшем и М. Г. Валяцко (1953). Согласно этим исследованиям, реакция в растворе протекает столь медленно, что почти весь вносимый в систему бикарбонат кальция успевает разложиться по схеме

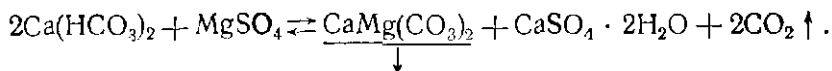


Осадок постоянных твердых фаз поэтому состоит из кальцита с небольшой примесью (не более 1—2%) доломита. Поскольку реакция Курнакова является обратимой, то постоянное накопление в растворе ионов кальция будет тормозить доломитообразование. Авторы не указывают, при каких  $p \text{ CO}_2$  ставились эксперименты, хотя отмечают, что ускорению этой реакции способствует повышенное содержание в среде  $\text{CO}_2$ . Результаты указанных исследований не дают уверенности в том, что в природных условиях реакция Курнакова играет существенную роль в процессе формирования природных вод.

В сульфатной системе, по данным упомянутых авторов, наряду с основной реакцией метаморфизации



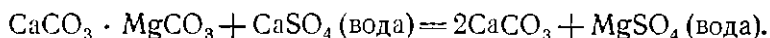
в довольно широком диапазоне составов может одновременно протекать и реакция доломитообразования



Это и есть реакция Гайдингера

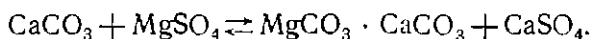
В природных условиях протекает и другой процесс, противоположный характеризуемому, — дедоломитизации (раздоломичивание), т. е. изменение доломитов, ведущее к частичному или полному замещению магния кальцием.

При воздействии сульфатно-кальциевых вод на доломит имеет место реакция



Как видно из реакции, в результате дедоломитизации сульфатно-кальциевая вода метаморфизуется в сульфатно-магниевую. Приведенная реакция, по О. К. Янатьевой (1955), может протекать при низких  $p\text{CO}_2$ . Поскольку ассоциация доломитов с гипсом встречается довольно часто, это явление, сопровождаемое обогащением подземных вод ионами магния, распространено в природе. По Л. В. Пустовалову (1956), одновременное иххождение в состав породы сульфата кальция и доломита неизбежно приводит в будущем к образованию вторичного кальцита, а сульфат магния как весьма растворимое соединение при этом вымывается из осадочной породы.

Таким образом, предложенная Гайдингером в 50-х годах прошлого столетия реакция для объяснения генезиса доломитов является обратимой



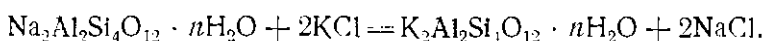
Направление ее регулируется концентрацией  $\text{CaSO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$  в воде.

Кроме того, как следует из изложенного, направление реакции зависит от величины  $p\text{CO}_2$ . При высоких значениях последней течение реакции направлено вправо, а при низких — влево. Какое же направление является преобладающим на современном этапе развития земной коры? На наш взгляд, преобладает процесс раздоломичивания. Это связано, с одной стороны, с тем, что в природных водах более часто встречаются ассоциации сульфатного иона с ионом кальция ( $\text{CaSO}_4$ ), чем с ионом магния ( $\text{MgSO}_4$ ), и, с другой стороны, с низким  $p\text{CO}_2$  в современной атмосфере. Нужно иметь в виду, что процессы раздоломичивания протекают преимущественно в верхних горизонтах. Для дедоломитизации известняков более благоприятная обстановка создается в глубинных частях земной коры.

С гидрохимической точки зрения представляют интерес явления метасоматоза, связанные с образованием гидрослюд, монтмориллонита, глауконита, бейделлита и других минералов. При этом некоторые катионы растворов, входя в решетку образующихся минералов, необратимо ими поглощаются, что ограничивает их миграционную способность в подземных водах стратиферы и коры выветривания. Значительно меньшая

распространенность среди подземных вод магниевых и калиевых разновидностей по сравнению с кальциевыми и натриевыми, возможно, в некоторой степени объясняется отмеченной причиной.

Цеолиты, нерастворимые в воде, способны, взаимодействуя с растворами солей, обмениваться с ними своими катионами. Если минерал анальцим, принадлежащий к группе цеолитов, подвергнуть взаимодействию с хлористым калием, фильтруя раствор последнего через порошок анальцима, то в фильтрате мы обнаружим присутствие хлористого натрия. Ионы калия в растворе нацело заменяют собой ионы натрия в минерале. Характер реакции виден из следующего равенства (Сулин, 1935, стр. 73):

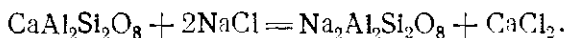


Аналогичный процесс происходит при фильтрации кальциевых вод через глауконитовые пески, при этом возникают воды типа I.

Некоторые электролиты могут разлагать силикаты, что сопровождается образованием новых минералов и сопутствующими изменениями в ионном составе воды. Например, хлориды магния оказывают разлагающее действие на силикат кальция и силикат закисного железа (Кейльгак, 1935, стр. 47).

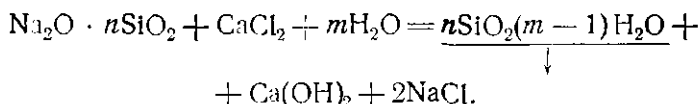
М. С. Кавеев (1955) обрабатывал сильно минерализованной щелочной хлоридно-натриевой водой аргиллиты и глины, содержащие закисное железо. Во всех произведенных им опытах происходило снижение pH раствора, что связано с увеличением в составе воды количества железа, вытесненного из породы растворами хлористого натрия. Результатами своих опытов он объясняет кислую реакцию (в основном  $\text{pH} = 5 \div 6$ ) подземных вод продуктивной толщи девона Татарской ССР и присутствие в них закисного железа и других компонентов. В рассматриваемом случае водовмещающая толща характеризуется сравнительно высоким содержанием железа.

Гудсон и Тальяферто (Hudson a. Taliaferro, 1925) полагали, что воды хлор-кальциевого типа в некоторых нефтяных месторождениях в Калифорнии образовались именно в результате обмена основаниями между растворами и некоторыми силикатами пород по реакции, отвечающей регенерации пермутита, применяемой для смягчения жестких вод,

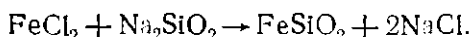


Однако больше оснований допускать, что приведенная реакция будет протекать справа налево. Из всех солей кремневой кислоты наибольшая растворимость у силиката натрия. Как известно, при добавлении к раствору силиката натрия («жидкое стекло») хлористого кальция происходит отвердевание раствора.

На этом основана силикатизация песков. Реакция взаимодействия раствора  $\text{CaCl}_2$  с жидким стеклом изображается так (Приклонский, 1955, стр. 393):



С. А. Дуров (1960) появление хлоридов кальция, магния и натрия в природных водах связывает с действием соляной кислоты на силикаты земной коры. Этот процесс, как он считает, в настоящее время совершается в крайне ничтожных размерах, но в докембрии он происходил в грандиозных масштабах, причем особую роль в накоплении хлоридов в Мировом океане сыграли широко распространенные месторождения докембрийских железистых кварцитов. Окисление закисных соединений железа и гидролиз солей трехвалентного железа сопровождается продуцированием соляной кислоты. С. А. Дуров предложил гипотезу генезиса хлоридных вод вследствие действия растворов хлорида железа на силикаты



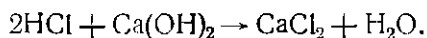
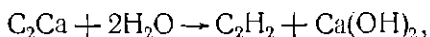
При взаимодействии с силикатами кальция или магния воды обогащаются соответственно хлоридами кальция или магния. Кислая реакция, значительная концентрация хлоридов кальция и необычное содержание железа в некоторых древних глубинных водах как будто согласуются с предложенной гипотезой. Дуров придает своей гипотезе широкое значение, что, конечно, неверно. Отмеченный им процесс, по-видимому, в соответствующих конкретных условиях может иметь место, и этот процесс можно рассматривать как один из многочисленных возможных источников пополнения Мирового океана хлоридами.

По данным В. Д. Нотарова (1955), в подземных водах Криворожского бассейна содержание ионов хлора с глубиной резко увеличивается. В нижней застойной зоне залегают типичные хлоридные рассолы, которые генетически не связаны с соленосными отложениями. Хлоридные воды обнаружены также в трещинах изверженных пород Садырбайского железорудного месторождения (Казахстан). Однако с позиции Дурова трудно объяснить высокую минерализацию хлоридных вод, залегающих в железистых кварцитах.

Идя по пути Дурова, можно было бы предложить ряд гипотетических схем происхождения хлоридно-кальциевых вод. Последние могли возникнуть, скажем, в процессе формирования земной коры при взаимодействии карбидов с водой. Еще Д. И. Менделеев этим взаимодействием объяснял неорганическое происхождение углеводов (нефти). А. И. Опарин (1958)

рассматривает данный процесс как возможный способ возникновения углеводородов на Земле абиогенным путем.

Взаимодействие карбидов с водой можно представить в виде следующей схемы:



Подобными реакциями нельзя объяснить ни регионального распространения хлор-кальциевых рассолов, ни их огромных скоплений в отдельных участках земной коры.

Интенсивное выделение минералов имеет место при смене геохимической обстановки или гидрохимического режима. В соответствии с составом газов, заключенных в подземных водах, выделяются три вида природной обстановки: окислительная, восстановительная и метаморфическая (А. М. Овчинников, 1958). Для вод первой обстановки характерны азот, кислород, для второй — сероводород, метан, в меньшей мере азот и уголекислота, и, наконец, для третьей доминирующим газом является уголекислота.

В зоне сопряжения двух геохимических обстановок, окислительной и восстановительной, осуществляются изменения в составе вод. Воды зоны окисления, обогащенные теми или иными элементами, попадая в восстановительную среду, осаждают определенные рудные концентрации (сульфиды железа, марганца, меди и др.). Например, восходящие железистые уголекислые термы, встречая на пути своего подъема сероводородные воды, могут образовать те или иные сульфиды жильного типа. Следовательно, воды не только растворяют и рассеивают минеральное вещество, но в определенных условиях являются важным фактором его аккумуляции.

Смешение вод, имеющих повышенную концентрацию молибдена или фтора, с кальциевыми водами приводит к осаждению этих микроэлементов с образованием повеллита ( $\text{CaMoO}_4$ ) и флюорита ( $\text{CaF}_2$ ).

Исключительно важное значение для понимания сущности метаморфизации вод при минералообразовании имеет работа А. В. Копелиовича (1965) по эпигенезу осадочных толщ. Согласно автору, эпигенетические изменения — это те изменения, которые претерпевают осадочные породы на протяжении длительного времени их существования, начиная с момента превращения осадка в осадочную породу до преобразования последней в метаморфическую или же разрушения под воздействием выветривания. Копелиович установил некоторые важные закономерности, которым подчиняется эпигенетический минералогенез. Это прежде всего изовалентное или гетеровалентное замещение ионов с крупными радиусами ионами меньших радиусов при сжатии

кристаллической решетки под влиянием увеличивающегося давления. Это правило объясняет многие широко известные геологам факты: альбитизацию не только кальциевых, но и существенно натриевых плагиоклазов, а также переход биотита в мусковит и кальцита в доломит.

Этапы глубинного эпигенеза характеризуются вовлечением в круг преобразования наиболее стойких каркасных минералов, составляющих основу обломочных пород. Они проявляются исключительно отчетливо в песчаниках и алевролитах и не всегда распознаются в глинах и аргиллитах. Преобразование заключается в интенсивной переработке главных компонентов обломочных пород — кварца, полевых шпатов. Эти компоненты подвергаются деформации и растворению. Перешедшее в раствор вещество частично переотлагается, частично вступает в сложные реакционные взаимоотношения с другими минералами.

Из возникающих «существенно минерализованных» интерстиционных (заполняющих промежутки между зернами горных пород) растворов выделяется ряд аутигенных минеральных образований, не свойственных исходным породам. Некоторое количество растворенных веществ выносится за пределы преобразуемой породы.

Ведущим фактором в указанных процессах преобразования служит, помимо исходного минерального состава, давление, обусловленное нагрузкой расположенных выше толщ. Так как растворимость вещества зависит от давления (глава VII), а также от различия в давлении, под которым находятся твердая и жидкая фазы, то в разных точках породы возникают различные концентрации растворенных элементов. Диффузия, приводящая к выравниванию концентрации, вновь создает неравновесное состояние раствора и погруженных в него зерен.

Выборочные ориентировочные подсчеты Копелиовича указывают на то, что среднее сокращение поперечного сечения зерен колеблется в широких пределах и в зависимости от гранулометрического состава пород составляет в грубозернистых песчаниках 2—5%, в мелкозернистых песчаниках и алевролитах 3—10%. Соответственно количество материала, переходящего в раствор, может варьировать от 4—14 до 10—27%.

Как полагает Копелиович, процесс альбитизации протекает путем замещения в кристаллической решетке плагиоклаза ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Al}^{+++}$  соответственно ионами  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{Si}^{+++}$ , в результате чего анортитовый компонент в кристалле замещается альбитовым. В условиях сжатия такой процесс может явиться энергетически выгодным, поскольку радиусы ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Al}^{+++}$  (1,04 Å и 0,57 Å) больше радиусов ионов  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{Si}^{+++}$  (0,95 Å и 0,39 Å), занимающих их место в решетке.

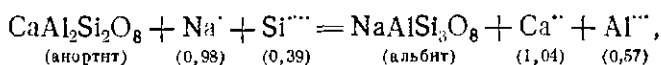
Высвобождающиеся в процессе альбитизации плагиоклаза ионы кальция и алюминия частично расходуются на

образование натрий-кальциевых цеолитов, а частично ведут к изменению состава интерстиционных вод.

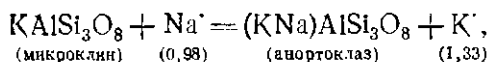
Некоторые исследователи считают, что подобный катионный обмен способствует преобразованию хлоридных натриевых вод в хлоридные кальциевые. Процессы альбитизации могут развиваться, естественно, в условиях обогащенности интерстиционных растворов ионами натрия и кремнекислоты.

Приведем некоторые реакции, которые, как полагает Копелиович, «весьма характерны для этапов глубинного эпигенеза» (стр. 269):

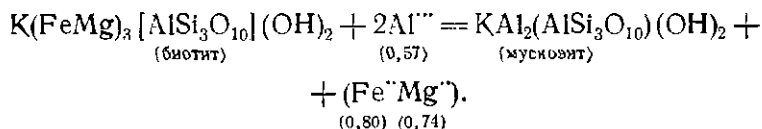
деанортизация (альбитизация) плагиоклаза (в скобках приведены радиусы ионов в ангстремах)



анортотоклазизация (?) микроклина



мусковитизация биотита



Описанные реакции ведут не только к преобразованию минералов пород, но сказываются на изменении ионного состава интерстиционных растворов.

Каков был первоначальный состав интерстиционных растворов? По мнению Копелиовича, растворы эти характеризовались слабощелочными свойствами, о чем свидетельствует возникновение хлорита, альбита и цеолитов. Ионы  $\text{CO}_4^{4-}$  играли несущественную роль в солевом составе вод. Поскольку растворы, несомненно, содержали значительное количество ионов  $\text{Na}^+$  и в целом характеризовались слабощелочной реакцией, минерализация растворов, скорее всего, определялась высоким содержанием  $\text{NaCl}$  и некоторой примесью гидрокарбонатов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

В выделении аутигенных минералов прослеживается определенная последовательность, свидетельствующая об изменении интерстиционных растворов. Сперва кристаллизуются щелочные полевые шпаты (микроклин, альбит), затем выделяется кварц. Преобразование биотита и мусковита развивается, вероятно, на протяжении всего этапа. По мере выделения полевых шпатов состав растворов становится все менее щелочным.

Касаясь ведущих факторов эпигенеза автор приходит к заключению, что в пределах исследованной им территории (юго-



запад Русской платформы) ни магматизм, ни ювенильные растворы не принимали участия в процессах преобразования пород. Главным фактором является давление. С глубиной изменение пород постепенно усиливается вследствие возрастания нагрузки от вышележащих пород. Температура также является существенным фактором, хотя для оценки ее значения данные крайне ограничены. Процессы эпигенеза, в том числе глубинные его этапы, протекали при сравнительно невысоких температурах, вряд ли превышающих 90—100° С.

Важным фактором, воздействующим на интенсивность преобразования пород, служит степень их проницаемости для циркуляции подземных вод и ионной диффузии. В этом отношении песчаные и глинистые породы резко неравнозначны. В песчаных породах движение вод и перемещение ионов осуществляются сравнительно легко, в глинистых породах перемещение ионов затруднено и диффузия приобретает ограниченный характер. Поэтому более благоприятные условия для эпигенеза создаются в песчаных породах.

Перейдем теперь к выяснению интересующих нас вопросов: роли подземных вод в процессе эпигенеза и влиянию последнего на химизм вод. Признавая активную роль подземных вод в явлениях эпигенеза, Копелиович тут же подчеркивает, что выяснение значения подземных вод в рассматриваемом процессе «представляет одну из труднейших задач проблемы эпигенеза» (стр. 255). В эпигенетической стадии, соответствующей этапу медленного прогрессивного погружения пород и накоплению осадков, не возникает условий для активного перемещения вод, так как в этом случае обычно отсутствует область разгрузки. В эти этапы решающее значение приобретают процессы диффузии и самодиффузии, которые А. В. Копелиович рисует в соответствии со взглядами О. Я. Самойлова (глава VI, раздел 6). Система вода—порода носит замкнутый характер. Минерализация вод, их щелочно-кислотные свойства и окислительно-восстановительный потенциал будут в основном определяться составом пород и в несравненно меньшей мере изначальным составом вод, поскольку масса вещества, растворенного в воде, неизмеримо меньше массы вещества породы. Аналогичная картина будет наблюдаться для зон с застойным водообменом.

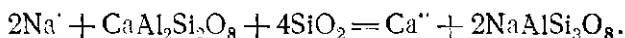
Из последних строк следует заключить, что эпигенетическим изменениям пород должна сопутствовать существенная метаморфизация заключенных в них вод. Стало быть, в соответствующей обстановке эпигенез может, вероятно, служить ведущим фактором формирования химического состава подземных вод. Отдавая должное плодотворным исследованиям Копелиовича, мы все же должны соблюдать известную осторожность при использовании реакции эпигенеза с целью интерпретации генезиса ионного состава вод. Дело в том, что процессы эпигенеза протекают

настолько медленно, что даже в условиях весьма слабого движения подземных вод их влияние вряд ли будет ощутимым, так как при этом продукты эпигенетических реакций не накапливаются, а постепенно уносятся водой.

В обстановке же «замкнутой системы», где нет движения воды, продукты реакций остаются на месте, а это неизбежно приведет к замедлению и прекращению процессов эпигенеза. К тому же ограниченные резервы обменных ионов в интерстиционных растворах быстро реализуются и наступит равновесие. Правда, в этом случае автор привлекает диффузию, при помощи которой может осуществляться перенос ионов в сторону их меньшей концентрации, что будет способствовать продолжению процессов эпигенеза. Однако непосредственные наблюдения в природе свидетельствуют о малом радиусе влияния диффузии в условиях свободной конвекции (глава VI). Вполне допустимо и такое предположение. Эпигенетические явления, заключающиеся в растворении и преобразовании минералов, совершаются в глубоко погруженных горизонтах артезианских бассейнов, где еще сохраняется активное движение подземных вод. В обстановке же застойного режима эпигенез проявляется слабо. Одним словом, данная проблема является далеко не решенной; она нуждается в дальнейшем обстоятельном изучении.

Если в водоносных толщах нет доломитов или их очень мало, а хлоридные кальциевые воды все же присутствуют, то для объяснения происхождения последних используют иногда реакции альбитизации.

Так, Л. Н. Капченко (1966) генезис оригинальных хлоридных кальциевых минеральных вод типа «лугела» — «окуми» связывает с преобразованием минерального состава вмещающих пород. Названные воды при минерализации 50—100 г/л содержат примерно 84—87%-экв.  $\text{CaCl}_2$  и 16—13% экв.  $\text{NaCl}$ . Они, как правило, приурочены к порфиритовой свите байоса. Как полагает Капченко, под воздействием морских вод происходила гидротермальная альбитизация плагиоклазов в вулканогенной формации Западной Грузии. Этот процесс рисуется им по знакомой нам схеме



Правомерность приведенной реакции обосновывается термодинамическим расчетом. При низких температурах эта реакция протекает крайне медленно.

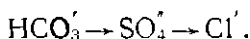
Ссылаясь на геологические наблюдения, Капченко пишет, что наиболее активно альбитизация протекает на этапах гидротермальной деятельности (до 300—500°) и пегматитового процесса.

## ВЫВОДЫ

1. Гидрогенное минералообразование, сопровождаемое метаморфизацией химического состава сопутствующих ему вод, происходит в результате испарения, смешения вод, взаимодействия воды с породами, смены геохимических обстановок, изменения термодинамических условий, выделения газов и других причин.

2. Морские воды при испарении, концентрируясь и выделяя минералы, метаморфизуются в хлоридные магниевые рассолы. Континентальные поверхностные воды при концентрировании в зависимости от исходного состава переживают разнообразные стадии метаморфизации, но в конечном счете чаще всего трансформируются в хлоридные магниево-натриевые рассолы.

3. В грунтовых водах аридной зоны, подверженных испарению, минералообразование является одним из ведущих факторов метаморфизации их состава. Характер метаморфизации в каждом районе имеет свои особенности, в общем же процесс направлен так:



4. В результате диагенеза в донных осадках морей формируются воды с разным составом. Выделяются два типа морских иловых вод: тип I и тип IIIб.

5. В результате катагенеза при доломитизации тип IIIб, по-видимому, не образуется. В процессе дедоломитизации сульфатные кальциевые воды могут метаморфизоваться в сульфатные магниевые.

6. В зоне сопряжения двух геохимических обстановок — окислительной и восстановительной — происходит осаждение минералов и соответствующие изменения состава и минерализации подземных вод. Смешение вод, содержащих соли-антагонисты, сопровождается интенсивным минералообразованием.

7. Комбинации компонентов в циркулирующих по горным породам растворах меняются от зоны к зоне в зависимости от температуры и давления или от обоих параметров вместе. О составе движущихся вод можно судить по новообразованиям минералов и по характеру изменения пород.

8. Изучение ассоциации гидрогенных минералов позволит исследователю восстановить состав прежних вод и наметить схему последовательности его изменения.

## 7. Магматические процессы (ювенильный фактор)

Вопрос о роли магматических процессов в формировании химического состава подземных вод является исключительно сложным. До сих пор дискусируется проблема существования ювенильных вод.

В 1902 г. Е. Зюсс впервые предложил термин «ювенильные воды» для обозначения вод тех источников, которые поднимаются из недр Земли как следствие вулканической деятельности и впервые попадают на поверхность. Тезис Зюсса о вулканических водах стала предметом широкой дискуссии. В 1909 г. Зюсс сам изменил свое мнение следующим образом: ювенильной водой является вода, возникающая при соединении выступающего под очень высоким давлением и очень высокой температурой из недр Земли водорода с кислородом атмосферного воздуха. Однако высокая температура не представляет препятствия для существования воды как таковой в недиссоциированном виде. Диссоциация воды при относительно высокой температуре очень мала и составляет при давлении 1 атм. (Е. Принц и Р. Кампе, 1937): 0,0078% при температуре 1124°; 0,0189% при 1207° и 0,0340% при 1288°. К тому же высокое давление противодействует диссоциации.

Из основных противников Зюсса следует назвать Л. Бруна (1911 г.), выдвинувшего тезис «вулкан безводен».

По мнению Берга (1927 г.), решить проблему ювенильной воды можно лишь химико-физическим изучением процесса затвердевания магмы. Этот исследователь считал, что комплексная природа каждого отдельного источника исключает всякую возможность деления на магматогенные и немагматогенные, ювенильные и вадозные (по Е. Зюссу). Идея о ювенильных водах была поддержана многими геологами у нас в России (А. П. Герасимов, 1920).

В. И. Вернадский писал (1933, стр. 234): «... нельзя думать, чтобы горячие источники несли воду только атмосферного происхождения... Приходится допустить существование горячих паров воды, поднимающихся снизу и сгущающихся в жидкие массы, немедленно превращаясь в растворы, в более близких к земной поверхности участках планеты. Акратотермы являются проявлением глубинных форм, аналогичных гейзерным скоплениям водяных паров». В то же время Вернадский отмечал, что нет точного критерия в различии вадозных и ювенильных источников. Н. А. Огильви (1925) на примере изучения Кавказских минеральных вод пришел к заключению, что «в действительности чистые ювенильные источники в природе или совсем не существуют или существуют только в качестве редких исключений».

По данным зарубежных исследователей, занимавшихся изучением высокотемпературных источников Йеллостонского национального парка, Национального парка Лассен, Долины десяти тысяч дымов и др., основная роль в формировании терм принадлежит инфильтрационным атмосферным водам. По подсчетам Дау и Аллена (Day and Allen, 1925), в бедных по дебиту слабоминерализованных горячих источниках в окрестностях вулкана

Лассен-пик содержится только 10—15% магматической воды, остальные 85—90% — метеорная вода.

Критический анализ ювенильной теории дан А. М. Овчинниковым (1953), который указывал, что ювенильные воды в современных гидротермах не обнаруживаются и что в районах молодого вулканизма, несомненно, происходит образование вод, освобождающихся из минералов и горных пород при повышенных температурах, но эти воды следует называть «возрожденными», а не «ювенильными», что многие хлоридные термы генетически связаны с «морским солевым комплексом», а не с магматическими эксгальциями. Однако в более поздней статье (А. М. Овчинников, 1961а, стр. 47) он все же подчеркивает, что «современная гидрогеология не исключает участие магматических процессов в формировании гидротермальных растворов, т. е. не приписывает им просто вадозовое происхождение».

Проблеме гидротерм много статей посвятил В. В. Иванов. К гидротермам он относит «все горячие воды и пары, как выходящие на поверхность в виде естественных термальных источников и паро-водяных, паровых и газо-паровых струй, так и находящиеся в глубоких частях артезианских бассейнов и трещинных систем, характеризующиеся различным составом, минерализацией и температурой (до 200—300° и более)» (1960, стр. 446). Согласно Иванову, современные гидротермы могут формироваться как под воздействием магматических и термометаморфических эксгальций, обусловленных активными вулканическими очагами, так и без их участия, а именно в условиях нормального геотермического режима (с температурами преимущественно до 100—150° С) при участии газов в основном воздушного и биохимического происхождения.

В специальной статье о термальных водах областей современного вулканизма В. В. Иванов (1961) отмечает, что основные типы термальных растворов большинства этих областей (Камчатка, Курильские острова, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.) весьма сходны. Главным источником питания гидротерм областей современного вулканизма служат атмосферные воды. В составе лишь некоторых фумарольных терм допустимо незначительное участие вод магматического и термометаморфического происхождения. Ионно-солевой состав терм формируется в результате сложных геохимических процессов взаимодействия вулканических газов, вод и горных пород.

Согласно В. В. Иванову (1961), в сфере непосредственного воздействия активных вулканических очагов обычно формируются два типа термальных вод: сероводородно-углекислые и литийно-углекислые. Сероводородно-углекислые (фумарольные) термы являются специфическим типом термальных растворов, формирующихся только в массивах активных вулканов под непосредственным воздействием вулканических газов. В этом

случае образуются кислые и весьма кислые сульфатно-хлоридные термальные растворы сложного катионного состава со свободным  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с высокими концентрациями Fe и Al, иногда с высокой общей минерализацией.

Азотно-углекислые термы формируются обычно в глубинных высокотемпературных условиях по периферии активных вулканических очагов, в толщах, сложенных вулканическими и вулканогенно-осадочными породами. Это наиболее высокотемпературные современные термальные растворы (до  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ). Состав этих терм отличается сравнительно низкой минерализацией (до 5 г/л), абсолютным преобладанием среди ионов хлора, весьма незначительным содержанием сульфатов, абсолютным преобладанием среди катионов натрия, высоким содержанием кремнекислоты (до  $500\text{--}600$  г/л).

В. В. Иванов (1964), ссылаясь на имеющиеся данные, утверждает, что во всех случаях из магмы, представляющей собой силикатный раствор с температурой на глубине не менее  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ , выделяются газы весьма сложного состава, содержащие галоиды, серу, углерод, водород и ряд других компонентов.

Несколько иных представлений придерживаются вулканологи и геологи—специалисты в области рудных месторождений. Последние рассматривают современные гидротермы как производные магматических процессов. В учении о рудных месторождениях в настоящее время доминирует теория магматических вод, т. е. концепция, согласно которой решающее значение в образовании рудных месторождений принадлежит горячим водам, проникающим в верхние слои земной коры из зоны магмы, расположенной в более или менее глубоких недрах Земли. Б. И. Пийп (1937), изучавший Камчатские термы, полагает, что даже в формировании терм в районах с потухшей вулканической деятельностью (Тянь-Шань) значительную роль играют магматические эманации. Результаты исследования термальных источников северных цепей Тянь-Шаня показали, что ни в химическом, ни в газовом составе этих терм нет таких компонентов, которые указывали бы на их ювенильное происхождение (Посохов, 1947, 1955а). Очевидно, воздействие ювенильного фактора на формирование подземных вод может проявляться только в районах активного вулканизма.

По данным С. И. Набоко (1959), погружение расплавленной лавы в воду совершенно не увеличивает содержание воды в этой лаве. Этим как будто опровергается мнение о том, что пересыщенные парами воды магмы получают эту избыточную воду путем ассимиляции и растворения метеорной воды. Однако в другой статье (1961) этого же автора современные гидротермы в областях активного вулканизма рассматриваются как результат конденсации и растворения в вадозных водах вулканических эксгаляций и обменных реакций этих вод с породами. Наиболее

характерными компонентами гидротерм вулканических областей, согласно Набоко, являются мышьяк, ртуть, сурьма, свинец, олово, молибден, медь, цинк и серебро. Металлы присутствуют в растворах в десятитысячных долях процента (определялись в сухом остатке).

Н. И. Хитаров (1961) различает два вида вод, образующих гидротермальные растворы:

1) воды метеорного происхождения:

а) воды свободного движения различных горизонтов,

б) воды регенерированные, в основном возникающие в результате освобождения вод, захороненных в поровых пространствах осадочного комплекса образований.

2) Воды, отделяемые непосредственно от магматического расплава.

В природных условиях это расчленение усложнено наложением и смешением вод различных видов.

Представления о возможном содержании воды в различных магмах покоятся на весьма ограниченных данных. Магматические воды формируются при самых высоких температурах. Это — воды, в основном обогащенные многими компонентами и главным образом находящиеся в равновесии с кристаллизующейся массой расплава (Хитаров, 1961, стр. 43). Не указывая каких-либо отличительных признаков магматических вод, Хитаров подчеркивает, что и воды артезианские по ряду компонентов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) в зонах интенсивного разогрева могут имитировать магматические выделения. Основываясь на реакции Гей-Люссака и Тенарда  $2\text{NaCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ , в результате которой с ростом температуры даже в условиях повышенного давления может идти образование кислых сред, автор графически показал, что при температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлении 200 атм. образуется среда с  $\text{pH}=3\div 4$ . Кислая среда может исчезнуть в результате взаимодействия с активной вмещающей средой.

Внедрения высоконагретых магматических тел в пределы водоносных горизонтов производят коренные изменения не только в газовом, но и в химическом составе подземных вод. На основании палеогидрогеологических реконструкций Е. А. Басков (1967) пришел к выводу, что в контакте с остывающими интрузиями химический состав подземных рассолов Восточной Сибири изменился в сторону увеличения их кислотности. Процессам гидролиза в зоне контакта наряду с  $\text{Mg Cl}_2$  подвергались в прошлом также  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и другие хлориды. Возникающие при этом кислые растворы активно взаимодействовали с траппами, разлагали их с образованием железа и других соединений. Весьма высокая растворимость хлоридов железа способствовала их накоплению в рассолах. При движении этих рассолов к поверхности земли вследствие резкого уменьшения давления

происходило выделение из них газов, в том числе  $\text{CO}_2$ , что приводило к уменьшению кислотности рассолов. Хлористое железо при этом удалялось из рассолов, переходя в нерастворимый гидроксид железа.

Д. Е. Уайт (White, 1957), крупный знаток терм Америки, считает хлоридные натриевые воды основным типом гидротерм районов действующего вулканизма, с которым связано происхождение всех остальных типов термальных вод: хлоридно-сульфатных, кислых сульфатных, гидрокарбонатных.

Гидротермы очагов современного вулканизма отличаются оригинальностью своего состава, что обусловлено особенностями их формирования под влиянием температуры магматических очагов, из которых выделяются обильные сильно нагретые эманации. В настоящее время большинство исследователей склоняется к тому, что гидротермы представляют собой смеси магматической и метеорной воды. В магматической воде значительную часть составляет «возрожденная», или «регенерированная», вода. Однако пропорции, в которых смешиваются эти воды, пока невыяснены; большие надежды в этом отношении возлагаются на изотопные соотношения.

Всеми принимается, что вода и другие летучие компоненты могут быть вынесены из магматических тел в окружающие породы, но относительно их количества согласия нет. Гиллюи (Gilluy, 1937) полагает, что средняя гранитная магма содержит около 8% воды, а основные магмы — 4%. Хорошо известные опыты Горансона показывают, что гранитная магма могла в определенных условиях растворять даже 10% воды, и встречаются, хотя и редко, обсидианы, содержащие воду в таких же количествах (Файф, Тернер и Ферхуген, 1962).

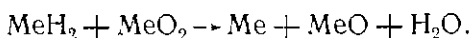
Исходя из разных теоретических предпосылок, некоторыми советскими исследователями были сделаны попытки определить количество ювенильной воды, выделяемой вулканами. Так, Е. К. Мархинин (1958), основываясь на том, что механизм извержения определяется количеством растворенного в магме водяного пара, произвел подобный расчет для вулкана Безымянного на Камчатке. Взрыв этого вулкана с образованием ювенильного пепла может произойти в том случае, если магма содержит не менее 0,1% ювенильной воды.

Ю. П. Масуренков использовал способ, основанный на изучении пузыристости в магматических породах. Он считал, что «...пузыристость в таких породах свидетельствует о том, что находившаяся в расплаве вода оказалась в избыточном относительно предела растворимости количестве при данных условиях температуры и давления, поэтому она выделялась из расплава в виде пара» (1962, стр. 35). По заключению этого автора, сбрасываемая магматическим расплавом вода вместе с содержащимися в ней компонентами может быть мощным источником гидротер-

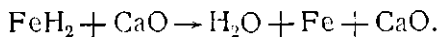


мальных проявлений и ассоциирующих с вулканизмом минеральных вод. Допустив, что магматический расплав сбрасывает 1% содержащейся в нем воды, Масуренков нашел, что в пределах Эльбрусской вулканической области, начиная с верхов плиоцена, общее количество выделившейся из магмы воды составило 1 млрд. т.

Оригинальные взгляды на генезис нефти и воды, идущие в разрез с господствующими представлениями, высказаны недавно В. В. Кесаревым (1967). Как нефть, так и вода возникли, по автору, в результате эволюции первичного планетного вещества. Все зоны и сферы планеты порождены самой планетой как следствие ее внутренней активности. Источник воды на планете находится не вне ее, а внутри планеты, и не в виде готового продукта, а в виде твердых тел, аккумулирующих кислород и водород. Взаимодействие гидридов металлов с пероксидами металлов ведет к течению окислительно-восстановительных процессов по схеме



В результате появляются металлы и окислы металлов плюс новый продукт — вода. Например, реакция гидрида железа и перекиси кальция может рассматриваться как реакция водообразования



Движущей силой дифференциации вещества планеты являются, согласно Кесареву, не только и не столько гравитация, сколько постоянно поддерживающиеся перепады температуры в трех реакционных слоях Земли.

Почти все сторонники ювенильной теории происхождения гидротерм рассматривает эти растворы как изолированную динамическую систему, берущую начало у магматического очага. В качестве движущей силы в такой системе считается либо газопаровой поршень, толкающий впереди себя столб конденсированного раствора (В. Линдгрэн, В. Эммоне), либо выжимающее давление, обусловленное толщей вышележащих пород (Л. Грейтон), или же всасывание в связи с трещинообразованием, происходящем на значительных глубинах (А. Г. Бетехтин).

А. А. Пэк (1965, 1966) исследовал некоторые вопросы динамики гидротермальных растворов, под которыми подразумеваются ювенильные растворы, горячие флюиды, отделяющиеся от интрузивных тел на определенной стадии процесса их консолидации. Как известно, горные породы, даже самые плотные их разновидности, относятся к числу естественных пористых тел. В связи с этим автор разобрал вопрос об условиях течения жидкостей в пористой среде. В основу взяты два параметра, характеризующие породу как естественный пористый материал: эффективная

пористость и проницаемость. Под эффективной пористостью породы понимают относительный объем сообщающихся пустот, приходящийся на единицу объема пористой среды. Проницаемость, или коэффициент проницаемости, характеризует количественно способность горной породы пропускать сквозь себя жидкость или газ при определенном перепаде давления на входе и выходе из образца.

Предполагается, что течение растворов сквозь пористую среду — горную породу — в геологическом процессе подчиняется ламинарному закону Дарси. Согласно же закону Дарси, проницаемость среды есть функция «движущих» градиентов давления, вязкости раствора, скорости его фильтрации.

Путем анализа обширного материала по эффективной пористости и проницаемости различных интрузивных тел Пэк пришел к выводу, что по своему абсолютному значению эффективная пористость интрузивных пород редко бывает ниже 0,1% и редко превышает 1,5—2,0%, т. е. диапазон этой константы достаточно узок. Касаясь причин, обуславливающих движение гидротермальных растворов, он исходит из гипотезы Грейтона «отжимания» поровых растворов. По Грейтону, сила, вызывающая миграцию флюидов, является внешней; она заключается в том давлении, которое создает столб вышележащих пород.

Чтобы понять действие механизма выжимания поровых растворов, возьмем ту стадию развития плутона, на которой магматический материал существенно раскристаллизовывался и превращался в агрегат минеральных зерен с остаточным расплавом — флюидом — в промежутках между ними (стадия «магма — порода»). Сам по себе межкристальный флюид не может быть чистой водой ( $H_2O$ ), а всегда является раствором, насыщенным по отношению к внешней среде. На этой стадии формирования изверженной породы, внешнее геостатическое давление, воспринимаемое минеральным скелетом, полностью или почти полностью переходит на поровый раствор. Последний отжимается «во вне очага уплотнения» (Пэк, 1966, стр. 13). Стадия «пластичного» (малопрочного по отношению к внешнему давлению) каркаса длится достаточно долго. Отделившийся от материнской среды гидротермальный раствор фильтруется сквозь толщи залегающих сверху пород в соответствии с закономерностями гидродинамики.

Направлению движения отжатых ювенильных растворов регулируется анизотропностью среды, особенно характерной для осадочных пород. На распределение гидротермальных потоков в земной коре влияет чередование слоев различной проницаемости, трещины и крупные разломы. А. А. Пэком дан анализ всех этих факторов с точки зрения гидротермального рудообразования. Поднимаясь по тектоническим трещинам, гидротермальные растворы проникают в водоносные горизонты и обогащают под-

земную воду специфическими ювенильными компонентами. Так формируются смешанные ювенильно-вадозные природные растворы.

Гидротермальные высокотемпературные растворы возникают на отдельных участках литосферы не только под воздействием индрияющей магмы, но и под влиянием искусственных очагов тепла, связанных с подземной газификацией угля. Процессы формирования химического состава подземных вод в подобных аномальных гидродинамических условиях изучались В. И. Кононовым (1965). В качестве объектов для исследования им были взяты районы современного вулканизма юго-восточной Камчатки, а также участки подземной газификации углей (Мосбасс, Донбасс), где созданы искусственные очаги тепла. Особое внимание уделено влиянию высоких температур на характер, направление и интенсивность процессов взаимодействия горных пород с гидротермами. На состав гидротерм влияют также эксгалиции, выделяющиеся из окружающих пород и непосредственно из магматических очагов, корни которых во многих случаях уходят в верхние слои мантии.

Согласно Кононову, в зависимости от стадии активности магматического очага формируется тот или иной состав гидротерм. В первую стадию парогазовые струи не вырвались еще на поверхность. В составе газов подземных вод преобладают  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и формируются сероводородно-углекислые термы с преобладанием среди анионов сульфатов и других соединений серы, а среди катионов — водорода, алюминия, железа, аммония. Во вторую стадию эндогенные эманации «протыкают» водоносные системы и выходят к дневной поверхности. В эту стадию образуются преимущественно сульфатно-хлоридные термы с преобладанием в катионном составе аммония, водорода, железа, алюминия, кальция и магния.

Третья стадия вновь характеризуется сероводородно-углекислым составом газа (галогидные соединения в нем отсутствуют). Однако по сравнению с первой стадией температура парогазовых струй ниже ( $100\text{--}200^\circ$ ) и состав гидротерм иной. Среди анионов снова доминируют сульфатные ионы, но среди катионов преобладают ионы натрия, кальция, магния и в меньших количествах железа и алюминия. Снижается и минерализация гидротерм. Четвертая (поствулканическая) стадия сопровождается выделением углекислого газа и появлением гидрокарбонатов в анионном составе, а среди катионов преобладают кальций, магний и натрий.

Перечисленные стадии формирования отнюдь не являются универсальными. В зависимости от глубины поступления перегретого флюида могут прослеживаться совершенно иные стадии формирования гидротерм. Обычно считают, что наиболее высокотемпературные воды имеют хлоридный натриевый состав.

Однако Кононов приводит много примеров гидротермальных систем, в анионном составе которых преобладают сульфатные и гидрокарбонатные ионы.

Следует учитывать, что под влиянием парообразования и дегазации в приповерхностных горизонтах химический состав гидротерм может существенно отличаться от первоначального. Поэтому на пути реставрации первоначального глубинного состава гидротерм возникают большие трудности. Тем не менее В. В. Иванов (1965) считает, что в глубинных высокотемпературных восстановительных условиях в вулканогенных породах (с высоким содержанием железа) невозможно существование сульфатных, а также сероводородных терм.

На участках подземной газификации углей состав образующегося газа напоминает эксгаляции, характерные для вулканической деятельности, хотя хлористые и фтористые соединения выделяются в значительно меньших количествах. Газогенераторные газы, смешиваясь с водами, насыщают их главным образом углекислотой, сероводородом и аммиаком. При этом под воздействием высоконагретых парогазовых струй происходит разложение различных алюмосиликатов и воды обогащаются ионами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$ , в них также появляется  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В результате окисления сульфидов, рассеянных в породах, воды дополнительно обогащаются  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{Fe}^{++}$ . Происходит интенсивное растворение известняков водами, насыщенными углекислотой и сернистым газом. Вследствие этого содержание в воде ионов  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  и  $\text{HCO}_3^-$  резко возрастает (Кононов, 1965).

За последнее время высказываются крайние взгляды на роль ювенильного фактора (В. Ф. Дерпгольц, Л. Н. Капченко), согласно которым огромные массы заключенных в недрах земли хлоридных рассолов типа IIIb имеют не морское происхождение, а являются продуктом магматогенной деятельности.

В. Ф. Дерпгольц (1962, 1962а, 1963) исходит из следующих двух положений: 1) высокого термодинамического градиента между земной поверхностью и ее подкорковой перидотитовой зоной (мантией), где наблюдается избыточное давление и высокие температуры, и 2) проницаемости толщ, слагающих земную кору. При такой ситуации легкие фазы вещества — водные растворы и газы — будут стремиться занять более высокое положение, чем тяжелые. Этот процесс, регулируемый механическим потенциалом, приводит к фильтрации растворов и газов в направлении, обратном направлению действия сил притяжения Земли. Наряду с этим происходит диффузия атомов, ионов или молекул в направлении понижения градиента свободной энергии.

Движение растворов и эксгаляций через земную кору осуществляется медленно, но в аспекте геологического времени приобретает громадные масштабы как в геосинклинальных, так и

в платформенных областях, как под материками, так и под океанами. Этим обстоятельством Дерпгольц объясняет факт повсеместного нахождения на больших глубинах идентичных по своему составу хлоридных натриевых соленых и рассольных вод с большим содержанием брома и кальция.

Гидрохимическую зону хлоридных вод, наблюдаемую в разрезе земной коры на глубине 0,5—1,0 км и более, Дерпгольц назвал гидрохлоросферой.

Изложенная концепция построена на чисто логических доказательствах и поэтому носит умозрительный характер. Она менее обоснована, чем гипотеза морского происхождения глубинных рассолов.

Л. Н. Капченко исходит из других предпосылок. По его мнению, доказательством магматического происхождения глубинных рассолов является подтверждаемая огромным фактическим материалом близость состава рассолов, с одной стороны, к современным глубинным высокоминерализованным гидротермам вулканических районов, а с другой — к древним гидротермам, запечатанным в жидких включениях минералов (Капченко, 1962, стр. 96).

В своих рассуждениях Капченко использует метод аналогии и сопоставления. Он сравнивает состав вулканических эксталяций, гидротерм, жидких включений в минералах с составом подтемных рассолов. Его вывод о сходстве составов конденсатов вулканических газов и глубинных хлоридных кальциево-натриевых рассолов представляется довольно произвольным. Вряд ли на основании единичных данных о содержании в конденсатах газа вулкана йода и брома можно делать такое широкое обобщение.

Л. Н. Капченко обнаруживает «многие черты сходства» в химическом и газовом составе глубинных гидротерм очагов современного вулканизма и рассолов глубоких частей артезианских бассейнов. Но, как следует из его же данных, состав этих гидротерм хлоридный натриевый, т. е. типичный для рассолов выщелачивания, поэтому современные гидротермы нельзя считать аналогами широко распространенных хлоридных натриево-кальциевых рассолов. Только некоторые из них могут иметь сходство с рассолами названного состава.

В качестве одного из доказательств автор привлекает состав жидких включений, аналогов глубинных гидротерм, в минералах. Преобладающим компонентом является хлористый натрий, и вообще состав жидких включений по данным, приводимым в статье Капченко, довольно разнообразен. Конечно, и здесь могут быть найдены разновидности, более или менее близкие по составу к хлоридным натриево-кальциевым рассолам.

Основываясь на весьма сомнительной аналогии современных гидротерм и глубинных рассолов и подчеркивая при этом невыяс-

ненность происхождения последних, Капченко приходит к заключению, что глубинные рассолы являются продуктом магматогенной деятельности. Можно вполне согласиться с его утверждением, что миграция гидротермальных магматогенных растворов в специфической геологической обстановке приводит к их скоплениям. Тем не менее подобные скопления могут иметь только узко локальный характер. На отдельных участках артезианских бассейнов в результате магматической деятельности, очевидно, происходит изменение состава глубинных вод и обогащение их некоторыми компонентами. М. Булиан (Milenco Bulian, 1955), изучавший влияние вулканизма на состав морей, пришел к выводу, что при условии отсутствия других факторов, изменяющих соленость, воздействие подводного вулканизма может заметно отразиться на составе морской воды. За счет подводного вулканизма отдельные участки древних морей и водоемов иногда обогащались ценными элементами, которые захватывались осадками в процессе седиментации.

Согласно Н. М. Страхову (1962а), единственным возможным путем обогащения глубоководных океанических илов Мо, Мп, Си и другими малыми элементами является внос их эксгальциями и гидротермами подводных вулканов (стр. 19).

В одной из последних своих работ Л. Н. Капченко (1966а) внес существенную поправку в высказанные им представления: «несомненную роль постмагматические растворы играют лишь в формировании подземных вод подвижных областей и, как правило, не имеют отношения к подземным водам устойчивых областей (артезианских бассейнов). Миграция ювенильных вод из недр Земли мыслима только в связи с явлениями магматизма путем фильтрации по глубинным разломам и ослабленным зонам земной коры в условиях активного тектогенеза» (стр. 85).

М. С. Гуревич (1961) поставил перед собой задачу обобщить имеющиеся в литературе данные о химическом составе водных включений в минералах для суждения о гидротермальном этапе формирования состава подземных вод. Эти жидкие включения современная минералотермометрия рассматривает как гидротермальные растворы. Допускается возможность заполнения включений подземными водами, непосредственно не связанными с проявлением магматизма. Ссылаясь на ряд исследователей, Гуревич пишет: «основной вывод, который вытекает из рассмотрения совокупности данных о составе и температуре заполнения жидких включений в минералах, заключается в том, что с гидротермальным процессом, сопровождающим интрузии магмы, связано не только образование рудных жил, но и проникновение в верхнюю часть разреза земной коры большого количества сильно концентрированных растворов, несомненно, оказавших мощное воздействие на формирование подземных вод литосферы» (стр. 177).

М. С. Гуревичем изложена обобщающая характеристика химического состава водных включений. Растворы, заключенные в минералах, обладают концентрацией от 4,5—5 до 37% весовых и выше. В подавляющем количестве случаев в их составе преобладает хлористый натрий и в некоторых минералах, например в исландском шпате, — хлористый кальций. Вообще же может быть выделено не менее 10 типов растворов включений, различных по своему химическому составу. Преобладающим и наиболее широко распространенным газом, сопровождающим водные включения, является углекислота, находящаяся как в свободном, так и в растворенном состоянии.

Роль ювенильного фактора в формировании природных вод на разных этапах развития земной коры, очевидно, была различной. На самом раннем этапе основным источником образования гидросферы и растворенных в ней веществ, несомненно, являлись магматические процессы. Согласно А. П. Виноградову (1959), главные анионы  $\text{Cl}'$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{F}'$  солевой массы воды океана не могли быть продуктом выветривания горных пород из-за малого содержания их в этих породах. Они выносились на поверхность Земли в результате непрерывной вулканической и интрузивной деятельности. Источником же главных катионов воды океана были разрушающиеся твердые горные породы. Единственным источником  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности Земли могли быть породы мантии. Дегазация мантии — основная причина образования состава атмосферы и океана (Виноградов, 1959).

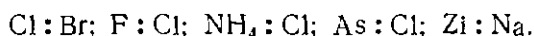
Аналогичную мысль высказывает Н. М. Страхов: «В самом начале геологической истории, когда за счет дегазации верхней мантии формировались гидросфера и атмосфера, вулканические явления на поверхности литосферы были весьма активны и повсеместны» (1962, стр. 13).

Из изложенного следует, что все природные воды прошли через этап первичного ювенильного происхождения и лишь в процессе участия в общем круговороте претерпели последующие количественные и качественные изменения. Как отмечает Виноградов (1959), в настоящее время невозможно определять непосредственно в любом источнике воды, поднимающейся на поверхность Земли, пай ювенильной воды.

Трудность решения вопроса о роли ювенильных вод в формировании подземных вод заключается в том, что в настоящее время в нашем распоряжении нет каких-либо надежных критериев, позволяющих отличить ювенильную воду от вадозной. Точно также трудно отличить компоненты химического состава подземных вод магматического происхождения от компонентов, поступивших из горных пород и от компонентов морского происхождения. Все упомянутые выше характерные элементы вулканических областей могут быть обнаружены в водах, не связанных с магматизмом. Большие надежды в этом отношении

возлагаются на изучение изотопного состава вод и растворенных в них ионов. Однако при интерпретации данных изотопного состава, как показывает имеющийся опыт, вряд ли всегда удастся получить однозначное решение.

Л. Н. Капченко (1966а) сделал попытку определить гидрохимические критерии генетических типов глубинных вод. Обобщая предложенные в свое время некоторыми исследователями способы по диагностике глубинных вод он составил показательную таблицу соотношения элементов, характерных для тех или иных генетических разновидностей вод. Анализируя эту таблицу, автор приходит к выводу, что по ряду коэффициентов намечаются отчетливые черты различия между постмагматическими растворами и глубинными пластовыми рассолами осадочной оболочки. Эти два типа вод, несмотря на их большое сходство, содержат ряд элементов в совершенно различных соотношениях друг к другу. Такими генетическими коэффициентами могут быть следующие соотношения:



Кроме того, Капченко указывает на различия в газовом составе. Как правило, глубинные пластовые рассолы характеризуются азотно-метановым составом газа с примесью тяжелых углеводородов (до 5%, реже 10%) и уголекислоты (1—5%). Отношение  $\text{Ag} : \text{N}_2$  гораздо ниже, чем в воздухе (0,01). Термальные воды областей современного вулканизма характеризуются преобладанием уголекислоты в составе газа. Самые высокотемпературные вулканические газы содержат водород, окись углерода, сероводород, двуокись серы, хлористый водород, аммиак и др. Содержание метана в вулканических газах, как правило, не превышает несколько процентов. Отношение  $\text{Ag} : \text{N}_2$  обычно выше, чем в воздухе (до 0,015—0,02).

Предложенные Капченко критерии заслуживают внимательного рассмотрения и изучения. По-видимому, для решения вопроса о присутствии в подземных водах ювенильных компонентов следует исходить из комплекса признаков, в том числе геологических и гидрогеологических.

Ювенильный фактор обычно привлекается в тех случаях, когда магматическое происхождение тех или иных химических компонентов представляется наиболее вероятным, хотя при этом совсем не исключается возможность другого толкования. Например, в вопросе о первоисточнике бора в кунгурских отложениях Прикаспия сформировались две точки зрения. По мнению одних исследователей, бор имеет ювенильное происхождение, по мнению других — морское. Можно привести немало подобных примеров из области учения о месторождениях полезных ископаемых.



Исходя из положения о доминирующей роли магматических процессов в формировании природных вод в самом начале геологической истории, мы должны признать, что состав вод первичного океана резко отличался от состава современного. Очевидно, и древние эпиконтинентальные моря за время своего длительного существования интенсивно обогащались компонентами, выделяемыми вулканами. Этим и можно объяснить своеобразный химический состав глубинных подземных рассолов, отражающих состав древних морей.

Эти рассолы, будучи высокопроцентно ювенильными, прежде чем попасть в земную кору, пережили стадию пребывания в морских бассейнах, где и приобрели высокую минерализацию. Выпадение из них солей привело к обогащению наиболее растворимыми хлоридами кальция (Восточная Сибирь).

## 8. Газовый фактор

Все природные воды содержат газы. Безгазовую воду можно получить только искусственным путем в лаборатории. Одним из распространенных видов миграции газов в земной коре является миграция их вместе с водой. При изучении подземных вод важное значение имеет следующее равновесие:

подземные воды  $\rightleftharpoons$  природные газы.

Обычно газ растворен в воде, но при избытке часть его может находиться в свободном (спонтанном) состоянии, т. е. в виде мельчайших пузырьков. Следовательно, всегда существует подвижное равновесие: растворенные в воде газы  $\rightleftharpoons$  свободные газы. Поглощение газа водой и выделение газа водой — важнейший физико-химический и физический процесс, сопровождаемый метаморфизацией ионно-солевого состава вод. Газы находятся в водах в виде молекулярных растворов. Но между газовыми и ионными компонентами природных вод существуют взаимопереходы и взаимообмен. Проблема парагенезиса химического состава газов и подземных вод, несмотря на ее важность, изучена далеко недостаточно.

Природные газы представляют собой, как правило, газовые смеси, в которых можно различать главные и второстепенные компоненты. Тем не менее наблюдаемое разнообразие состава природных газов можно свести к трем основным группам: 1) газы углекислые, 2) газы азотные, 3) газы углеводородные. Остальные газы представляют примеси. Главным компонентом углеводородов является метан.

Химический состав свободного и находящегося с ним в равновесии растворенного газа неодинаков. Различие заключается в соотношениях между составляющими данную газовую смесь

компонентами ввиду их различной растворимости. Для иллюстрации приводится табл. 4, из которой видно, что высокой растворимостью обладают  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , что объясняется взаимодействием этих газов с водой.

Таблица 4

Состав свободного и растворенного газа  
(рассчитан по коэффициенту растворимости)  
в %, по В. А. Соколову (1966)

| Состояние газа         | $\text{CO}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{CH}_4$ | $\text{H}_2\text{S}$ |
|------------------------|---------------|--------------|---------------|----------------------|
| Свободный . . . . .    | 6             | 1            | 93            | —                    |
| Растворенный . . . . . | 63,6          | 0,2          | 36,2          | —                    |
| Свободный . . . . .    | —             | 10           | 88            | 2                    |
| Растворенный . . . . . | —             | 3,6          | 34,7          | 61,7                 |

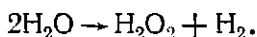
Растворимость газов зависит как от их состава, так и от температуры, давления и солевого состава воды. С увеличением температуры при постоянном давлении наблюдается уменьшение растворимости газов в воде и в водных растворах. Это изменение при низких температурах проявляется сильнее, чем при высоких. Литературные данные свидетельствуют о том, что при высоких давлениях растворимость с нарастанием температуры достигает некоторого минимума, после чего повышается. Для некоторых газов такой эффект наблюдается и при атмосферном давлении. Так, минимальная растворимость гелия в воде при температуре  $25-30^\circ$ , азота — при  $70-80^\circ$  (Мишина, Авдеева, Божковская, 1961).

Экспериментальные данные различных авторов указывают на уменьшение растворимости газов с увеличением концентрации растворенной в воде соли. Количественно эта закономерность выражается уравнениями Сеченова. По закону Генри растворимость газов прямо пропорциональна давлению газа над раствором. Такая зависимость лучше соблюдается при давлениях, близких к атмосферному. При давлениях свыше нескольких десятков атмосфер рост растворимости замедляется. Границы применимости закона Генри зависят от природы газа. Расчеты растворимости газов по этому закону для пластовых условий могут привести к значительным ошибкам.

При поднятии насыщенных газом подземных вод к дневной поверхности вследствие падения давления избыток газа выделяется из воды и образуются газифицирующие источники. Если в воде присутствуют соли, растворимость которых определяется концентрацией газа в воде, то при выделении газа равновесие нарушается и часть солей выпадает в осадок. Обычно выпадают

карбонатные соли. Отложение солей может происходить и до выхода воды на поверхность. Вследствие указанного явления эксплуатационные буровые трубы заполняются осадками и преждевременно выходят из строя. Уместно отметить, что отложение в трубах таких солей, как  $\text{CaSO}_4$ , сопряжено не с выделением газа, а с уменьшением давления, поскольку растворимость гипса и ангидрида зависит от величины давления (глава VII).

В генетическом отношении различают газы магматического, метаморфического, химического, биохимического, радиационно-химического, радиогенного и ядерного происхождения (Соколов, 1966). В глубоко расположенных слоях осадочных пород, где существование микроорганизмов невозможно, а также в гранитной и базальтовой оболочке земной коры газы биохимического происхождения отсутствуют. Радиационно-химические и ядерные реакции газообразования имеют подчиненное значение. Радиационно-химические процессы происходят под действием различных излучений. К их категории относится совершающееся в горных породах разложение воды под действием излучения радиоактивных элементов



Эта реакция происходит главным образом под действием альфа-частиц. Образуется свободный водород и перекись водорода, обладающая сильными окислительными свойствами.

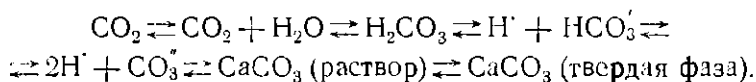
В земной коре в газообразном виде встречаются углекислота, кислород, азот, углеводороды, водород, гелий и другие благородные газы, окислы азота, аммиак, сероводород, окислы серы и другие соединения. Хлор и фтор в свободном виде не встречаются вследствие их химической активности и перехода в различные соединения. Наибольшее влияние на химию подземных вод оказывают газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ .

Двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ ) играет особо важную роль в гидрохимических процессах. Она, с одной стороны, увеличивает растворяющую способность воды, а с другой — сама по себе является источником образования ионов. В атмосферном воздухе присутствует всего 0,03%  $\text{CO}_2$  по объему. Этому парциальному давлению соответствует такое количество растворенной  $\text{CO}_2$ , которое способно перевести в раствор около 60 мг/л  $\text{CaCO}_3$ , тогда как в дистиллированной воде, не содержащей  $\text{CO}_2$ , может раствориться всего 13 мг/л. В результате растворения 60 мг/л  $\text{CaCO}_3$  в воде образуется около 73 мг/л  $\text{HCO}_3^-$  и 24 мг/л  $\text{Ca}^{++}$ . Следовательно, концентрации  $\text{HCO}_3^-$  в атмосферных осадках кальциевого состава, превосходящие 73 мг/л, будут свидетельствовать о местном обогащении атмосферы углекислотой. В осадках натриевого или магниевого катионного состава могут быть более

высокие концентрации  $\text{HCO}_3'$  ввиду хорошей растворимости  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

В водах поверхностных водоемов  $\text{CO}_2$  своим присутствием определяет карбонатную систему химического равновесия. Карбонатная система является наиболее важной для пресных вод среди существующих в природных водах химических равновесий. Она тесно связана с биологическими явлениями, определяет условия растворения и выпадения в осадок  $\text{CaCO}_3$  и имеет большое значение для понимания ряда процессов, рассматриваемых в геологических науках и в гидротехнике.

При растворении солей угольной кислоты, происходящем под воздействием  $\text{CO}_2$ , в воде появляются ионы  $\text{CO}_3''$  и  $\text{HCO}_3'$ . Между ними и двуокисью углерода устанавливается подвижное равновесие



От количественных соотношений между  $\text{HCO}_3'$ ,  $\text{CO}_3''$  и  $\text{CO}_2$  зависит концентрация водородных ионов. Чем больше содержится  $\text{CO}_2$ , тем больше будет концентрация водородных ионов и, следовательно, тем меньше будет величина pH. Содержание карбонатных ионов в воде лимитируется содержанием ионов  $\text{Ca}^{++}$ , образующих с ионами  $\text{CO}_3''$  труднорастворимый осадок  $\text{CaCO}_3$ . В результате ионы  $\text{Ca}^{++}$  воздействуя через ионы  $\text{CO}_3''$  на содержание  $\text{HCO}_3'$  и  $\text{H}^+$ , влияют тем самым на установление всего карбонатно-кальциевого равновесия.

Другим важным компонентом равновесия является двуокись углерода; изменение ее содержания в воде вызывает сдвиг в ту или иную сторону. Равновесие будет устойчивым, если содержание карбонатных ионов будет удовлетворять произведению активностей ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{CO}_3''$

$$f_{\text{Ca}} \cdot (\text{Ca}^{++}) \cdot f_{\text{CO}_3} \cdot (\text{CO}_3'') = S_{\text{CaCO}_3}.$$

Таким образом, ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3'$ ,  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{CO}_2$  находятся между собой в определенных количественных соотношениях и изменение одного компонента непременно повлечет за собой изменение других. Константы диссоциации угольной кислоты и величина произведения активности  $\text{CaCO}_3$  определяют количественную сторону этого равновесия.

При избытке двуокиси углерода вода обладает агрессивными свойствами, в особенности по отношению к карбонатным породам и бетону, а при недостатке, наоборот, может произойти пересыщение карбонатными соединениями и из водного раствора

выпадает кальцит или доломит. В поверхностных водах содержание  $\text{CO}_2$  нередко выше, чем в атмосферных осадках, так как, кроме атмосферного воздуха, источниками углекислоты здесь являются биохимические процессы, происходящие в водной среде. Например, по данным А. А. Зенина (1965), вода левых притоков Верхней и Средней Волги содержит повышенные количества органического вещества и двуокиси углерода и поэтому обладают свойствами углекислой агрессивности. Правые притоки, отличающиеся от левых более минерализованными водами, содержат значительно меньше органического вещества и во все исследованные сезоны были насыщены карбонатом кальция. В водах Верхней Волги максимальное содержание  $\text{CO}_2$  наблюдалось в зимнюю межень, минимальное — в летнюю. Волжские воды ниже Горьковского водохранилища содержат теперь больше агрессивной углекислоты, чем до зарегулирования. Это связано с увеличением содержания  $\text{CO}_2$  вследствие процессов разложения затопленной растительности.

Особая роль отводится углекислоте в процессах карбоната-накопления в морских бассейнах. По Н. М. Страхову (1958), в истории Земли имела место необратимая эволюция доломитообразования. Она заключалась в «вымирании» ряда доломитообразующих фаций и падении интенсивности доломитообразования. В современных морях доломиты не возникают, но для многих палеозойских морских бассейнов они, напротив, чрезвычайно характерны. Никакого сколько-нибудь заметного доломитообразования в морях и заливах мезокайнозойской аридной зоны не было. Там продолжалось образование известняков, ассоциирующихся с глинами. Страхов объясняет эту причину изменения состава седиментационных морских солей во времени изменением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Как известно, атмосфера в палеозое была богата  $\text{CO}_2$  и соответственно щелочной резерв моря был значительно выше, чем в современную эпоху. Отсюда следует, что в палеозое морская вода была близка к насыщению доломитовым веществом. Поэтому как только в условиях аридного климата какой-нибудь участок моря терял свободную связь с основной водной массой и в той или иной степени осолоняллся, доломитовое вещество вскоре достигало насыщения и осаждалось на дне в виде первичного осадка.

После интенсивного угле- и карбоната-накопления верхнего палеозоя содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере сильно упало. Доломитовое вещество в морских водах мезозоя не достигло того насыщения, которое имело место в палеозойскую эру. Как пишет Страхов, «из обязательной стадии при осолонении лагуны доломитообразование в мезозое и кайнозое стало стадией необязательной, осуществляемой лишь при определенном питании лагуны солями (внос  $\text{MgCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )» (1958, стр. 20).

Вывод Страхова о выпадении доломита из морской воды при

высоком  $p\text{CO}_2$  был доказан опытами получения доломита в лабораторных условиях А. В. Казаковым и Д. Чилингаром (1956).

Перейдем теперь к выяснению роли  $\text{CO}_2$  в подземных водах, где как раз наблюдаются наиболее высокие концентрации рассматриваемого газа, с чем сопряжены и более высокие содержания в водах гидрокарбонатных ионов. В результате биохимических процессов в подземном воздухе зоны аэрации накапливается значительное количество углекислоты, достигающее 1% и более. Отметим, что растворимость  $\text{CaCO}_3$  при содержании  $\text{CO}_2$  0,3% составляет 133 мг/л, при 1% — 203—210 мг/л и т. д. (глава VI). Однако запасы углекислого газа в земной коре пополняются за счет не только атмосферного воздуха и биохимических процессов, но и всевозможных химических реакций и магматических явлений. С последними связано образование весьма ценных в бальнеологическом отношении углекислых газовых минеральных вод.

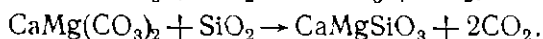
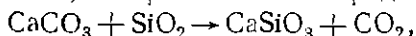
Растворяющее и выщелачивающее действие подземных вод на горные породы усиливается в присутствии больших количеств угольной кислоты. Интенсивность физико-химического выветривания определяется количеством  $\text{CO}_2$  в водах. Содержащие углекислоту воды переводят в раствор не только карбонаты, но и силикатные минералы. Так, по данным Н. В. Церцвадзе (1960), углекислые воды типа «бержоми» (гидрокарбонатные натриевые) формируются путем взаимодействия с цеолитами и натриевыми полевыми шпатами.

Основываясь на генетической связи гидрокарбонатных ионов с двуокисью углерода, следует прийти к выводу, что формирование минерализованных гидрокарбонатных вод осуществляется только в особых геологических условиях, благоприятных насыщению подземных вод углекислотой. Подобные воды по катионному составу могут быть натриевыми или кальциевыми и даже магниевыми-кальциевыми. Однако минерализация последних двух групп вод не может быть высокой, поскольку растворимость  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  даже при 100%-ном насыщении воды  $\text{CO}_2$  вряд ли превышает 1,5—2,0 г/л.

Накопление больших количеств углекислоты в земной коре обеспечивается метаморфическими или магматическими процессами, а также биохимическими реакциями. В связи с этим различают углекислоту неорганического и органического происхождения. Углекислые газовые воды пользуются региональным распространением в областях современного или недавно потухшего вулканизма, а также в областях с мощным развитием битуминозных пород. В последнем случае формируются воды со смешанным газовым и анионным составом.

Углекислый газ, поднимаясь из очагов метаморфизма горных пород, может насыщать как высокоминерализованные, так и почти пресные воды. Полагают, что под действием высоких тем-

ператур карбонаты подвергаются разложению с выделением углекислоты. Так, по мнению С. Матсуо (Matsuo, 1960), углекислый газ образуется при соприкосновении магмы, содержащей свободный кремнезем, с карбонатными породами земной коры:



В. А. Соколов (1960), не отрицая возможность образования углекислоты метаморфическим путем, относит  $\text{CO}_2$  наряду с  $\text{H}_2\text{O}$  к числу основных компонентов, поступающих из верхней мантии. Надо думать, что неорганическая углекислота в подземных водах образуется двумя указанными путями.

Изложенная концепция генезиса углекислоты минеральных источников в свое время была подвергнута критике А. А. Смирновым (1955). Им была высказана новая гипотеза о накоплении  $\text{CO}_2$  в подземных водах путем захвата ее из атмосферы в областях инфильтрации атмосферных осадков, питающих подземные воды. На основании экспериментальных данных Смирнов доказывает возможность расслоения смеси газов вследствие термодиффузии. По его мнению, в нижних частях крупных пустот (трещины, каверны) вследствие расслоения газовой смеси будет концентрироваться углекислота как наиболее тяжелая составная часть воздуха. Накапливаясь в таких условиях в крупных пустотах, углекислота приходит в соприкосновение с подземными водами и ими растворяется.

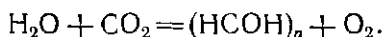
Предложенная Смирновым концепция находится в противоречии с давно установленной региональной закономерностью распространения углекислых вод в земной коре. Она также не объясняет ни особенностей режима, ни высоких концентраций углекислоты в подземных водах. Как показывают наблюдения, накопление углекислоты в естественных и искусственных пустотах (шурфы, шахты) происходит в редких случаях, при полном отсутствии циркуляции воздуха. Следовательно, и образование углекислых вод по схеме Смирнова имеет узко локальное значение.

Обстоятельный критический разбор гипотезы А. А. Смирнова дан в работах К. Ф. Орфаниди (1962, 1965). На примере изучения кавказских минеральных вод им доказано существование тесной связи между интрузивной, гидротермальной и углекислой деятельностью и геолого-тектоническим развитием района. Приведенные Орфаниди фактические данные свидетельствуют о том, что в районе кавказских минеральных вод количество углекислоты с глубиной в общем возрастает и на глубине более 1000 м достигает 30—40 г/л, что убеждает нас в существовании глубинной углекислоты. К аналогичному выводу пришли В. К. Кадыров и К. К. Казиев (1962) при исследовании углекислых источников Киргизии.

Органическая углекислота образуется в результате биохимических реакций, например при восстановлении сульфатов. В последнем случае вместе с  $\text{CO}_2$  продуцируется сероводород. Таким путем происходит снабжение подземных вод ионами  $\text{HCO}_3'$  и  $\text{CO}_3''$ ; в результате изменяется первоначальный химический тип воды и иногда формируются содовые воды. Органическое происхождение углекислоты удается установить по ассоциации ее с другими газами, тоже биохимического происхождения ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и др.). Точно также подземные воды, содержащие много органической углекислоты, характеризуются своими особенностями: бессульфатностью, более высокой концентрацией ионов хлора и значительной минерализацией. Подобные гидрокарбонатно-хлоридные натриевые воды возникают в районах нефтяных месторождений.

Следующий важный газ—кислород, являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Кислород мало растворим в воде: при температуре  $20^\circ$  и атмосферном давлении в 1 л растворяется 0,031 л, при температуре  $0^\circ$  — 0,049 л. Для сравнения укажем, что растворимость двуокиси углерода достигает при температуре  $0^\circ$  1,71 л и при температуре  $20^\circ$  0,88 л. Процессы окисления совершаются преимущественно под воздействием свободного кислорода, заключенного в наземной и подземной атмосфере. Характерной особенностью подавляющего большинства реакций окисления является значительное выделение тепла. Скорость реакции окисления зависит от природы окисляемого вещества и от температуры, увеличиваясь с ее повышением. Окисляться могут вещества, находящиеся как в твердой, так и в жидкой фазах, присутствующие в воде в виде ионов.

Самой распространенной реакцией в природе, продуцирующей кислород, является фотосинтез. Как показал А. П. Виноградов (1964), кислород выделяется в результате дегидрогенизации воды. При этом протекает реакция



Масштаб этих сопряженных между собой процессов выделения  $\text{O}_2$  и поглощения  $\text{CO}_2$  очень велик. В конечном же счете доминирует выделение кислорода.

Наряду с этим источником появления кислорода в атмосфере являются также фотохимические реакции разложения водяного пара в верхних слоях атмосферы под влиянием ультрафиолетовых лучей. Таким путем, по-видимому, впервые появился свободный кислород в первобытной атмосфере.

В поверхностных водоемах характер изменения концентрации кислорода противоположен изменению содержания двуокиси углерода. Оба эти газа обуславливают различные трансформации



в составе воды. Например, железо, вносимое в озеро притоками, будучи весьма нестойким в присутствии кислорода, быстро оседает на дно. При отсутствии же кислорода и большом количестве  $\text{CO}_2$  железо переходит в раствор. Содержание растворенного кислорода в природных водах колеблется в пределах 0–14 мг/л, редко превышая последнюю величину (Алекин, 1953). Кислородным режимом водоема определяется существование в нем большинства организмов.

Атмосферные осадки, инфильтруясь в горные породы, увлекают с собой растворенный воздух. Поэтому грунтовые воды и нижележащие водоносные горизонты раскрытых геологических структур содержат газ преимущественно воздушного происхождения, в значительной степени метаморфизованный. Метаморфизация заключается главным образом в постепенном исчезновении кислорода и появлении  $\text{CO}_2$  и других газов. На некоторой глубине, определяемой геохимической активностью среды, кислород полностью расходуется на окислительные процессы, и ниже господствует бескислородная анаэробная обстановка.

При окислении органических веществ образуется  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при окислении сульфидов — сульфатные ионы и ионы водорода. В результате окислительного действия кислорода других веществ появляются нитритные, нитратные и другие кислородсодержащие анионы. Особое внимание в поисковой гидрогеологии уделяется изучению явлений окисления сульфидов.

Под воздействием кислорода слаборастворимые сульфиды переходят в более растворимые сульфаты, которые снабжают природные воды сульфатными ионами. Концентрация сульфатов в водах не всегда пропорциональна содержанию сульфидов в породах. Большое значение имеют состав вмещающих сульфиды пород, размеры зоны окисления и режим грунтовых вод. Значительные колебания уровня грунтовых вод и связанные с этим изменения мощности зоны окисления сопровождаются существенными колебаниями в концентрации  $\text{SO}_4$ . Понижение уровня воды в трещиноватом массиве создает условия для проникновения свободного кислорода на большую глубину и вовлечения в зону окисления свежих пород. При последующем поднятии уровня воды продукты окисления выщелачиваются, обогащая грунтовую воду сернокислыми солями. Этими явлениями и объясняется неустойчивое поведение  $\text{SO}_4^{''}$  во времени; отмечаются сезонные колебания в его содержании.

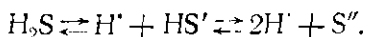
Легранд (Legrand, 1958) приводит следующие показательные сведения. В сентябре 1953 г. в серицитовых сланцах, содержащих пирит, была пробурена скважина глубиной 300 футов. Вода в скважине имела  $\text{pH}=6,3$ , содержала 13 мг/л  $\text{SO}_4^{''}$  и 2,1 мг/л Fe. Из скважины до 14 октября 1954 г. откачивалась вода. Уровень воды в скважине первоначально находился на глубине 30 футов,

в результате откачки он был понижен до 150 футов. В течение откачки каких-либо изменений качества воды не отмечалось. Затем в течение четырех месяцев воду из скважины не откачивали, и уровень в ней полностью восстановился. К откачке снова приступили 25 февраля 1955 г. Состав воды резко изменился; она стала кислой ( $\text{pH}=2,5$ ) и содержала  $1330 \text{ мг/л SO}_4^{''}$  и  $365 \text{ мг/л Fe}$ . Откачка продолжалась до 8 марта 1955 г., к этому времени  $\text{pH}$  воды увеличилось до 5, 7. содержание  $\text{SO}_4^{''}$  упало до  $155 \text{ мг/л}$ ,  $\text{Fe}$  — до  $16 \text{ мг/л}$ .

Колебания концентрации  $\text{SO}_4^{''}$  сопровождаются изменениями количеств микроэлементов (железа, меди, цинка и др.) в воде, которые используются в геологоразведочном деле как гидрохимические критерии при поисках рудных месторождений. Описанный выше эксперимент наводит на мысль об использовании его при гидрогеологических исследованиях в качестве метода, интенсифицирующего появления в воде микроэлементов. В самом деле, проведя из ряда неглубоких скважин, заложенных в обводненной трещиноватой зоне, в течение некоторого времени откачки, мы, создавая депрессионные воронки, обнажим из-под уровня воды некоторую зону свежих пород, которые подвергаются интенсивному окислению. После прекращения откачки и последующего восстановления уровня продукты окисления растворяются в воде и могут быть уловлены химическим анализом.

Появление сероводорода в природных водах обусловлено причинами органического и неорганического характера. Сероводород является одним из продуктов распада белкового вещества, содержащего в своем составе серу, и поэтому средоточие его часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. Кроме того, сероводород может быть выделен из сульфатов восстановлением их в анаэробных условиях. Большие количества  $\text{H}_2\text{S}$  выделяются вулканическими газами.

В природных водах  $\text{H}_2\text{S}$  может присутствовать в виде растворенного газа и в виде ионов диссоциированной сероводородной кислоты. Частичная диссоциация  $\text{H}_2\text{S}$  происходит по двум ступеням



Соотношение форм  $\text{H}_2\text{S}$  в воде устанавливается по величине  $\text{pH}$ . В кислой среде присутствует преимущественно  $\text{H}_2\text{S}$ , в щелочной —  $\text{HS}'$ , и только в сильнощелочной становится возможным появление иона  $\text{S}$ . Сероводород в воздухе крайне неустойчив, окисляется с образованием воды и  $\text{SO}_2$ . Двуокись серы частично окисляется в атмосфере до  $\text{SO}_3$ . Как  $\text{SO}_2$ , так и  $\text{SO}_3$  хорошо растворимы в воде и являются источником образования сульфатных ионов в атмосферных осадках.

В нижних частях глубоких озер и морей, где отсутствует во-

до- и газообмен, образуется иногда сероводородная зона. Часто сероводородные воды встречаются на участках торфяных залежей.

Присутствие  $H_2S$  в подземных водах — нередкое явление. В повышенных количествах, иногда до нескольких сотен миллиграммов на литр, он содержится в водах замкнутых в гидрогеологическом отношении структур, в частности в водах нефтяных месторождений. Много также сероводорода в источниках вулканических областей. Концентрация  $H_2S$  зависит от наличия органического вещества, от содержания сульфатов и других обстоятельств. Ввиду очень высокой растворимости  $H_2S$  воды, полностью насыщенные этим газом в земной коре, по-видимому, не встречаются. Но в газе, выделяющемся из сероводородных вод, чаще азотно-метановом, наблюдается всегда некоторое количество сероводорода, соответствующее его парциальной упругости в растворе.

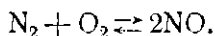
В зависимости от характера геохимической обстановки влияние  $H_2S$  на ионный состав подземных вод выражается в двух направлениях. Попадая в аэробные условия сероводород подвергается окислению, что, как известно, служит причиной появления сульфатных ионов (процесс сульфатации). В анаэробных же условиях присутствие  $H_2S$  указывает на закончившуюся или продолжающуюся десульфатизацию, с которой сопряжено исчезновение ионов  $SO_4^{2-}$  и метаморфизация химического типа вод.

В зависимости от степени диссоциации  $H_2S$  различают две разновидности газовых вод: собственно сероводородные, содержащие только недиссоциированный сероводород и гидросульфидные или гидросернистые, содержащие преимущественно ионы  $HS^-$ . Существует и промежуточная разновидность гидросульфидно-сероводородных вод. С названными разновидностями по газовому составу парагенетически связаны свои особые химические типы минеральных вод (А. М. Овчинников, 1963).

Следующий газ — азот ( $N_2$ ), будучи по своей природе инертным газом, все же участвует в гидрохимических процессах, косвенно являясь первопричиной появления в воде ионов  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ . В атмосферном воздухе содержится 78,1% азота по объему. При грозовых явлениях вследствие электрических разрядов образуются окислы азота, которые поглощаются атмосферными водами. Сведения о влиянии этого процесса на химический состав осадков противоречивы. По мнению В. М. Дроздовой с соавторами (1964), ни географическое распространение концентрации нитратных ионов в осадках, ни их сезонные изменения (более высокие значения в холодное полугодие) не подтверждают связи этих ионов с грозами. К подобному же результату об отсутствии корреляции между интенсив-

ностью грозových разрядов и концентраций нитратов в осадках пришел Вимайстер (Vimeister, 1960) на основании наблюдений в течение 1931—1949 гг. Однако по данным А. Х. Гиренко (1959, 1964), среднее значение  $\text{NO}_3$  в обычных дождях равно 0,12 мг/л, а в грозových достигает 0,87 мг/л. К. К. Вотинцев (1961) также указывает на резкое возрастание соединений азота в грозových дождях.

Растворенный в подземных водах азот имеет преимущественно воздушное происхождение. Наряду с этим в природе широко распространен азот биогенного происхождения, возникающий в результате денитрификации. Какие то количества азота, по-видимому, выделяются из мантии (Соколов, 1966). В обычных условиях азот не соединяется с кислородом химическим путем, лишь при очень высоких температурах ( $>1500^\circ$ ) происходит обратимая реакция.



Однако окислы азота в нормальных условиях легко соединяются с кислородом, образуя двуокись азота ( $\text{NO}_2$ ). Взаимодействие же двуокиси азота с водой ведет к образованию азотной и азотистой кислот, которые обладают сильными окислительными свойствами.

Вступая в реакции с горными породами и почвами, азотная и азотистая кислоты образуют растворимые нитратные и нитритные соли. Следует подчеркнуть, что перевод свободного азота воздуха в соединения в нормальных условиях возможен только при помощи азотофиксирующих бактерий. Поэтому процессы нитрификации совершаются преимущественно в почвах в результате жизнедеятельности упомянутых бактерий. Из соединений азота в природных водах встречаются ионы аммония  $\text{NH}_4$ , нитритный  $\text{NO}_2'$  и нитратный  $\text{NO}_3'$  ионы. Все эти ионы генетически взаимосвязаны и могут переходить друг в друга (глава VIII, раздел 2).

Газ метан  $\text{CH}_4$  относится к числу распространенных газов в подземных водах. В газовой фазе подземных вод почти всегда количественно преобладает либо азот, либо двуокись углерода, либо метан или же два из этих газов в разных сочетаниях.

Основными источниками образования метана и других углеводородных газов в природе служат дисперсные органические вещества в осадочных породах, а метана — еще и угольные пласты. Главной частью углеводородных газов является метан, на долю которого нередко приходится более 90%. Метан может иметь и вулканическое происхождение. Благоприятной обстановкой для насыщения подземных вод углеводородными газами является восстановительная. Накоплению в водах растворенных углеводородов способствует наличие пород, обогащенных органическими веществами, и повышенная температура, усиливаю-

щая процессы образования и выделения (десорбции) углеводородных газов. Содержание растворенных углеводородов в водах увеличивается с ростом глубин залегания (Карцев, 1963).

В анаэробных условиях метан окисляется под воздействием растворенного в водах кислорода, при этом образуется  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Окисление может совершаться и микробиологическим путем. Кроме того, в анаэробных условиях процесс окисления углеводородов осуществляется непосредственно химическим воздействием сульфатов. Согласно В. А. Соколову (1956), на окисление 1 г  $\text{CH}_4$  требуется 6 г иона  $\text{SO}_4^{''}$ . Параллельно с окислением метана идет процесс восстановления сульфатов, растворенных в подземных водах. Отсюда становится понятной гидрохимическая роль метана. С углеводородными газами связан определенный химический тип природных вод. Насыщенные метаном подземные воды бывают бессульфатными или слабосульфатными. Углеводородные газы устойчивы в анаэробных условиях гидрогеологических закрытых структур. К этим же структурам приурочены высокоминерализованные воды и рассолы хлоридного натриево-кальциевого состава.

Выше в общих чертах была охарактеризована роль главных газов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  — в формировании ионно-солевого состава подземных вод. Концентрация других газов, как правило, совсем незначительная и вряд ли они заметно воздействуют на поведение макрокомпонентов в водах. Для решения теоретических вопросов в области гидрогеологии и геохимии исследуется содержание в подземных водах  $\text{He}$ ,  $\text{Rn}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{H}_2$ . Кроме того, изучение  $\text{He}$  и  $\text{Rn}$  представляет практический интерес.

Проследивая в широком плане взаимосвязь газового и ионного состава подземных вод, можно отметить следующее. Сульфатные натриевые и гидрокарбонатные кальциевые воды зоны свободного водообмена характеризуются преимущественно кислородно-азотным (резко преобладает азот) составом. С глубиной концентрация кислорода уменьшается и образуются почти чистые азотные газы с примесью  $\text{CO}_2$ . Хлоридные натриевые и хлоридные натриево-кальциевые минерализованные воды и рассолы ассоциируются обычно с метановыми или азотно-метановыми газами. В области радиальной складчатости с давно потухшей вулканической деятельностью распространены термальные слабоминерализованные гидрокарбонатные натриевые или сульфатные натриевые воды, газирующие азотом с высоким содержанием гелия (акратотермы). В областях альпийской складчатости с современной или недавней потухшей вулканической деятельностью развиты воды гидрокарбонатные натриевые или кальциевые или более сложного ионного состава, газирующие углекислотой. Указанные закономерности были установлены Н. И. Толстихиным (1938) при выделении провинции минеральных вод.

## Глава V

### ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К гидрогеологическим факторам относятся гидродинамический и палеогидрогеологический. Они обычно кладутся в основу интерпретации минерализации и химического состава подземных, в особенности глубинных вод.

#### 1. Гидродинамический фактор

Ведущая роль динамики в образовании запасов подземных вод не вызывает каких-либо разногласий. Более сложной и менее изученной представляется роль динамики в формировании минерализации и химического состава вод. Нередко в гидрогеологических отчетах и в научных сообщениях влияние фактора динамики на химизм вод трактуется слишком упрощенно. Низкую минерализацию вод того или иного горизонта обычно просто объясняют интенсивным водообменом, высокую же минерализацию, наоборот, застойными условиями. Противоречивые взгляды высказываются на роль динамики в образовании вертикальных гидрохимических зон. Много споров возникает о характере гидродинамического режима глубинных рассолов. Приведем относящиеся к данному вопросу высказывания и основные положения некоторых исследователей.

В. И. Вернадский подчеркнул, что только близкие к поверхности воды связаны с базисом эрозии, прочие пластовые воды им не затронуты, глубокие части пластовых вод стоячи, неподвижны. «Чем глубже, тем пластовые воды становятся менее подвижными, — писал Вернадский, — и их режим подчиняется всем геологическим явлениям, доходящим до нас из земных глубин...» (1933, стр. 62). Б. Л. Личков (1933) установил две гидродинамические зоны. Верхняя зона ограничивается глубиной эрозион-

ного вреза местной гидрографической сети и отражает зональное влияние поверхностных факторов. Нижняя зона, ее химический состав, зависит от общих физико-географических и геологических условий, а по отношению к ландшафту и климату она аazonальна. Ф. А. Макаренко (1937—1939) впервые выявил в водоносных мульдах три зоны с различным водообменом. Формирование их, по Макаренко, обусловлено наличием двух уровней эрозии и дренирования: 1) местного речного уровня и 2) уровня моря. Первая зона совпадает с верхней зоной Б. Л. Личкова, вторая зона считается до уровня моря, третья — ниже уровня моря. Автор полагает, что полное возобновление вод в верхней зоне исчисляется днями, в средней — сезонами, в нижней — тысячелетиями. Эти сроки возобновления, особенно для нижней зоны, сильно преуменьшены. Л. С. Балашов (1960), полемизируя с Ф. А. Макаренко, приводит расчет возобновляемости вод Сурхан-Дарьинского артезианского бассейна, существующего с верхнего неогена. Если исходить из скоростей водообмена, приводимых в работах Макаренко, то окажется, что с верхнего неогена до наших дней артезианская структура названного бассейна промывалась 30 000 раз. При таком кругообороте вод в породах не только не осталось бы нефтяных и газовых месторождений, которые там имеются, но и следа рассолов и растворимых солей.

Другое представление о типах миграции вод и уменьшении скорости движения с глубиной (одновременно с уменьшением пористости пород) дано в схеме Г. А. Максимовича (1943). Он выделяет воды палеозигенетические и сингенетические с условной скоростью движения 1 м в миллион лет, тогда как грунтовые воды, по его определению, движутся со скоростью 3—30 м в сутки. Скорости фильтрации грунтовых вод, вычисленные по формуле Дарси, во много раз меньше указанных.

В. А. Сулин в своих работах наглядно продемонстрировал зависимость минерализации и химического состава подземных вод от их режима. В зоне отсутствия водообмена с поверхностью воды хлор-магниевого типа (тип IIIa) «преобразуются в воды, песущие в своем составе новый компонент — хлорид кальция» (1948, стр. 40), т. е. в тип IIIб (хлор-кальциевый). Сулиным предложены схемы метаморфизации подземных вод в ходе их опреснения или засоления. То и другое может происходить под влиянием изменения гидродинамических условий водоносного горизонта. Положения В. А. Сулина получили свое развитие в работах М. А. Гатальского и В. А. Кротовой и широко применяются в области нефтяной гидрогеологии.

Большое значение фактору динамичности подземных вод при анализе гидрогеологических условий и гидрохимических особенностей водоносных горизонтов придает Н. К. Игнатович (1948, 1950). Им выделены три характерные зоны водообмена:

активного водообмена, затрудненного водообмена и застойного водного режима. Игнатович считает, что с этими зонами связаны свои особые гидрохимические показатели. Например, соленосная лагунная толща при залегании в структурных условиях, благоприятствующих циркуляции воды, может быть выщелочена и давать до определенной, иногда значительной глубины пресные воды. Или, скажем, известняки карбона, образовавшиеся в морских бассейнах нормальной солености, могут быть коллекторами не свойственных им рассолов, если они залегают в слабопроточной депрессии между пермскими и девонскими отложениями, содержащими минерализованную воду. Самая благоприятная обстановка для образования высокоминерализованных рассолов создается на участках наиболее глубокого погружения засоленных пород, удаленных от области опреснения и характеризующихся стабильным гидродинамическим и гидрохимическим режимом.

Для зоны активного водообмена типична окислительная обстановка, для зоны затрудненного водообмена — нейтральная и переходная к восстановительной, для зоны застойного водного режима — восстановительная.

При объяснении происхождения гидродинамических зон Игнатович, кроме характеристики проточности геологической структуры, принимал во внимание тектонику и геологическое строение в целом. Выделенные этим автором гидродинамические зоны вообще не совпадают с гидрохимическими зонами, так как формирование гидрохимической зональности может быть обусловлено, помимо указанных, рядом других факторов. В области избыточного увлажнения гидродинамические зоны шире, а в области недостаточного увлажнения уже, чем гидрохимические зоны.

Идеи Игнатовича прочно вошли в область гидрогеологии. Однако в некоторых работах мы встречаем искаженное представление о значении фактора динамики. Такова работа И. И. Чеботарева (Chebotarev, 1955). Лейтмотивом его обширной статьи является тезис о том, что вариации солености природных вод в коре выветривания являются функцией динамики подземного потока, определяемой прежде всего величиной напорного градиента. Это суждение Чеботарев иллюстрирует таблицами, показывающими увеличение солености воды с уменьшением градиента.

Им предложены гидрохимические критерии (коэффициенты водообмена) для оценки интенсивности водообмена в подземных резервуарах.

Увеличение концентрации солей в подземных водах с глубиной Чеботарев связывает исключительно с ухудшением условий дренажа и с замедленной циркуляцией воды. Застойность он считает главной причиной обогащения вод солями. Подобное



толкование роли динамики в рассматриваемом процессе не имеет под собой реальной базы. Как будет сказано ниже, прямая зависимость минерализации подземных вод от их динамики прослеживается только в определенной гидрохимической обстановке. Застойность же способствует сохранению высокой минерализации вод, но не может служить источником обогащения вод солями.

Другие исследователи недооценивают значение динамики в формировании состава вод. Так, по мнению К. В. Филатова, «гидродинамический фактор, как и фактор геологический, климатический и другие, пространственно ограничен и свое решающее воздействие на генезис подземных вод оказывает в первом, верхнем поясе подземных вод, т. е. до наинизшего эрозионного преза данного региона. В нижнем поясе перемещение водного раствора в целом становится незначительным» (1956, стр. 107—108). В действительности же влияние дрена распространяется намного ниже их уровня и в соответствующих условиях возникает интенсивный подземный сток на несколько сот метров ниже уровня моря (например, в Днепровско-Донецкой впадине).

В другой статье К. В. Филатов (1960) полностью отрицает значение степени водообмена в образовании вертикальных гидрохимических зон. Динамика, по его утверждению, не создает, а разрушает зональность.

Причины возникновения зональности разнообразны. Вертикальная зональность может проявляться в различной обстановке и различных условиях (Посохов, 1963, 1964). На определенном этапе развития гидрогеологической структуры действием фактора динамики может быть создана ярко выраженная гидрохимическая зональность, которая в дальнейшем этим же фактором уничтожается.

М. А. Гатальский посвящает фактору динамики специальную статью (1956). Он считает, что рассолы глубоких горизонтов палеозоя Русской платформы находятся в движении. По его данным, на глубине 400—600 м рассолы имеют сравнительно небольшую минерализацию (30—80 г/л). С увеличением глубины до 700—1200 м минерализация возрастает до 150—250 г/л. Дальнейшее концентрирование рассолов с глубиной происходит медленно, что, как он считает, указывает на резкое возрастание застойности вод на этой глубине. В более поздней статье Гатальский (1960) рассматривает химический состав подземных вод как следствие главным образом гидродинамических условий, которые в свою очередь создаются структурными, литологическими, гипсометрическими и другими факторами.

А. Н. Козин (1959) подтверждает тесную связь состава и минерализации пластовых вод с их динамикой. По его данным, границы зон, проводимых по гидродинамическому признаку,

не совпадают с границами зон, выделяемых по гидрохимическим показателям. Согласно Н. К. Игнатовичу, для платформенных условий нижняя граница второй гидродинамической зоны проходит на глубине 500—600 м. Козин проводит нижнюю границу второй гидрохимической зоны, выделенной по содержанию сероводорода в пластовых водах Куйбышевского Поволжья, на глубине 1200—2000 м. Он утверждает, что положение границ гидрохимических зон определяется наличием в разрезе надежных и достаточно выдержанных водоупорных горизонтов. Четкость проявления вертикальной зональности зависит от процессов вертикальной миграции воды, которая имеет два противоположных направления. Воды глубоких горизонтов, обладая большим статическим напором, стремятся мигрировать снизу вверх до зоны интенсивного обмена, замещаясь менее минерализованными водами лежащих выше горизонтов.

И. Г. Киссин (1960) указывает, что в водоносных горизонтах мезозоя равнинных районов Восточного Предкавказья величина напора возрастает с углублением в более древние слои мезозоя. Причина этого явления заключается в гилсометрическом положении различных по возрасту толщ мезозоя в зоне выходов вдоль северного склона Кавказа. Подобное соотношение напоров в горизонтах разного возраста, как пишет Киссин, обуславливает тенденцию к восходящей миграции вод, которая проявляется на участках, где водоносные горизонты перекрыты менее водоупорными слоями, или по тектоническим трещинам.

В. А. Кротова сообщает: «Если сравнивать уровни подземных вод по всем горизонтам в одной и той же точке, то в большинстве случаев воды нижележащих горизонтов имеют более высокие уровни, чем воды вышележащие» (1957, стр. 48).

Е. А. Барс (1958), ссылаясь на выводы Е. С. Гавриленко, указывает на возможность влияния газового фактора в тех случаях, когда поднятие глубинных рассолов нельзя объяснить разностью напоров.

Диаметрально противоположное мнение о взаимоотношении напоров верхних и нижних горизонтов высказано в монографии М. Е. Альтовского с соавторами (1958, стр. 48): «Каждый вышележащий пласт имеет больший напор, чем нижележащий, т. е. в большинстве случаев возможна только миграция сверху вниз, а не обратно. Такое распределение гидростатических напоров может существенно измениться только в периоды тектонических движений».

Отмеченные противоречивые мнения объясняются, очевидно, склонностью некоторых авторов на базе своих ограниченных исследований делать слишком широкие обобщения. Следует подчеркнуть, что превышение напоров нижележащих над напорами вышележащих горизонтов еще не говорит о существовании вос-

ходящего движения рассолов. Чтобы накопленная потенциальная энергия рассолов перешла в кинетическую, необходимы соответствующие условия.

Проследим сначала влияние динамики на химию вод поверхностных водоемов, в которых гидрохимические процессы изучены лучше. Более близкими аналогами по водному режиму к подземным водоносным горизонтам, в особенности к артезианским бассейнам, являются озера. В зависимости от водного баланса различают три вида озер: бессточные, сточные и временно сточные (Великанов, 1948). Согласно О. А. Алекину (1953), химический состав вод поверхностных водоемов зависит от физико-географических условий их нахождения. Однако в аридных климатических условиях встречаются озера с различной степенью засоления — от пресных до самосадочных. Главной причиной такого различия является интенсивность водообмена в озерах, т. е. их гидродинамические условия.

Длительное пребывание воды в озере при наличии испарения способствует повышению ее минерализации. Повышение минерализации в свою очередь влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Ведущая роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей из воды озера химический состав ее радикально меняется. Озеро, имеющее сток, не подвергается засолению. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносятся. Однако, как пишет Алексин (1953), непрерывного накопления солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и величина минерализации стока из него; в результате в системе приток—озеро—сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая выше минерализации притоков.

В бессточном озере осуществляется постоянное накопление солей, правда, до известного предела. По мере засоления озера и превращения его в самосадочное усиливается развевание солей ветром. Наступает стадия устойчивого водно-солевого баланса: соли, приносимые в озеро притоками, выносятся из него ветром. Подобное состояние солевого равновесия наблюдается также в соляных несамосадочных озерах, для которых характерны большие амплитуды колебания уровней воды и резкие изменения ее минерализации (Посохов, 1955).

Соляные озера распространены в областях с засушливым климатом, но как исключение встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли.

Изменяя гидродинамические условия озера, можно вызвать опреснение или засоление озера или отдельных его частей. На этом основывалась выдвинутая нами идея опреснения западной части озера Балхаш (Посохов, 1946).

Влияние динамики поверхностных вод на их минерализацию наглядно прослеживается на примере системы озер, располагающихся цепочкообразно в пределах одной какой-нибудь долины. Здесь можно наблюдать последовательный ряд озер — от сточных до бессточных. Этим объясняется пестрота минерализации и химического состава вод, наполняющих подобные водоемы. В сухих степях и пустынях многие реки летом в низовьях пересыхают, при этом сохраняются лишь отдельные изолированные друг от друга плёсы, содержащие воду различной минерализации. Можно встретить плёсы с совершенно пресной водой, что объясняется их подземной проточностью. Такие плёсы представляют собой обнажения зеркала аллювиальных вод. Испарение почти не влияет на минерализацию вод крупных рек, транзитом пересекающих зону пустынь.

Таким образом, в аридном климате с его высокой испаряемостью, роль фактора динамики в формировании минерализации поверхностных вод представляется совершенно четко. Она выражается в том, что чем слабее водообмен, тем при прочих равных условиях вода больше насыщена солями. В полярном климате действует другой фактор — вымораживание. Его влияние аналогично испарению. При слабом водообмене вымораживание растворителя приводит к увеличению минерализации природного раствора. В условиях избыточного увлажнения речные и озерные воды, как правило, имеют низкую минерализацию. Даже в относительно застойных водах болот накапливаются не соли, а органическое вещество. Конечно, каждой реке или озеру присуща своя гидрохимическая индивидуальность, определяемая литологией пород, слагающих область питания. Любопытно отметить особенность гидрохимии крупных рек: ввиду значительной ширины таких рек воды впадающих в них притоков очень медленно перемешиваются, что создает неоднородность состава вод по ширине реки. Так, например, реки Кама и Ока после впадения в Волгу раздельно несут свои воды вплоть до Куйбышевского водохранилища (Зенин, 1961).

Грунтовые воды тоже подвержены испарению, хотя в меньшей степени, чем поверхностные, и поэтому изложенный выше вывод применим и к ним. Вследствие неодинаковой проницаемости водоносных пород грунтовые воды движутся с различной скоростью, а местами приобретают даже застойный характер. В районах с высокой испаряемостью это может быть причиной различной минерализации вод одного и того же грунтового потока. Нередко близко расположенные скважины вскрывают в аллювиальных отложениях воду, резко различную по минерализации, так как одна скважина попадает на участок, сложенный крупнозернистым материалом, где водообмен протекает быстро, а другая скважина вскрывает тонкозернистый материал с очень низкой водопроницаемостью. В холодном климате подоб-

ную дифференциацию минерализации вод могут вызвать явления промораживания грунтового водоносного горизонта.

Ведущую роль в формировании минерализации грунтовых вод все же следует отнести процессам выщелачивания и растворения. Поэтому и различия в их минерализации и составе чаще всего обусловлены литологическими особенностями водовмещающих слоев. Именно в хорошо растворимых соленосных и гипсоносных породах формируются соленые воды сульфатно-хлоридного класса, в плохо растворимых породах (граниты, песчаники, сланцы, известняки, доломиты и пр.) — пресные воды гидрокарбонатного класса. Однако в эту элементарную закономерность фактор динамики вносит свои коррективы. В пределах первого от поверхности водоносного горизонта соленосные и гипсоносные отложения, представляющие собой наследие предыдущих аридных эпох, не могут сохраняться сколько-нибудь длительное время. Оказавшись в зоне влияния грунтовых вод и в условиях интенсивного водообмена, растворимые породы быстро разрушаются и выносятся. Во избежание быть неверно понятыми, сделаем оговорку. В некоторых местностях соли залегают на глубине всего нескольких метров от поверхности и, омываясь грунтовыми водами, как будто не подвергаются заметному выщелачиванию. Наблюдения показывают (Короткевич, 1961), что такое явление может иметь место только при малых гидравлических уклонах грунтового потока, при этом верхние воды находятся в движении, сохраняясь пресными, а слой рассолов на поверхности соляного тела остается практически неподвижным. По существу, здесь образуются две зоны: интенсивного и замедленного водообмена.

Воды постоянно действующих грунтовых потоков с местным питанием, как правило, имеют слабую минерализацию. Причину же высокой минерализации грунтовых вод с интенсивным водообменом следует искать не в составе пород данного водоносного горизонта, а в условиях его питания. Сам по себе слабый водообмен при отсутствии испарения или растворимых солей в породах водоносного горизонта не может явиться причиной засоления грунтовых вод.

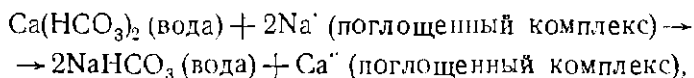
Грунтовые воды, находясь под непосредственным воздействием атмосферных явлений, отличаются высокой динамичностью и непостоянством режима, которое наиболее резко проявляется при неустойчивом климате: в засушливые периоды происходит засоление грунтовых вод, а во влажные — их рассоление. В том и другом случаях химический состав грунтовых вод коренным образом метаморфизуется.

Умеренно минерализованные грунтовые и поверхностные воды относятся обычно к типу II. Возьмем такой состав за исходный и посмотрим, какие преобразования могут произойти в подобной грунтовой воде при условии ее прогрессивного засоления.

До начала рассматриваемого процесса вода находилась в состоянии равновесия с вмещающими ее породами. С увеличением минерализации и соответственно концентрации некоторых катионов равновесие нарушается, что выражается в реакциях катионного обмена между водой и породой. Начавшийся процесс будет осложняться выпадением минералов из раствора (кальцит, гипс и др.). Первая стадия метаморфизации при указанном исходном составе воды чаще всего знаменуется исчезновением сульфата натрия и появлением в растворе хлоридов магния, в результате чего тип II трансформируется в тип IIIa. При дальнейшем засолении может наступить следующая, последняя стадия метаморфизации химического состава воды, выражающаяся в появлении в растворе хлоридов кальция и в превращении типа IIIa в тип IIIб.

Описанный ход метаморфизации М. Г. Валяшко (1939) называет прямым, причем за начальную стадию метаморфизации принимается первый тип. Надо отметить, что прямая метаморфизация химического состава воды может осуществляться до конца только в специфической обстановке, а именно в обладающих большой емкостью обмена богатых коллоидами породах, содержащих в поглощенном комплексе ионы кальция. В химически пассивных водоносных породах (кварцевые пески) при любой стадии засоления начальный тип воды может сохраняться. И только после выпадения сульфата натрия и хлоридов натрия в осадок тип II перейдет в тип IIIa. Образование же типа IIIб в малоактивных породах путем метаморфизации вообще исключается.

При рассолении изменение состава грунтовых вод может совершаться в обратном порядке (обратная метаморфизация, по Валяшко), т. е. тип IIIб — тип IIIa — тип II — тип I. Если для примера опять возьмем грунтовую воду типа II, то в процессе опреснения ее в соответствующей среде будет протекать реакция катионного обмена по схеме:



в результате которой тип II метаморфизуется в тип I. Таким образом, появление соды в грунтовых водах можно рассматривать как показатель далеко зашедшего процесса их опреснения вследствие изменения гидродинамических условий. Содовые воды часто возникают на участках выщелачивания и промыва пород и почв. Генезис подобных вод может быть и совершенно иным.

Коренные преобразования состава воды в процессе засоления и рассоления происходят в глинах. Согласно Н. П. Затеняцкой (1961), изучавшей химический состав вод, отжатых из глинистых (водоупорных) пород, на участках выщелачивания и рассоле-

ния минерализация поровых вод в глинистых породах (выжимок) 0,6—5,8 г/л. Состав вод варьирует от гидрокарбонатно-натриевых через сульфатно-натриевые до хлоридно-натриевых, коэффициент  $\frac{Na^+}{Cl^-}$  — от 0,9 до 1,0, т. е. это будут воды типа I и II. На участках же засоления минерализация поровых вод глинистых пород составляет 13—50 г/л, возрастая снизу вверх. Состав их характеризуется присутствием  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$ , коэффициент  $\frac{Na^+}{Cl^-} = 0,40 \div 0,57$ . Из таблиц, приводимых в статье Затеицкой, видно, что это воды типа IIIa (хлор-магниевые) и типа IIIб (хлор-кальциевые). Содержание  $CaCl_2$  в одном случае достигает 30%-экв., обычно же значительно меньше. В поглощенном комплексе глин присутствует кальций.

Как видно из сказанного, грунтовые воды чутко реагируют на всякие изменения гидродинамических условий. Своеобразной природной лабораторией, в которой весьма четко прослеживаются взаимопереходы одних гидрохимических типов грунтовых вод в другие под влиянием чередующихся процессов засоления и рассоления, являются массивы орошаемых земель и сопредельных с ними участков. Периодические поливы вызывают здесь повышение уровня, увеличение скорости фильтрации и опреснение грунтовых вод. Между поливами наблюдается обратное явление: спад уровня, уменьшение скорости фильтрации и засоление грунтовых вод.

Анализ характера распределения и чередования типов грунтовых вод по площади, очевидно, даст нам возможность вынести достаточно достоверное суждение о направленности гидрохимических процессов на той или иной территории. Причина усиления или ослабления водообмена в водоносных горизонтах не всегда заключается в количестве выпадающих атмосферных осадков. Нередко перемена водного режима обуславливается поднятиями или опусканиями поверхности земли, колебаниями базиса эрозии. Стало быть, гидрохимические данные в отдельных случаях окажут пользу при решении вопроса об изменении ритма и направленности тектонических движений.

Перейдем теперь к выяснению роли динамики в формировании химического состава более глубоко залегающих горизонтов подземных вод. Чем глубже залегает водоносный горизонт, тем в общем устойчивее его режим и более постоянны минерализация и химический состав его вод. Величина испарения с глубиной резко падает. Как показывают наблюдения, реальное значение испарения имеет только для самого верхнего горизонта с открытой поверхностью. Для упрощения рассматриваемого вопроса допустим, что формирование ионно-солевого состава воды данного водоносного горизонта происходит путем растворения пород, слагающих горизонт. Других источников поступления

солей нет. При таком допущении минерализация воды будет определяться соотношением между скоростью растворения и интенсивностью выноса продуктов растворения. В слаборастворимых породах даже при медленном движении, очевидно, сформируются воды невысокой минерализации и ускорение или замедление движения вряд ли вызовет какие-либо существенные изменения в минерализации. Как известно, под большими скоростями движения подземных вод (имеются в виду незакарстованные водоносные горизонты, в которых порой возникает турбулентное движение) понимаются обычно скорости, исчисляемые первыми единицами метров в сутки. Протяженность водоносных горизонтов исчисляется десятками и сотнями километров. Стало быть, и при интенсивной циркуляции срок пребывания воды вполне достаточен для наступления равновесия вода⇌порода.

Наличие в породах включений легкорастворимых минералов (галита, мирабилита, гипса) способствует образованию вод высокой минерализации. При медленном движении здесь могут сформироваться рассолы. В этом случае при ускорении фильтрации вод в результате неоднократно повторяющегося водообмена произойдет прогрессивное падение минерализации вод и изменение их химического состава до наступления нового равновесия между водой и породой. Процесс рассоления подобных толщ совершается геологически длительное время. Важнейшим фактором, оказывающим влияние на минерализацию подземных вод, является темп водообмена. В горноскладчатых областях он в несколько раз больше, чем в платформах.

Вскрывая роль фактора динамики в минерализации подземных вод, следует принимать во внимание и характер среды. Утверждение, что минерализация подземных вод находится в прямой зависимости от их динамики, справедливо не во всех случаях. Оно предполагает наличие в водоносном горизонте первичных растворимых солей в твердой или жидкой фазах. Чаще всего эти соли имеют морское происхождение. В подобной обстановке динамика действительно целиком определяет минерализацию воды. В условиях застойности соли вновь не создаются, а перераспределяются между жидкой и твердой фазами или сформировавшиеся ранее высокоминерализованные воды лучше сохраняются от опреснения. Сама по себе застойность при условии полной изоляции подземных вод не вызывает повышения их минерализации. Наоборот, воды движущиеся имеют больше шансов обогатиться солями, чем воды неподвижные.

Поскольку в реальных условиях водоносные горизонты редко бывают полностью изолированы, то источники накопления в них солей могут находиться за пределами водоносных горизонтов. Например, соли могут поступать из подстилающих и покрывающих водоносные горизонты водоупорных пород путем диффу-



зионного перемещения или из магматических очагов в виде гидротермальных растворов. При этом застойные условия способствуют аккумуляции солей в подземных водах.

В ходе засоления и рассоления подземных вод при соответствующих условиях может происходить коренная метаморфизация их химического состава, аналогичная описанной выше метаморфизации грунтовых вод. Однако с глубиной интенсивность метаморфизации по всем признакам резко падает. По мере уплотнения осадка и постепенного превращения его в горную породу происходят существенные изменения в коллоидно-химических системах. Благодаря самопроизвольному старению коллоидов породы из активных превращаются в химически пассивные. На больших глубинах химический состав вод становится более устойчивым. Особое значение в преобразовании химического состава вод здесь приобретают процессы смещения при вытеснении одних вод другими.

С глубиной замедляются скорости фильтрации подземной воды и гидродинамический режим становится все более устойчивым. Главными факторами периодического нарушения режима подземных вод является изменение климатических условий в области питания и усиление или ослабление тектонических процессов, сопровождаемых соответствующими изменениями напорных градиентов. Второй фактор имеет исключительное значение для более глубоких горизонтов. Климатические колебания передаются на глубину с большим опозданием.

Самым сложным является вопрос о роли динамики в формировании и сохранении глубинных рассолов. От решения его зависит правильное понимание генезиса рассолов. О генезисе рассолов существуют два различных мнения. Согласно одному, рассолы представляют собой наследие предыдущих геологических эпох. Они погребены в недрах земли, приурочены к закрытым геологическим структурам и характеризуются застойным режимом. Некоторые исследователи возражают против возможности длительного сохранения рассолов в погребенном состоянии и считают, что рассолы хотя и очень медленно, но движутся, а запасы их постоянно возобновляются.

Автор придерживается гипотезы погребенных вод и считает, что запасы подземных рассолов могли формироваться в геологические периоды с крупными масштабами соленакопления. Рассолы не только погребались в ходе седиментации осадков, но и фильтровались в недра при трансгрессиях морских бассейнов. В силу своего большого удельного веса рассолы вытесняли пресные воды и скоплялись в самых нижних горизонтах артезианских бассейнов. Механизм перемещения рассолов из верхних горизонтов в нижние хорошо показан Н. К. Гириным (1958) и М. Г. Валяшко (1963). Средоточие минерализованных вод в нижних горизонтах замкнутых и полужамкнутых

структур — явление закономерное. В тех случаях, где циркуляция вод вдоль пластов замедляется под действием напорного градиента, доминирующее значение приобретает вертикальное движение под влиянием силы тяжести. Месторождения рассолов формируются в результате их миграции. Вследствие погружения рассолов на большие глубины затруднялся их дренаж. Особо благоприятные условия создавались для сохранения рассолов в тех геологических структурах, которые длительное время находились в стадии опускания.

Совершается ли в современную эпоху формирование подземных рассолов? Поскольку рассолы образуют скопления на дневной поверхности в аридных условиях (соляные озера), видимо, часть их инфильтруется в землю. Однако ввиду незначительных масштабов соленакопления в настоящее время размеры инфильтрации сравнительно ничтожны. Примером современных погребенных рассолов являются подыловые рассолы соляных озер (оз. Коряковское в Казахстане). Отделенные от соляной залежи озера слоем ила они обладают напором, сильно метаморфизованы и газируют (Посохов, 1955).

А. И. Дзенс-Литовский выделяет тип донных погребенных рассолов современных соляных озер (1962а). Аналогичные рассолы сопровождают и древние соляные залежи.

Диапазон возраста погребенных рассолов чрезвычайно велик: от кембрийских (Восточная Сибирь) до современных. Точно так же и гидродинамические условия их залегания должны быть различными: от совершенно застойных до находящихся в движении опресненных рассолов, разбавляемых верхними водами. Доказательством движения рассолов являются выходы соляных источников и аномально повышенная минерализация грунтовых вод на отдельных участках.

Взгляды на генезис, а также на динамику глубинных рассолов, как сказано, диаметрально противоположны. Противники гипотезы погребенных и застойных вод путем расчетов пытаются доказать возобновляемость рассолов, при этом применяется либо балансовый метод, либо метод определения скорости фильтрации рассолов по формуле Дарси. Первый метод может дать правдоподобное представление о времени кругооборота вод верхних, а не глубинных водоносных горизонтов.

Остановимся на втором методе, поскольку он все чаще применяется при изучении динамики подземных рассолов. Этим методом С. С. Бондаренко (1961) установил количественные показатели водообмена в палеозойской толще Западно-Сибирской низменности. Автор подчеркивает ориентировочный характер полученных результатов, тем не менее на основании их делает вполне конкретный вывод о сравнительно непродолжительных сроках возобновления высокоминерализованных вод, залегающих примерно на глубине 1000—2000 м и более. Скорости филь-

рации, по его расчетам, около 0,001 м в сутки, а время движения воды на участках протяжением 100—300 км определено в 0,3—0,9 млн. лет.

Если подобные расчеты базируются на правильных предположениях, они могут отражать только современную динамику подземных вод. По ним, конечно, нельзя судить о времени формирования подземных вод, так как в прошлом гидродинамические условия их пребывания могли быть иными. М. С. Гуревич (1956) невысокую по сравнению с рассолами минерализацию глубинных вод Западной Сибири объясняет их разбавлением, что как будто подтверждается расчетами С. С. Бондаренко.

И все же к результатам таких расчетов надо относиться критически, так как они могут привести к ложным выводам. Дело в том, что в формуле Дарси в качестве множителя фигурирует коэффициент проницаемости (или фильтрации), значения которого резко колеблются на небольших расстояниях. Вследствие этого производительность грунтового потока, вычисленная по формуле Дарси, как правило, сильно отличается от производительности, полученной на основании откачек. Даже для небольших хорошо изученных участков водоносных горизонтов гидрогеологические расчеты имеют ориентировочное значение. Бондаренко вообще не располагал данными о проницаемости, а задавшись определенной проницаемостью (0,1 дарси) и приняв значение пористости равной 10%, произвел вычисленные скорости движения воды в породах с указанными параметрами, при этом были использованы гидравлические уклоны, наблюдаемые в Западно-Сибирском артезианском бассейне. Полученные данные Бондаренко отнес к мезозойским породам бассейна.

Сомнение вызывает и применение формулы Дарси для вычисления скорости движения воды с очень малыми гидравлическими уклонами, выражаемыми десятитысячными долями единицы (четвертый знак после запятой), какими как раз и оперирует Бондаренко. Установлено, что при малых уклонах закономерность, выражаемая уравнением Дарси, нарушается, так как при слишком малых значениях градиента движение воды вообще не наблюдается. Движение начинается только после того, как градиент станет больше определенной величины, разной для различных пород. Эту величину называют начальным градиентом (Приклонский, 1958, стр. 101).

Мы присоединяемся к мнению Н. М. Кругликова, что в настоящее время рассчитать скорость движения вод Западно-Сибирского бассейна теоретически невозможно. Градиенты их напора настолько малы, «что лежат вне области применения существующих расчетных формул. Скорости движения при проведении подобных расчетов получаются явно завышенными» (Торгованова и др., 1960, стр. 190).

Трудно также согласиться с предположением С. С. Бондаренко о разгрузке артезианских вод через глинистую водоупорную толщу. Обычно в таких случаях ссылаются на А. Н. Мятлева (1947), якобы доказавшего существование фильтрационных токов через водоупорные слои. На самом деле его теория напорного комплекса подземных вод, отбрасывающая, по утверждению ее автора, гипотезы о реликтовых водах, ювенильных водах, об эксплуатации артезианскими колодцами вековых запасов подземных вод, находится в противоречии с новейшими данными гидрогеологии. Ссылаются также на подтвержденную экспериментами водопроницаемость глин, но при этом забывают, каким образом проводились эти эксперименты. Под теми давлениями, которые создаются в лабораториях, и более плотные тела пропускают воду. В природных условиях напорные градиенты во много раз меньше и мощности глин выражаются не сантиметрами, а десятками и сотнями метров. Наблюдения над химическим составом подземных вод убедительно доказывают, что выдержанные слои глин являются надежными водоупорами, изолирующими водоносные горизонты друг от друга. Можно говорить о передаче напоров через слои глин, но не о фильтрации воды. Разгрузка же артезианских вод через глинистую водоупорную кровлю возможна при наличии в ней водопроницаемых окон или структурных трещин.

Аналогичные расчеты скорости движения глубинных минерализованных вод и рассолов мы находим и у других исследователей. Пользуясь формулой Дарси, Б. В. Васильев (1961) определил скорость движения глубинных рассолов девона юго-востока Татарии в 0,005—0,04 м в год, приняв при этом коэффициент проницаемости равным 0,5 дарси. Как и в предыдущем примере, напорные градиенты здесь выражаются десятитысячными и даже стотысячными долями единицы. Васильев пришел к заключению, что «при весьма замедленном водообмене состав подземных вод девона в процессе миграции в течение длительного геологического времени изменялся под влиянием различных гидрохимических процессов. Последние были направлены в основном в сторону образования концентрированных рассолов за счет обогащения наиболее устойчивыми в водном растворе компонентами» (стр. 38). Откуда же берутся эти устойчивые компоненты ( $\text{CaCl}_2$ , бром и другие) — он не объясняет.

В. Н. Корценштейн (1960) вычислил по формуле Дарси скорость движения подземных вод на участке Невинномысск—Надзорное. Перепад напоров между скв. Р-2 (Невинномысск) и Р-1 (Надзорное) равен 39 м, расстояние между скважинами 25 км. Проницаемость принята равной 0,5 дарси, пористость 20%, вязкость 0,5 сантипуаза. Скорость движения получилась равной 2,46 м в год. М. А. Гатальский (1953) определил скорость движения рассолов Среднерусской синеклизы в 1—5 м в год (стр. 51).

Подобного рода расчетами пытаются доказать сравнительно большую скорость движения подземных рассолов и невозможность геологически длительного пребывания их в недрах Земли. Однако результаты этих расчетов зависят не столько от их тщательности и правильности выбора формулы, сколько от произвольно взятых исходных данных. В этом можно убедиться на примере произведенного Корценштейном (1962) расчета величины разгрузки подземных вод в Каспийскую впадину. Он определил дебит кольцевого водозабора радиусом 500 км и эффективной мощностью водовмещающих пород 2 км, считая, что такой гигантский водозабор примерно отражает очертания Каспийской впадины. Приняв пористость пород равной 0,25, скорость движения подземных вод 0,2 м в год, он получил дебит потока к упомянутому кольцевому водозабору 0,3 км<sup>3</sup> в год. Корценштейн пишет: «Исходя из указанных выше данных, надо полагать, что возможная погрешность едва ли превысит 100—200%». Практика борьбы с водопритоками в горные выработки убеждает в том, что точность прогностических гидрогеологических расчетов, производившихся даже на основании данных детальной разведки, часто бывает меньше той, которую называет Корценштейн. Это и понятно. Основной показатель — коэффициент фильтрации, входящий во все расчетные формулы, от величины которого прямо зависит скорость движения и дебит воды, на современном уровне техники и методики полевых работ может быть определен с точностью порядка  $\pm 100\%$ , (Сыроватко, 1960).

Гидродинамический режим подземных вод, как явствует из описания отдельных артезианских бассейнов, достаточно разнообразен. Так, в Днепровско-Донецком артезианском бассейне Б. И. Куделин (1958, 1959) устанавливает более 100 циклов водообмена. Этими циклами, очевидно, еще не затронуты наиболее глубокие водоносные горизонты, но полностью промыты третичные, меловые и юрские отложения. Бассейны Терско-Кумский и Южно-Мангышлакский находятся еще в состоянии первого цикла водообмена, когда вытеснение погребенных морских вод продолжается (С. А. Шагоянц, 1949; К. Ф. Орфаниди, 1962). Для Сурхан-Дарьинского бассейна начало движения вод в пластах Л. С. Балашов (1961) приурочивает к границе неогена и четвертичного времени. До начала четвертичного периода осадки верхнего мела и палеогена не были собраны в складки, не подверглись эрозии и были закрыты для проникновения пресных инфильтрационных вод.

С характером режима связана минерализация вод. В Днепровско-Донецком артезианском бассейне воды в основном невысокой минерализации, хотя в глубоких частях бассейна залегают рассолы. В других упомянутых бассейнах имеются горизонты с пресной водой, но наряду с этим отдельные горизонты содержат соленую воду. В нижних частях артезианских бассейнов,

приуроченных к платформенным депрессиям (Московской, Волго-Камской, Прикаспийской, Восточно-Сибирской), залегают огромные массы местами не затронутых разбавлением концентрированных рассолов типа IIIб.

В заключение остановимся на роли динамики в образовании вертикальных гидрохимических зон. Особый интерес вызывает широко распространенный в артезианских бассейнах тип зональности, формирующийся в процессе вытеснения глубинных застойных рассолов верхними пресными водами. Механизм этого вытеснения и саму зональность исследователи рисуют по-разному.

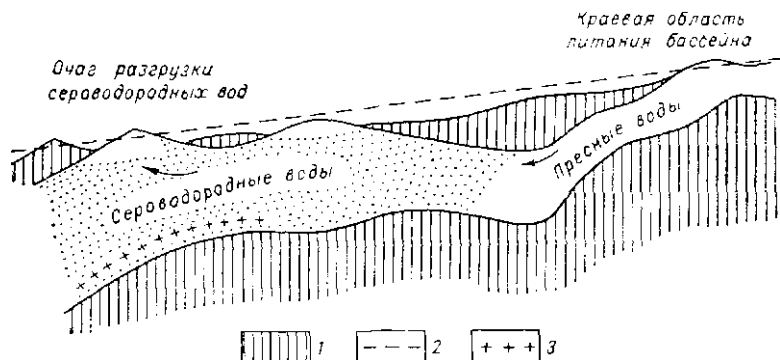


Рис. 5. Схема вытеснения минеральных вод пресными, по А. М. Овчинникову;

1 — водоупорные свиты. 2 — уровень подземных вод, 3 — горизонт с первичными битумами.

На рис. 5 изображена схема замещения мацестинских минеральных вод слабоминерализованными водами, по А. М. Овчинникову (1949). Согласно этой схеме, минеральные воды вытесняются пресными по всей мощности пласта.

С. А. Шагоянц (1959) различает два вида зональности в артезианских бассейнах — вертикальную, установленную Н. К. Игнатовичем, и горизонтальную в пределах каждого водоносного пласта. Инфильтрационные воды, движущиеся от областей питания по водоносному горизонту, вытесняют из него первичные погребенные морские воды высокой минерализации и образуют ряд гидрохимических типов, располагающихся зонально. На рис. 6 показана смена одной зоны другой, происходящая в направлении движения подземных вод (по С. А. Шагоянцу). Механизм вытеснения погребенных хлоридно-натриево-кальциевых рассолов ясно виден из рисунка. Аналогичную картину зональности рисует Б. А. Бедер (1961) для водоносных горизонтов Кашкадарьинского артезианского бассейна.

По-иному изображается зональность подземных вод М. Е. Альтовским (1958), который называет ее вертикальной пластовой зональностью (стр. 11). Как видно из рис. 7, автор представляет ее в упрощенном виде: зона гидрокарбонатных вод сменяется книзу зоной сульфатных вод, а еще ниже — зоной хлоридных

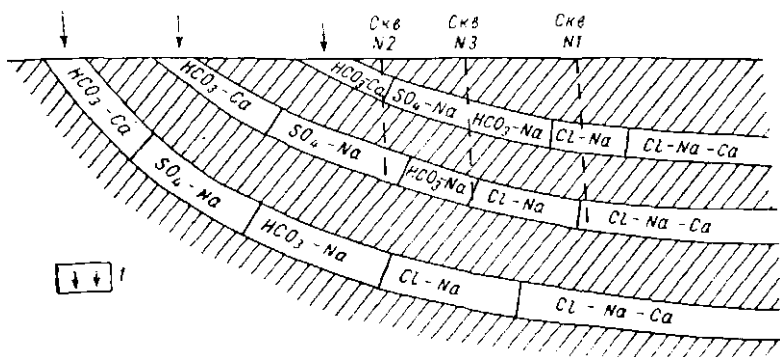


Рис. 6. Схема зональности подземных вод, по С. А. Шагоянцу:  
I — область питания водоносных горизонтов.

вод. Такое чередование прослеживается как по вертикали, так и по падению водоносного пласта. В схеме отражены взгляды Альтовского на генетическую сущность формирования гидрохи-

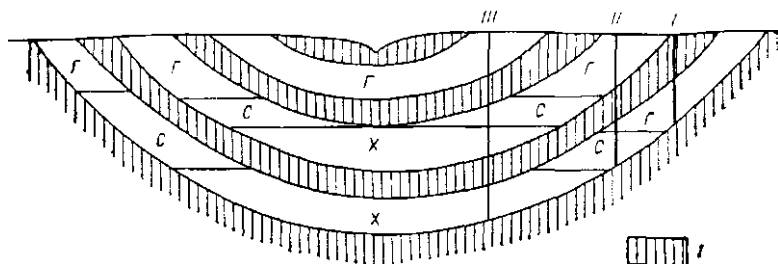


Рис. 7. Схема расположения пластовых гидрохимических зон, по М. Е. Альтовскому:

I — водоупорные породы; I, II, III — номера сечений; Г — зона гидрокарбонатных вод; С — зона сульфатных вод; Х — зона хлоридных вод.

мической зональности. Он считает, что причиной образования вертикальной гидрохимической зональности является подземное испарение (глава VII).

Приведенные выше схемы хотя и носят умозрительный характер, но в известной мере опираются на данные разведочного бурения. При этом одни и те же факты интерпретируются по-разному. Намечаемые Шагоянцем гидрохимические зоны прослеживаются в Терско-Кумском и в некоторых других артезианских

бассейнах. Однако из его схемы трудно получить правильное представление о причине возникновения гидрохимических зон в процессе вытеснения подземных рассолов. Чтобы ближе подойти к решению данной проблемы, воспользуемся методом аналогии.

Рассматриваемый процесс имеет много общих черт с соляным карстом, проявляющимся преимущественно на поверхности соляных тел. Омывающие сверху соляную залежь пресные воды взаимодействуют непосредственно не с самими солями, а с прикрывающей соляное тело пеленой рассолов (Дзенс-Литовский, 1961). Надсолевые воды разбавляют рассолы и, смешиваясь с ними, выносят растворенные соли на поверхность. Интенсивность этого процесса зависит от скорости движения, количества воды и величины удельной поверхности соприкосновения. Рассолы более тяжелые, более вязкие и менее текучие, чем пресная вода. Согласно В. Г. Короткевичу (1961), насыщенный по NaCl рассол (357 г/л при 10°C) тяжелее пресной воды более чем на 20%, а динамическая вязкость (внутреннее трение) увеличивается в два раза. Короткевич полагает, что агрессивная вода послойно перемещается над рассолами, скорость ее движения возрастает по мере удаления вверх от водоупора (соляного тела).

Имея в виду сказанное, процесс вытеснения глубинных рассолов представляется нам в следующем виде. Под влиянием геологических причин пресные или соленые воды достигают поверхности зоны рассолов. В месте контакта образуется зона смешанных вод. Движение вод и рассолов вследствие разного удельного веса совершается послойно. В то время как в нижней части зоны рассолов покоятся массы неподвижных рассолов, в верхней части опресненные слои их придут в движение. Постепенно в зону смешения, которая перемещается книзу, включаются все новые порции рассолов и в конечном итоге нижние слои. Этот процесс совершается исключительно медленно и может охватывать целые геологические периоды.

На рис. 8 дана наша схема образования гидрохимических зон в результате внедрения гидрокарбонатных натриевых вод и смешения их с рассолами типа IIIб. Нередко наблюдаемое в артезианских бассейнах сочетание гидрокарбонатно-хлоридной натриевой или сульфатно-хлоридной натриевой зоны с расположенной ниже зоной хлоридных натриевых и еще ниже хлоридных кальциево-натриевых вод как раз свидетельствует о наличии процессов смешения и вытеснения рассолов. Из-за различной проницаемости пород рассматриваемое явление в реальных условиях чрезвычайно усложняется и не может быть представлено в виде одной универсальной схемы. Рассолению сначала подвергается верхняя часть водоносной толщи, причем опресняющее влияние в первую очередь скажется в более проницаемых слоях,



от которых оно распространится к менее водопроницаемым и в конечном счете к водоупорным глинистым слоям. В последнюю стадию рассоления в случае взаимодействия пресных гидрокарбонатно-кальциевых вод с морскими отложениями, у которых поглощенный комплекс натриевый, формируются воды типа I.

В некоторых артезианских бассейнах процессы рассоления начинаются с самых нижних горизонтов, поэтому минерализация с глубиной не увеличивается, а уменьшается и в соответствии с этим наблюдается обратный порядок чередования гидрохимических зон. В Большом Австралийском бассейне сверху находятся хлоридные воды, под ними залегают сульфатно-хлоридные,

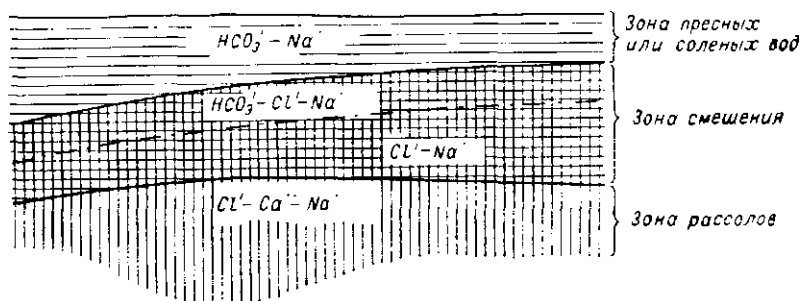


Рис. 8. Образование гидрохимических зон в процессе вытеснения рассолов верхними водами.

ниже — гидрокарбонатно-хлоридные, еще ниже — хлоридно-гидрокарбонатные и в самом низу циркулируют почти чистые содовые воды с минерализацией 0,7 г/л (Chebotarev, 1955).

Однако приведенный гидрохимический разрез можно интерпретировать и по-другому. Он мог сформироваться в результате внедрения соленых вод в артезианские водоносные горизонты с пресной водой при морской трансгрессии, причем морские воды еще не достигли нижних горизонтов бассейна. Второе объяснение кажется более правдоподобным, поскольку минерализация хлоридных вод около 32 г/л (Chebotarev, 1955, табл. 30) и относятся они к типу IIIa. Происхождение же содовых вод можно объяснить минералогическим составом вмещающих их песков (глауконит, полевые шпаты). Более обоснованное решение затронутого вопроса возможно на базе палеогидрогеологического анализа.

Процесс вытеснения рассолов пресными водами и образование при этом зональности можно было бы воспроизвести путем моделирования в лабораторных условиях. В природной же обстановке мы обнаруживаем нечто похожее в линзах пресных и солоноватых вод, плавающих на поверхности рассолов. Как

видно из рис. 9, линзы имеют трехзональное строение: 1) нижняя микрizona — рассолы и соленые воды, 2) средняя микрizona — смешанные воды и 3) верхняя микрizona — современные пресные воды, инфильтрующиеся с поверхности. В круговороте практически принимают участие средняя и верхняя микрizonы, причем разгрузка здесь происходит путем испарения (П. В. Гордеев, 1959). Нижняя зона рассолов в данном случае не является результатом испарения, а представляет собой наслідие предыдущих эпох.

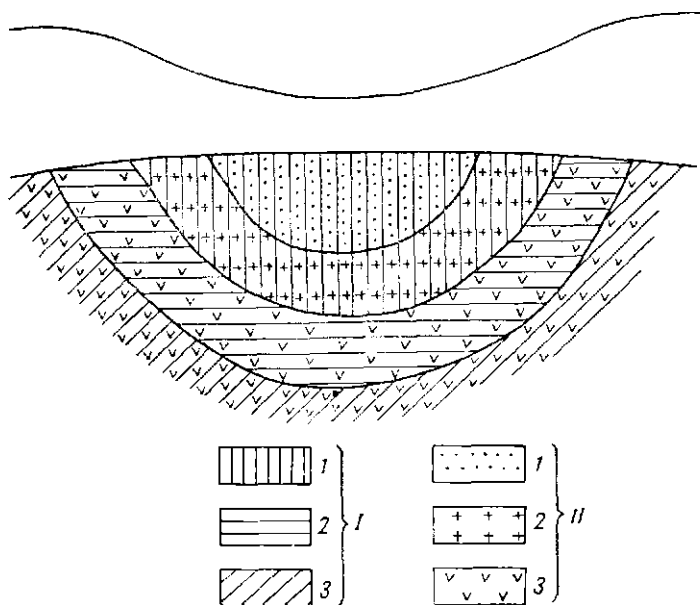


Рис. 9. Гидродинамические и гидрохимические микрizonы линз пресных вод, по П. В. Гордееву:

*I* — гидродинамические микрizonы, *II* — гидрохимические микрizonы.  
*1* — гидрокарбонатные воды с минерализацией до 1 г/л, 2 — гидрокарбонатно-хлоридные и хлоридно-гидрокарбонатные воды с минерализацией от 1 до 3 г/л, 3 — хлоридные воды с минерализацией более 10 г/л и рассолы.

Обратимся еще раз к упомянутой выше статье Г. В. Короткевича (1961). Он поставил перед собой задачу выяснить, каким образом соли сохраняются в течение геологического времени. «в зоне активной циркуляции» надсолевых вод. Решение этого вопроса имеет прямое отношение к дискуссии о возможности сохранения древних рассолов в недрах земли. Дело в том, что твердые соли сохраняются от выщелачивания при условии, если покрывающие и защищающие их от доступа воды рассолы неподвижны. Короткевич указывает на такие случаи, когда на поверхности соляного тела залегают непосредственно водоносные

пески и галечники и разрушения соляной залежи не наблюдается. Глубина залегания последних до 5—10 м, реже до 20—30 м от поверхности.

При горизонтальном залегании уровня надсолевых вод растворение солей практически не происходит, поскольку нет движения воды. Однако в природных условиях верхние воды имеют уклон, обуславливающий циркуляцию воды. По мнению Короткевича, и при наличии уклона вода в верхних горизонтах может оставаться пресной, а у поверхности соли сохраняются насыщенные рассолы. Все зависит от величины гидравлического уклона. При малых градиентах падения уровня насыщенные рассолы остаются в состоянии покоя, защищая соль от растворения, тогда как агрессивные воды послойно перемещаются над рассолами. Короткевич считает, что должен существовать определенный для данных рассолов и фильтрационной среды начальный (критический) градиент напора, до достижения которого практически фильтрация отсутствует.

На основании рассмотрения гидрогеологических условий залегания некоторых соляных месторождений Короткевич за критический уклон для рассолов рекомендует принимать уклон порядка 0,003—0,005, хотя он допускает возможность движения рассолов и при меньших уклонах, но со скоростью иного порядка. Гидравлические уклоны подземных рассолов чаще всего бывают меньше уклона, принятого им за критический. Кроме того, подземные рассолы, залегающие на глубине 1000—2000 м и более, и перекрытые рядом водоупоров, только при определенных условиях подвергаются воздействию агрессивных вод. В этом, очевидно, заключается главная причина их длительного пребывания в недрах.

Необходимо подчеркнуть, что глубинные рассолы, как и все виды материи, не находятся в состоянии абсолютного покоя. Они вместе с вмещающими их породами в зависимости от направления колебательных движений земной коры то поднимаются, то опускаются. Они могут перемещаться и в горизонтальном направлении, внедряясь в другие породы и в то же время не разгружаясь в верхние водоносные горизонты. Главным фактором подобных перемещений являются геостатическое давление и тектонические движения. Такого рода перемещения рассолов не подчиняются законам гидравлики.

По данным Е. А. Баскова (1967), подземные воды нижнего гидродинамического этажа (зоны весьма затрудненного водообмена) Восточной Сибири не участвуют в современном круговороте природных вод. Они залегают под покровом выдержанных водоупорных толщ и не имеют в настоящее время непосредственной связи с дневной поверхностью. В северных районах Восточно-Сибирской платформы роль регионального водоупора выполняют толщи многолетнемерзлых пород, в южных районах

платформы — пласты каменной соли раннекембрийского возраста. Распределение гидростатических давлений в зоне весьма затрудненного водообмена весьма сложное, поскольку ведущее значение здесь принадлежит геостатическому давлению. Пьезометрические уровни глубинных рассолов обычно располагаются ниже местных базисов эрозии, но наблюдаются случаи их самоизлива с незначительным дебитом.

За последние годы в нефтяной гидрогеологии накопилось много новых данных о напорах пластовых вод, которые не увязываются с общепринятыми классическими представлениями о строении гидродинамических бассейнов. Встречается все больше случаев, когда начальные пластовые давления намного отличаются в ту или другую сторону от соответствующих гидростатических давлений.

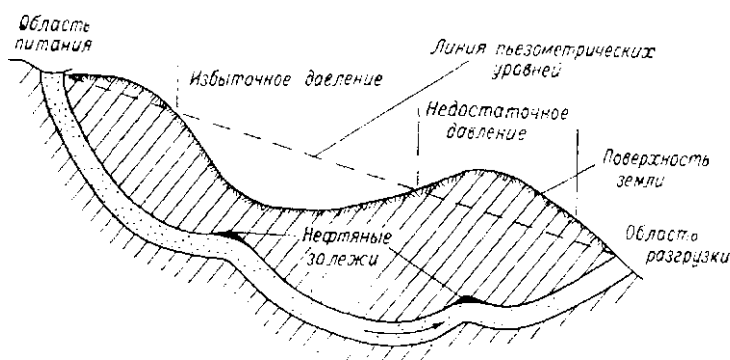


Рис. 10. Схема строения инфильтрационной напорной системы

В инфильтрационных напорных бассейнах причиной «аномально» повышенных давлений является значительное превышение выхода водоносного пласта над устьем скважины. Согласно А. М. Овчинникову (1961), современные области питания в артезианских бассейнах — это области создания напоров, которые могут передаваться через относительно водоупорные свиты. Движение подземных вод в этих системах направлено от краевой возвышенной части бассейна (области питания) к его центру и далее к области разгрузки (рис. 10).

В ряде случаев аномальные пластовые давления не могут быть объяснены с позиций изложенных представлений об артезианских бассейнах. В связи с этим была выдвинута концепция о так называемых напорных седиментационных системах. В подобных системах источником пластовой энергии считается геостатическое (горное) давление, определяющее образование аномально высоких пластовых давлений. Областью питания здесь

служат интенсивно погружающиеся центральные части бассейнов, где выжимается в коллекторы наибольшее количество воды и поэтому развиваются максимальные пластовые давления. Как полагают, движение воды в таких условиях направлено от центра бассейна к его периферии и к выходам водоносных пластов на поверхность (рис. 11).

Динамика седиментационных вод, захваченных при формировании осадочных толщ, имеет свои специфические особенности, изучение которых находится в начальной стадии. Избыточное давление образуется вследствие распространенного в природе выжимания воды из глинистых и других пластичных пород.

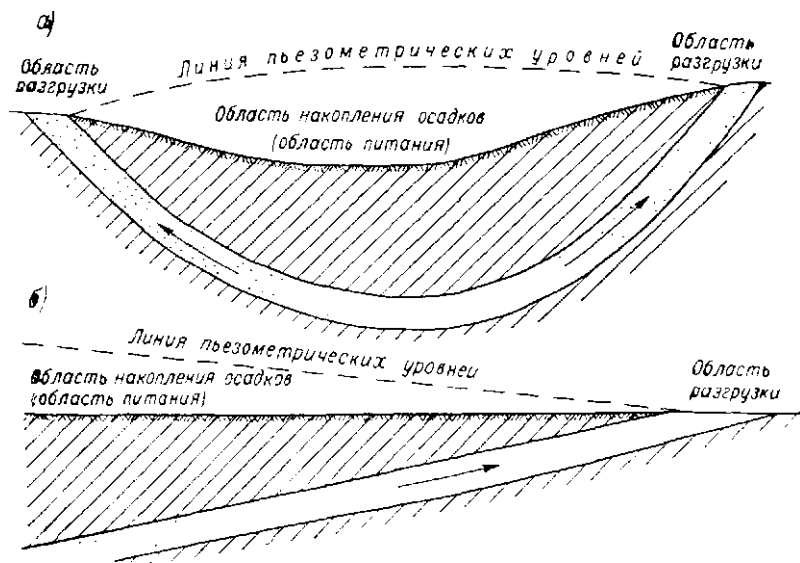


Рис. 11. Вероятная схема седиментационных напорных систем.

Это явление впервые было отмечено О. Мейнцером (Meinzer, 1928) и экспериментально обосновано К. Терцаги (Terzaghi, 1929).

В ряде глубоких водоносных горизонтов нефтегазоносных бассейнов выявлены аномально высокие пластовые давления, часто превышающие гидростатические в два раза и более (до 95—100% геостатического) независимо от возраста пород. Аномально высокие давления встречаются в пластах, где скопления нефти и газа отсутствуют. В. Ф. Линецкий (1961) приводит 16 таких случаев из отечественной и зарубежной практики. Он отмечает, что аномально высокие давления чаще встречаются в тектонически осложненных структурах.

Возможность существования своеобразных гидродинамических систем с областью питания в их центральных частях признается многими советскими (Тхостов, 1960; Вассоевич, 1960) и зарубежными исследователями (Athy, 1930; Cheney, 1940).

По мнению некоторых исследователей, седиментационные напорные системы могут создаваться только в молодых бассейнах. Так, по расчетам Линецкого, «время снижения в запечатанной залежи избыточного давления от его максимального значения до величин, мало отличающихся от нормального гидростатического давления, не превышает нескольких миллионов лет даже при самых неблагоприятных условиях для фильтрации воды» (1961, стр. 240). Такой же точки зрения придерживается Л. Н. Капченко (1964), который полагает, что все причины, вызывающие образование гидродинамических аномалий, могут заметно проявляться лишь в областях молодого альпийского тектогенеза, где распространены мощные толщи рыхлых пластичных, хорошо сжимаемых глинистых или галогенных осадков.

Из изложенных высказываний следует, что, во-первых, в подземных горизонтах могут сохраняться только остатки древних седиментационных вод, поскольку основная масса их выжимается геостатическим давлением, и, во-вторых, наблюдаемые аномальные пластовые давления генетически связаны с молодыми геологическими процессами. Эмпирические данные по региональной гидрогеологии опровергают теоретические положения названных авторов.

Неопровержимым доказательством полной гидрогеологической закрытости некоторых геологических структур является обнаружение на больших глубинах (1000—3000 м) палеозойских и мезозойских предельно насыщенных рассолов с минерализацией 500—650 г/л, заключенных в доломитах и соленосных отложениях. Согласно Е. В. Пиннекеру (1964), пластовое давление рассолоносных горизонтов намного превышает гидростатическое, которого следовало бы ожидать на таких глубинах. В Балыхтинской скважине (Восточная Сибирь) на глубине 1122 м отмечено пластовое давление 152—165 кг/см<sup>2</sup>. Давление рассолоносного пласта, вскрытого скважиной I у г. Бей-Сити (США) на глубине 2380 м достигает 570 кг/см<sup>2</sup>, превышая величину гидростатического давления почти в два раза. В обоих случаях мы имеем дело с рассолами палеозойского возраста.

Вопрос о генезисе предельно насыщенных рассолов является спорным. Мы присоединяемся к мнению И. К. Зайцева (1958), высказавшего идею о происхождении рассолов Восточно-Сибирской платформы в результате выжимания из порового пространства соляной залежи межкристальной рапы. Вследствие длительного опускания этой платформы и накопления осадочных толщ в подобных условиях главным фактором формирования рассолов является все возрастающее геостатическое давление.

С точки зрения понимания процессов формирования подземных вод весьма существенное значение имеет правильная оценка роли глинистых разделов между водоносными горизонтами. В настоящее время нет общепринятого взгляда на этот вопрос. По мнению одних исследователей, глины вследствие своей проницаемости не могут служить надежным водоупором (Мятнев, 1947; Кротова, 1956; А. М. Овчинников, 1961). В связи с этим делаются попытки подсчитать количество воды, которое фильтруется через мощные слои глины (Шагояиц, 1959; Линецкий, 1962). Другие исследователи (Толстой, 1958; Маков, 1940), основываясь на фактических данных, указывают на различный гидродинамический режим и гидрохимию водоносных горизонтов, разделенных глинистыми слоями, что доказывает разобщенность водоносных горизонтов.

Ю. В. Мухин (1962) подчеркивает двойственную роль глинистых разделов между проницаемыми пластами. Он полагает, что в процессе формирования того или иного слоя осадков могут наблюдаться три этапа: уплотнение данного слоя осадка под действием веса отложений над ним, разуплотнение под влиянием уменьшения мощности и веса лежащих над ним осадков (влияние эрозии и денудации), равновесие между действующей нагрузкой от веса вышележащих осадков и сопротивления рассматриваемой породы сжатию. В стадии разуплотнения глинистый раздел может играть роль водоупорного и водопроницаемого раздела. В других же стадиях он является водоупором.

На водопроницаемость глины оказывает влияние температура. На больших глубинах при высоких температурах они становятся в некоторой степени водопроницаемыми, так как при повышении температуры уменьшается вязкость воды, а в связи с этим уменьшаются капиллярные силы в субкапиллярах глинистых пород.

Ю. В. Мухин (1962), основываясь на формуле

$$K_T = K_{10}(0,7 + 0,3T),$$

(где  $K_T$  — коэффициент фильтрации при температуре  $T^\circ$ ;  $K_{10}$  — коэффициент фильтрации при температуре  $10^\circ\text{C}$ ;  $T$  — температура), вычислил, что при повышении температуры от  $10$  до  $40^\circ$  проницаемость пород возрастает в два раза, до  $80^\circ$  — в три раза, до  $140^\circ$  — в пять раз и до  $300^\circ$  — в десять раз. Эта зависимость была проверена экспериментально А. Хазеном лишь для температур, не превышающих температуру кипения при нормальном давлении. Согласно Пуазейлю, теоретическая зависимость изменения проницаемости от температуры имеет форму параболы, и при температуре  $300^\circ\text{C}$  проницаемость в капиллярных порах возрастает в 20 с лишним раз. По расчетам Г. П. Корюкина (1962), с изменением глубины от 200 до 1000 м коэффициент

фильтрации одних и тех же водоносных отложений увеличивается примерно в 1,6 раза, а на глубине 3000 м в 4 раза.

Наряду с увеличением проницаемости в капиллярных порах резко уменьшаются и гидравлические сопротивления, т. е. потери напора. Однако чтобы превратить обыкновенную глину в более или менее водоносную породу, необходимо ее проницаемость повысить по крайней мере в 100 раз. Некоторое же увеличение проницаемости глин на глубине вряд ли может явиться причиной движения воды в гидрогеологически закрытых структурах, к которым как раз приурочены хлоридные кальциевые рассолы. Закрытость структуры при этом не нарушается, поскольку слои глин ее верхних этажей сохраняют свои водоупорные свойства.

Вследствие сложности фильтрационных явлений в глинах водопроницаемость глинистых пород в настоящее время изучена недостаточно. Экспериментальные работы С. А. Роза (1953, 1957) и других исследователей показали, что при фильтрации воды через глины нарушается закономерность, выражающаяся уравнением Дарси. Вода через глину начинает двигаться только после того, как градиент превысит некоторую определенную величину, названную начальным градиентом; с увеличением градиента возрастает коэффициент фильтрации.

Чтобы получить представление о величине начального градиента, укажем, что исследованные М. А. Сунцевым (1963) су-глинки обладали начальным градиентом фильтрации, величина которого для образца толщиной 3 см колебалась приблизительно от 0,05 до 0,04, изменяясь в зависимости от состава воды. Чтобы правильное подойти к решению обсуждаемой проблемы, необходимо принять во внимание те величины напорных градиентов, которые характерны для глубинных подземных вод. Величины их чаще всего выражаются десятитысячными долями единицы (четвертый знак после запятой). Следует учесть и значительную мощность глинистых водоупоров, измеряемую десятками и сотнями метров. Таким образом, хотя физические свойства глин при высоких температурах изменяются, они все же на глубинах порядка 2—3 км могут служить надежными изоляторами водоносных горизонтов.

Весьма любопытный пример седиментационного напорного бассейна в пределах Западно-Кубанского прогиба описан Б. И. Яковлевым (1963). В центре бассейна величина напора во многих скважинах достигает 1000 м водяного столба над уровнем моря, что не соответствует высотному положению выходов пород водоносного горизонта на дневную поверхность, не превышающему во всех случаях +300 м. Указанные аномально высокие напоры характерны для вод майкопской свиты и сармат-чокракских отложений. Майкопская свита представлена переслаивающимися песчаниками и глинами, общая мощность ко-



торых возрастает от борта прогиба к северу в сторону погружения пород от нуля до 600 м. Областью питания майкопской гидродинамической системы Яковлев считает участки наибольшего погружения майкопских песчаных отложений. В условиях устойчивого опускания Западно-Кубанского прогиба и накопления надмайкопских осадков большой мощности постоянное увеличение горного давления внутри майкопской толщи привело к постепенному уплотнению глин, уменьшению их пористости и выжиманию воды в пористые коллекторы, по которым далее пода двигалась в сторону меньшего давления к выходам песчаников на поверхность.

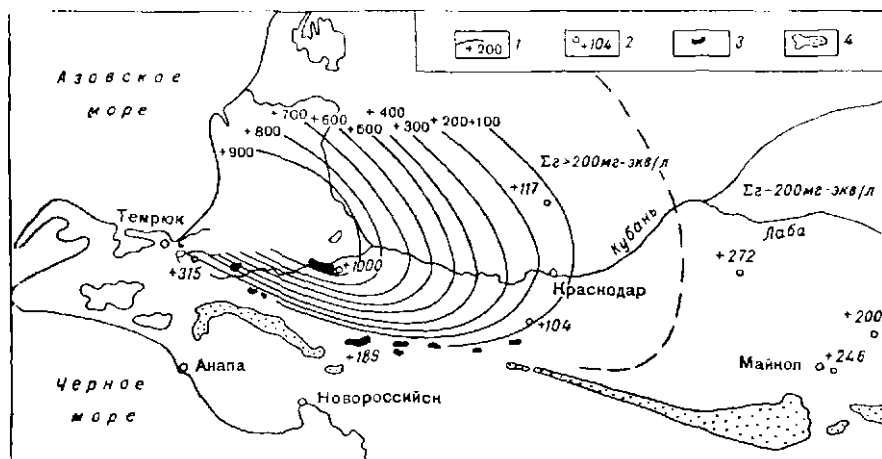


Рис. 12. Карта напоров пластовых вод Западно-Кубанского прогиба, по Б. М. Яковлеву.

1 — гидроизогипсы, 2 — средние напоры, 3 — нефтяные и газовые залежи, 4 — выходы пород на поверхность.

Аналогичная водонапорная система сформировалась в залегающих выше сармат-чокракских отложениях. Составленная Яковлевым карта распределения приведенных напоров (рис. 12) наглядно показывает характер изменения напоров в названной системе на площади прогиба. Приведенные напоры закономерно уменьшаются от наиболее погруженной части прогиба как на восток по оси, так и к его бортам южному и северному. Однако на востоке напоры снова увеличиваются до величины +264 м в районе г. Майкопа.

По заключению Яковлева, движение подземных вод в сармат-чокракских отложениях происходит в двух основных направлениях: с востока из зоны инфильтрации на Адыгейском структурном выступе и с запада из наиболее погруженной западной части Западно-Кубанского прогиба. В зоне двух потоков происходит смещение подземных вод (рис. 13).

Вторая область питания возникла постепенно в ходе геологической истории по мере заполнения Западно-Кубанского прогиба все более молодыми осадками. Хотя Яковлев никаких расчетов не приводит, но утверждает, что скорость движения подземных вод сопоставима со скоростью осадконакопления.

Показательные данные приводит в своих работах А. С. Панченко (1966, 1966а). В районе развития мощной толщи соленосных отложений он выделил обширную зону аномально высоких давлений в юрских отложениях, приуроченную к наиболее про-

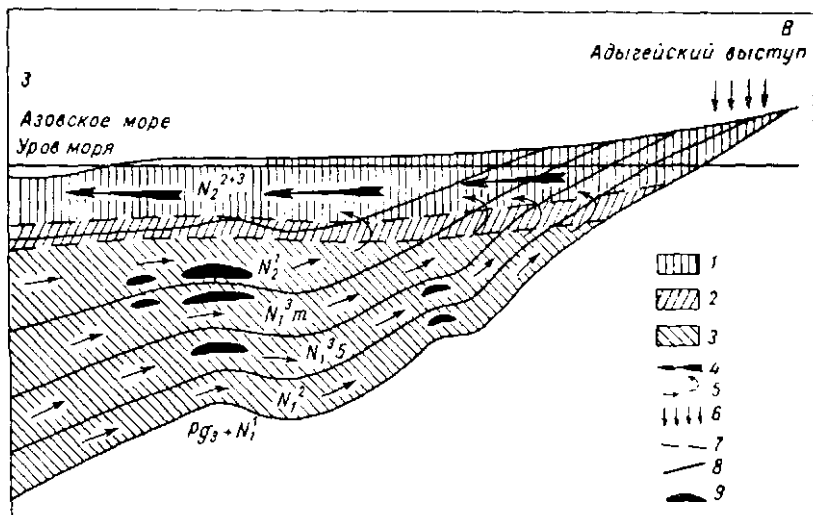


Рис. 13. Принципиальная схема гидрогеологического бассейна Западно-Кубанского прогиба, по Б. М. Яковлеву:

- 1 — гидрогеологические зоны с минерализацией пластовых вод меньше 50 мг-экв/л, 2 — гидрогеологическая зона с минерализацией пластовых вод 50–200 мг-экв/л, 3 — гидрогеологическая зона с минерализацией пластовых вод больше 200 мг-экв/л, 4 — направление потока пресных вод, 5 — направление потока минерализованных вод, 6 — область инфильтрации, 7 — границы гидрогеологических зон, 8 — стратиграфические границы, 9 — залежи нефти и газа.

гнутым частям Амурарьинской и Мургабской впадин. В этой зоне пластовые давления в юрских отложениях, как правило, значительно превышают гидростатические давления. Пластовые давления в соленосной толще превышают гидростатические в 1,5–2,0 раза и более (Керки, Сакар, Зеварды, Байрам-Али, Майская, Шарапли). Новейшие данные по площади Чарджоуской ступени и Северного Афганистана указывают на то, что в подсолевых отложениях пластовые давления часто резко превышают гидростатические (Култак, Сев. Камашин, Ходжа-Гугердак и др.).

## 2. Палеогидрогеологический фактор

Впервые идея о значении палеогидрогеологического анализа при решении гидрогеологических вопросов высказана в 1929 г. автором первого русского учебника по гидрогеологии П. Н. Чирвинским. Несколько лет спустя палеогидрогеологии им была посвящена специальная статья (1933). Чирвинский понимает под этим термином «историческую динамику развития» подземных вод. В указанной статье говорится главным образом о «палеогидрохимии земной коры» как одной из важных ветвей палеогидрогеологии, призванной сыграть особую роль в учении о рудных месторождениях. Сущность названной отрасли знания, по Чирвинскому, заключается в следующем. Химический состав былых вод фиксируется во вторичных гидрогенных минералах, явлениях метасоматоза, в образовании рудных жил. «Типы жильных формаций являются отзвуком изменчивости химического состава металлоносных минеральных вод». Таким образом, по характеру вторичных минералов, по типам жил и так далее мы можем судить о минерализации и составе вод, циркулировавших ранее в толще пород. Существует ряд других признаков, которые кладутся в основу палеогидрогеологического анализа. Об этом будет сказано ниже.

Дальнейшее развитие метод палеогидрогеологического анализа получил в работах многих советских гидрогеологов. Идея взаимосвязи геологической истории с историей формирования подземных вод систематически проводилась К. И. Маковым (1947, 1948). Им разработан метод структурно-гидрогеологического анализа, сущность которого состоит в увязке развития отдельных структур с формированием заключенных в них подземных вод. Под геологической историей подземных вод, находящихся в недрах данной геологической структуры, Маков понимал всю совокупность смен, происходящих в подземных водах за время существования структуры. Упомянутым автором была сделана первая попытка воссоздания палеогидрогеологических условий накопления огромных ресурсов подземных пресных вод и вытеснения ими древних вод морского генезиса, первоначально заполнявших пустоты в толще осадочных пород мезозоя Днепровско-Донецкого артезианского бассейна.

А. Н. Семихатов (1947) ввел понятие о гидрогеологических циклах. Каждый цикл начинается континентальным перерывом и заканчивается трансгрессией моря. Выявление таких циклов позволило бы установить последовательность событий, оказавших то или иное воздействие на подземные воды и направление процессов, обусловивших изменение состава и состояния вод в земной коре.

Первый опыт построения палеогидрогеологических карт принадлежит С. А. Шагоянцу (1949). Его схемы, построенные для Центрального и Восточного Предкавказья, охватывают короткие,

наиболее поздние, хорошо изученные этапы истории земной коры (начиная от палеогена). Границы распространения погребенных морских и инфильтрационных вод нанесены на карты, исходя из очертаний береговой линии существовавших ранее морских бассейнов. Шагоянц полагает, что при перемещении берега моря вследствие трансгрессии или регрессии соответственно передвигался и «фронт» минерализованных вод, т. е. положение последнего определяется местонахождением береговой полосы. Глубина проникновения инфильтрационных вод, по Шагоянцу, ограничивается положением уровня моря, ниже которого в недрах покоятся застойные погребенные морские воды.

А. М. Овчинников (1948) выдвинул положение о том, что химический состав вод отражает геологическую историю района. В одной из своих статей он рассматривает гидротермальные месторождения как древние очаги разгрузки напорных вод и полагает, что поэтому изучение гидротермальных процессов требует применения палеогидрогеологического анализа (1961а).

В статье М. А. Гатальского (1951) пропагандируется идея о необходимости восстановления палеогидрогеологической истории нефтеносных районов, поскольку формирование, сохранение и разрушение нефтеносных залежей тесно связано с режимом подземных вод. В основе палеогидрогеологического анализа должны лежать палеогеография и палеотектоника изучаемого района.

Б. И. Куделин (1959) подчеркивает сложность и большую длительность процесса замещения подземных вод морского генезиса водами атмосферными. Этот процесс нельзя представлять как «однократный» водообмен. Только в результате многократных циклов водообмена вода морского происхождения может быть полностью замещена атмосферной водой, а породы коллектора промыты от солей. Еще более длительным и сложным является процесс выщелачивания солей из пород. Эти выводы Куделина, подкрепленные некоторыми экспериментальными данными других исследователей, имеют принципиальное значение при решении палеогидрогеологических проблем.

Б. И. Куделин изучал палеогидрогеологические условия накопления пресных вод сеноман-альбского горизонта Днепровско-Донецкого артезианского бассейна, первоначально заполненного морской водой нормальной солености. Он считает, что условия для общего (сквозного) движения подземных вод сеноман-альбского водоносного горизонта из области питания в область разгрузки создались не раньше конца миоцена — начала плиоцена. С этого же времени началось вытеснение, разбавление и замещение атмосферными водами морских вод, захороненных в центральных частях артезианского бассейна, и формирование пресных вадозных вод на всей площади распространения сеноман-альбского водоносного горизонта. По его расчетам, к на-

стоящему времени произошло 500—750 циклов водообмена. Вычисления носят ориентировочный характер, поскольку величина подземного стока с конца миоцена до наших дней была принята стабильной.

Б. Ф. Маврицкий (1957, 1958) при выяснении истории развития Западно-Сибирского артезианского бассейна основывался на результатах анализа кривых колебательных движений, построенных им для наиболее характерных районов упомянутого бассейна. Он исходил из того, что изменения состава формирующихся вод вызываются изменениями палеогеографической обстановки, которые в свою очередь связаны с тектоническими движениями. Определяя интенсивность водообмена в характеризующем артезианском бассейне, относящемся к закрытому типу, Маврицкий применил «гелиевый метод», позволяющий устанавливать абсолютный (приближенный) возраст вод. Расчет был произведен по формуле В. П. Савченко, и оказалось, что воды как Западно-Сибирского, так и Иртышского артезианских бассейнов по отношению к вмещающим их слоям являются эпигенетическими. Возраст вод увеличивается от периферии к центру, т. е. в центральной части бассейна на протяжении всей его истории водообмен был наиболее затруднен.

Г. В. Богомолов, Г. Н. Плотникова, Л. И. Флерова (1962) составили палеогидрогеологические карты Московского артезианского бассейна и дали анализ палеогидрогеологических условий формирования заключенных в нем вод (1962а). Согласно названным авторам, на территории Московской синклинали бассейн был нормальным соленым в течение нижнего палеозоя и карбона, пресноводным — в триасе, пониженной солености — в юрскую и меловую эпоху, повышенной солености и лагунного типа — в отдельные эпохи девона и перми. Отклонения от нормального режима морского бассейна обуславливали более интенсивное засоление подземных вод либо их опреснение. К сожалению, в работах этих авторов ничего не сказано о причинах образования гидрохимической зональности в Московском бассейне. При объяснении же высокой минерализации рассолов дается ссылка на проблематический «фильтрационный эффект» по Коржинскому и на процессы диагенеза, хотя известно, что при диагенезе существенного изменения минерализации воды не наблюдается.

Пространное и обстоятельное описание истории подземных вод Сибирской платформы мы встречаем в статье Е. А. Баскова (1961), в основе которой лежат палеогеографические и палеотектонические данные, а также наблюдения над новообразованиями минералов и химизмом подземных вод указанной платформы. Он пишет, что «на протяжении синия, палеозоя, мезозоя и кайнозоя на платформе в целом преобладали нисходящие колебательные движения, предопределившие накопление и

сохранение (по настоящее время) разнообразных вулканических и осадочных образований» (стр. 110). В течение синия и нижнего палеозоя на платформе происходило в основном формирование пластовых скоплений подземных вод в карбонатных, галогенно-карбонатных и терригенно-карбонатных породах в морских и лагуно-морских условиях. Следует особо отметить захоронение в нижнекембрийский период вместе с галогенно-карбонатными осадками огромных количеств маточной рапы в западных и юго-западных районах платформы. В последующее время постоянно существовали благоприятные условия для сохранения этой рапы в недрах.

Уже в конце нижнего кембрия в южной и западной частях Сибирской платформы существовал огромный бассейн (Лено-Енисейский) подземных высококонцентрированных рассолов, генетически связанных с соленосными толщами. Преимущественным распространением в Лено-Енисейском бассейне пользовались пластовые скопления рассолов в терригенных и карбонатных породах, чередующихся с солями, ангидритами и гипсами. В восточном и северном районах платформы к концу нижнего кембрия сформировался бассейн (Лено-Оленекский) пластовых скоплений соленых вод и слабых рассолов в карбонатных и терригенно-карбонатных породах. Следовательно, уже в нижнекембрийскую эпоху наместились основные черты современной гидрохимической зональности подземных вод платформы.

А. А. Карцев (1960) указал на важное значение палеогидрогеологических исследований для выяснения условий образования месторождений полезных ископаемых. В качестве гидрохимических показателей генезиса и истории подземных вод он предлагает использовать некоторые коэффициенты, характеризующие количественные соотношения между различными компонентами состава вод: натрий-хлорный, хлор-бромный и гелий-аргоновый коэффициенты, а также изотопный состав вод. К числу других параметров, способствующих выяснению истории подземных вод, Карцев относит водорастворимые компоненты, современную динамику подземных вод, палеотектонические, палеогеографические, палеогеологические, палеоклиматические и другие данные.

Для целей палеогидрогеологического анализа представляют интерес различные изменения осадочных пород, происшедшие под воздействием подземных вод, которые можно рассматривать как следы бывших водоносных горизонтов. А. И. Перельман (1958) указывает на случаи образования пестроцветных глин из красноватых путем переработки последних подземными водами. Он объясняет это тем, что подземные воды, не содержащие свободного кислорода, восстанавливают соединения железа (переводят  $Fe^{+++}$  в  $Fe^{++}$ ), в результате чего соединения железа переходят в раствор, мигрируя вместе с подземными во-

дами. Красные частицы пород, лишаясь «железистой рубашки», приобретали светло-серую, белую, сизую или зеленоватую окраску. Описанное явление называется оглеением.

Как пишет далее Перельман, во многих ныне безводных толщах пород обнаруживаются следы бывших водоносных горизонтов в виде линейно вытянутых, загипсованных, окремненных, засоленных, ожелезненных и другим путем измененных зон. В некоторых случаях подземные воды обуславливают концентрацию химических элементов в осадочных породах, создавая таким образом месторождения меди, урана, ванадия, серы и других полезных ископаемых.

Восстановление химических особенностей подземных вод прошлых эпох, подчеркивает в другой статье Перельман (1959), имеет большое теоретическое и практическое значение, объясняет древнее рудообразование и может быть использовано для разработки новых поисковых методов. Он считает особенно интересным изучение химического состава гидроокислов марганца, которые обладают высокой адсорбционной способностью и поэтому могли адсорбировать из вод ряд металлов: медь, никель, кобальт, свинец, цинк и др. Определяя содержание этих металлов в пленках гидроокислов марганца, можно получить представление о содержании данных металлов в древних водах. Метод поисков полезных ископаемых на основе изучения минералов древних водоносных горизонтов Перельман предлагает именовать палеогидрохимическим методом. При помощи этого метода, вероятно, можно восстановить древние ореолы рассеяния, а по ним и сами месторождения.

Приведем простой пример применения палеогидрохимического метода, основанного на сопоставлении химического состава современных и древних травертинов Джемрукского района.

Таблица 5

Содержание микрокомпонентов в % в травертинах Джемрукского района

|                       | Si | Al  | Mg  | Mn  | Ag    | Sr  | Na  | As  |
|-----------------------|----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| Травертин современный | 5  | 0,3 | 0,3 | 0,3 | —     | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Травертин древний     | 5  | 1   | 1   | 1   | 0,003 | 1   | 0,3 | 0,3 |

А. Л. Ананиян и П. М. Каплянян (1958), из статьи которых заимствована табл. 5, объясняют неодинаковое содержание микрокомпонентов в травертинах уменьшением химической активности термальных вод, выделяющих травертины. Термы потеряли первоначальную активность благодаря уменьшению

температуры и увеличению pH, что обусловило соответствующее уменьшение выноса разных элементов.

Восстановление геологической истории подземных вод встречает большие трудности, лежащие в природе самого изучаемого объекта. Палеогидрогеология пока еще не имеет надежных и научно обоснованных предпосылок. Спорным является прежде всего вопрос о степени сохранности в недрах земли вод прежних геологических эпох. Согласно гипотезе погребенных вод, которой придерживается значительное число гидрогеологов, полная сохранность древних вод вполне возможна. Однако многие гидрогеологи считают, что подземные воды вообще не могут сохраняться в течение геологических периодов, либо же допускают сохранение древних вод как весьма редкое исключение. Если подходить к решению вопроса с такой точки зрения, то область применения палеогидрогеологического метода сужается.

Глубокий и всесторонний анализ геологической истории крупных артезианских бассейнов все же убедительно показывает, что во многих из них создавались благоприятные условия для сохранения в погребенном состоянии значительных масс рассолов, сформировавшихся в мезозое и даже в палеозое. Как показано Е. А. Басковым (1961), высокоминерализованные рассолы Лено-Енисейского бассейна образовались в конце нижнего кембрия.

Спорным является и вопрос об интерпретации химического состава глубинных рассолов. Подавляющее большинство исследователей принимает за основу высказанное В. И. Вернадским предположение о постоянстве химического состава воды океана в течение всей геологической истории и объясняет резкое различие в составе погребенных рассолов и современной морской воды процессами метаморфизации. Чем рассол древнее, тем, по их мнению, он более метаморфизован и сильнее отличается от исходной морской или поверхностной континентальной воды. В солевом составе воды закономерно возрастает содержание хлоридов кальция. Кембрийские рассолы Восточной Сибири на 80—83% состоят из хлоридов кальция и называются предельно метаморфизованными. В. А. Кротова (1960) вычертила график, показывающий увеличение минерализации подземных рассолов и содержания в них хлоридов кальция от юры к кембрию. В качестве коэффициента метаморфизации используется отношение  $\frac{r \text{ Na}^+}{r \text{ Cl}^-}$ . По средневзвешенным данным (Бабинцев, 1961), в водах Днепровского артезианского бассейна значение этого коэффициента уменьшается от молодых пород к древним. Для триасовых отложений оно составляет 0,86, пермских — 0,83, карбона — 0,76 и девона — 0,56. Кроме того, с глубиной и в направлении от периферийных районов к центральным возрастает преобладание кальция над магнием.



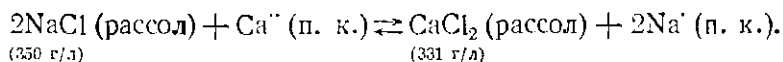
То же самое мы наблюдаем и в других артезианских бассейнах с нормальным гидрохимическим разрезом. А. С. Панченко (1966а) указал на направленное изменение во времени катионного состава рассолов соленосных отложений Восточной Сибири, Туркмении и Белоруссии. Рассолы залегают в линзах проницаемых пород (доломиты, известняки, песчаники), заключенных в мощных непроницаемых толщах каменной соли. Панченко сравнил рассолы разновозрастных соленосных отложений и отметил ряд существенных изменений в составе рассолов. Так, с течением геологического времени в рассолах резко увеличивается содержание магния — от 13% в кембрии до 85% в кайнозое. Содержание кальция соответственно уменьшается от 83% в кембрии до 12% в кайнозое.

Довольно четким показателем, по Панченко, при сравнении состава рассолов является отношение  $\frac{Ca}{Mg}$ . Для рассолов соле-

носных отложений палеозоя отношение  $\frac{Ca}{Mg}$  в среднем составляет 6,1, для рассолов из пород мезозоя (Туркмения, Предкавказье) оно уменьшается до 1,3, а для межкristальной рапы современных соляных озер — всего 0,2. Эти изменения Панченко объясняет с позиции теории метаморфизации, считая, что в солеродных бассейнах осуществляются процессы катионного обмена между приносимым глинистым материалом и раствором, а также происходит доломитизация известняков по реакции Мариньяка.

При обсуждении задач и методов палеогидрогеологии всегда встает нерешенная проблема происхождения глубинных хлоридных рассолов типа IIIб. Уместно здесь коснуться тех трудностей, которые возникают при трактовке генезиса этих рассолов путем метаморфизации.

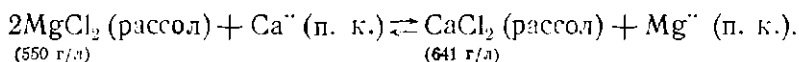
Не так давно у сторонников теории метаморфизации наибольшей популярностью пользовалась следующая реакция катионного обмена:



Цифры в скобках показывают минерализацию исходного хлоридного натриевого рассола и получаемого в результате реакции хлоридного кальциевого рассола. Однако в связи с обнаружением хлоридных кальциевых рассолов с минерализацией, намного превосходящей 350 г/л, подобное объяснение потеряло свое универсальное значение. Максимальная растворимость NaCl в нормальных условиях около 350 г/л, при увеличении температуры она повышается очень незначительно. Поэтому если насыщенный хлоридный натриевый раствор взаимодействует

с породой по указанной схеме, то самый элементарный расчет показывает, что в результате образуется хлоридный кальциевый раствор, минерализация которого будет даже несколько ниже исходного.

Ввиду такой неувязки стали большие надежды возлагать на реакцию другого рода:

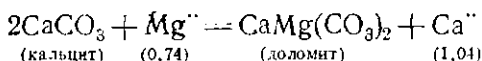


В результате этой реакции образуется раствор с несколько более высокой концентрацией по сравнению с исходным. К тому же растворимость  $\text{MgCl}_2$  значительно выше  $\text{NaCl}$ , хотя и уступает  $\text{CaCl}_2$ .

Данная реакция лучше устраивает и с другой стороны. Концентрируя морскую воду современного состава, мы в конечном счете получаем маточный хлоридный магниевый рассол. Следовательно, можно предположить, что в древних солеродных бассейнах вместе с солями захоронялись рассолы именно такого типа. Затем под давлением рассолы выжимались и поступали в подземные коллекторы. По пути следования рассолы фильтровались через глинистые породы, где происходила их метаморфизация. Тем не менее и тут мы наталкиваемся на противоречие. Как показывают накопленные данные, в поглощенном комплексе глинистых пород, с которыми могли бы взаимодействовать рассолы, доминирующее положение занимают  $\text{Ca}^{++}$  или  $\text{Na}^+$ , но не  $\text{Mg}^{++}$ .

И еще один аргумент. Ввиду высокой энергии вхождения ионов кальция в поглощенный комплекс пород типичные хлоридные кальциевые воды не могут сформироваться в природных условиях за счет катионного обмена (глава VI, раздел 8).

В последние годы реакция доломитизации все чаще привлекается для объяснения появления в глубинных условиях хлоридных рассолов типа IIIб (В. И. Гуревич, Л. Н. Капченко, Е. А. Басков и др). По мнению А. В. Копелиовича (1965), эпигенетической доломитизации известняков способствует повышенное давление, что можно видеть из следующего уравнения:



(в скобках указаны радиусы ионов).

Как явствует из реакции, доломитизация может осуществляться под воздействием не только хлоридных вод, но и вод других классов (в частности сульфатных), содержащих ионы магния. Но в этом случае хлориды кальция не появятся в подземных водах.

Вопрос о распространенности эпигенетических доломитов в осадочных толщах окончательно не решен. По мнению крупных

советских геологов, вторичные доломиты имеют ограниченное распространение. Е. А. Басков (1967) ссылается на исследования Э. Дегенса, доказывающего, что все осадочные доломиты независимо от возраста являются продуктом метасоматоза. В то же время Дегенс не касается интересующих нас деталей механизма образования доломитов. Он пишет: «В настоящее время еще не выяснено полностью, какие условия среды — щелочность, биологическая активность, соленость, температура и т. д. — необходимы для образования доломита. Возможно также, что в докембрийском и палеозойских морях обитали организмы, отлагавшие преимущественно богатый магнием кальцит» (1967, стр. 119).

Вывод о том, что все осадочные доломиты являются метасоматическими, был получен Э. Дегенсом совместно с С. Эпштейном путем исследования изотопов в парных образцах древних морских доломитов и кальцитов от докембрийского до четвертичного возраста. Если считать указанный метод совершенно безупречным, то мы должны были бы принять еще одно утверждение Дегенса о том, что сходство между изотопными характеристиками рассолов и современной морской воды показывает, что высокая концентрация минеральных солей была достигнута не путем испарения. Возможно, она создана в результате процессов уплотнения и фильтрации ионов через заряженные глинистые мембраны (стр. 181).

Если подземные рассолы не есть продукт испарительного концентрирования морских вод, то гипотеза их захоронения, пользующаяся популярностью среди советских гидрогеологов, должна быть отвергнута как несостоятельная. Но как в таком случае объяснить парагенезис рассолов с галогенными отложениями или приуроченность рассолов к таким районам, в которых господствовали в прошлом аридные климатические условия? Непосредственные наблюдения в природе над распространением рассолов в прошлом и настоящем опровергают вывод Дегенса.

О влиянии же глинистых мембран, или, иначе говоря, о так называемом фильтрационном эффекте С. Д. Коржинского, будет сказано в главе VI, разделе 5.

Приведем одно общее возражение против гипотез, пытающихся объяснить происхождение хлоридных рассолов типа IIIb течением реакций, будь то реакция катионного обмена или доломитизация. Взаимодействие между водой и породой может успешно протекать при условии выведения из сферы влияния реакции продуктов взаимодействия, в рассматриваемом случае хлоридов кальция. А это возможно при наличии движения воды, когда породу будут омыwać все новые массы воды. Даже при замедленном движении теоретически может завершиться процесс полной доломитизации известняков, однако при этом хлориды кальция в жидкой фазе не будут накапливаться, коль скоро они

будут постепенно уноситься медленным потоком. При застойном же режиме быстро наступит равновесие из-за появления  $\text{CaCl}_2$  и течение реакции остановится.

Проблема происхождения хлоридных кальциевых или хлоридных натриево-кальциевых вод (тип IIIб) привлекает внимание исследователей разного профиля. В. И. Лебедев в своей статье (1965) доказывает неправомерность использования явлений адсорбционного катионного обмена для объяснения происхождения «существенно» хлоридных кальциевых вод. Доказательство ведется с позиции теории геоэнергетического анализа. Причина появления рассолов названного типа усматривается не в явлениях адсорбции и десорбции, а в явлениях абсорбции и десорбции. Последние процессы энергетически закономерны, они протекают при кристаллизации вещества и литификации осадков вследствие действия закона плотнейшей упаковки. На основании своих расчетов, Лебедев показывает, что явления абсорбции  $\text{Mg}^{++}$  в обмен на  $\text{Ca}^{++}$  энергетически оправданы, в то время как абсорбция  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в обмен на десорбцию  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  не должна иметь места.

Таким образом, образовавшиеся в результате галогенеза хлоридные магниевые маточные рассолы в условиях глубинного диагенеза и литификации метаморфизуются, по Лебедеву, в «существенно» хлоридные кальциевые рассолы. Метаморфизация заключается в абсорбционном обмене ионов  $\text{Ca}^{++}$ , входящих в состав гипергенных силикатов, на ионы  $\text{Mg}^{++}$ , присутствующие в рассолах.

Подобное же толкование генезиса хлоридных кальциевых вод, но в форме предположения, высказано А. В. Копелиовичем (1965). В противовес В. И. Лебедеву, отрицающему возможность абсорбции  $\text{Na}^+$  и десорбции  $\text{Ca}^{++}$ , А. В. Копелиович в условиях глубинного эпигенеза большое значение придает альбитизации плагиоклаза, где как раз  $\text{Na}^+$  внедряется в кристаллическую решетку вместо  $\text{Ca}^{++}$ . В условиях сжатия такой процесс может явиться энергетически выгодным (см. главу IV, раздел 6).

А. А. Алексин и М. М. Чеховских (1965) сделали попытку объяснить генезис хлоридных кальциевых рассолов процессами дифференциации ионного состава поровых растворов при отжимании их из глинистых пород. На основании своих экспериментов по отжиманию растворов из глинистых пород, авторы пришли к заключению, что одной из причин разнообразия химического состава природных вод является дифференцированная в ходе отжимания десорбция растворимых веществ. Количество и соотношение солей в воде, заключенных в порах породы, изменяется по мере ее уплотнения и уменьшения объема пор. (Это положение не вызывает никаких сомнений.) Исследование соотношения катионов кальция и натрия при различных температурах в зависимости от приложенного давления в связанной воде,

отжимаемой из кальциевой глины (имеется в виду поглощенный комплекс), показывает, что соотношение растет в сторону увеличения кальция. Первоначально более интенсивно десорбировался хлористый натрий, а при более высоких давлениях десорбировался преимущественно хлористый кальций. Отсюда Алексин и Чеховских делают далеко идущие выводы: «По мере накопления осадков и их уплотнения и обезвоживания в результате развивающегося геостатического давления в крупных тектонических впадинах происходит постепенное относительное увеличение в составе растворенных солей кальция. Это увеличение идет за счет первоначальной более интенсивной десорбции хлористого натрия. В конечном итоге на больших глубинах в последующих стадиях отжатия возникает зона, богатая кальциевыми солями» (1965, стр. 105). По их мнению, вертикальная гидромическая зональность определяется двумя факторами: температурой и давлением.

В основу подобных концепций обычно кладется решающая роль какого-либо одного фактора, причем значение других факторов при этом либо забывается, либо отрицается совсем, отчего теряется мера объективного подхода к истолкованию природных явлений. Тем не менее появление в литературе крайних взглядов на роль отдельных факторов полезно в том отношении, что в выдвигаемой новой гипотезе иногда подробно и обстоятельно освещается роль защищаемого фактора. Появляющиеся новые гипотезы без достаточно критического отношения к ним нередко берутся гидрогеологами на вооружение как окончательно доказанные, не подлежащие обсуждению. Это приводит к искаженному представлению о процессах формирования подземных вод.

С нашей точки зрения, существенные различия в составе подземных рассолов и современных морских вод объясняются не метаморфизацией, а иным химическим составом вод древних морей, причем погребенные рассолы в той или иной степени отражают этот состав (Посохов, 1960б, 1962а).

Каким же химическим составом обладали воды древних морей и в каком направлении он изменялся? Рассмотрим прежде всего доказательства в пользу постоянства состава океана за время его геологического существования. Одно из доказательств, о котором уже упоминалось, основано на авторитете В. И. Вернадского. Не все в научном наследстве этого выдающегося ученого равноценно. К тому же всякое знание находится в постоянном развитии и не может рассматриваться как законченное. Вполне естественно, что некоторые представления Вернадского вызывают споры (гипотеза подземного испарения), и некоторые опровергаются фактическими данными, полученными в самое последнее время. Например, Вернадский писал (1933 -1936), что «состав метеорной воды — такая же планетная основная константа в геохимии, как и состав океанической

воды». Здесь подразумевается облачная вода, которая по старым данным, содержит преимущественно морские соли. Новые сведения о химическом составе аэрозолей на разных высотах (Свистов, 1967) и о составе облачной воды (Pefrenchue a. Drozdowa, 1966) свидетельствуют о том, что состав аэрозолей и облачных вод довольно разнообразен и к тому же меняется во времени. Он определяется главным образом воздушными течениями и местными условиями.

Второе доказательство основано на кажущемся сходстве вещественного состава морских галогенных наиболее древних нижнекембрийских формаций с самыми молодыми формациями неогенового возраста и в ряде промежуточных между ними по возрасту галогенными формациями. Согласно А. А. Иванову (1960), однообразие комплекса слагающих формаций минералов (гипсы, ангидриты, каменная соль) прослеживается не только на территории СССР, но и на всем земном шаре. Отсюда автор приходит к заключению, что «соляной состав морской воды на протяжении геологических периодов и эпох если и менялся, то в очень ограниченных пределах» (стр. 398). По мнению автора, имела место метаморфизация морской воды и тех конечных соляных растворов, из которых кристаллизовались соли.

Указанное А. А. Ивановым сходство разновременных морских галогенных формаций нельзя принимать за неопровержимое доказательство постоянства или малой изменчивости состава морской воды во времени. Дело в том, что гипс и галит могут выпадать из растворов, довольно сильно отличающихся друг от друга, в чем можно убедиться путем построения соответствующих физико-химических диаграмм, из которых вырисовываются поля кристаллизации этих солей. Различия будут наблюдаться в размерах полей и, следовательно, в количестве кристаллизующихся солей. Участие гипса и галита в галогенных формациях в разные геологические периоды, было неодинаково, а это уже говорит об изменчивости состава рассолов.

Если же обратиться к минеральному составу галогенных формаций соляных бассейнов континентального происхождения или связанных с внутренними морскими водоемами, то обнаружится весьма существенная разница. В древних формациях мирабилит, тенардит, глауберит встречаются редко и преимущественно в виде небольших образований. В галогенных же формациях неогена на территории СССР перечисленные минералы занимают одно из основных мест. Это обстоятельство следует поставить в связь с тем, что в древних континентальных водоемах ионы  $SO_4^{--}$  целиком уравнивались ионами  $Ca^{++}$ . По-видимому, сульфатность вод суши была ниже, причем воды типа II, при испарении которых отлагается мирабилит и тенардит, имели ограниченное распространение. В палеозое и даже в мезозое

моря, подобные Каспийскому, не могли существовать, ибо мы не обнаруживаем их следов в форме мощных залежей мирабилита, тенардита и астраханита. По М. Г. Валяшко, в «настоящий период существования Земли наиболее распространенным является сульфатный тип вод» (1955, стр. 316).

Обратим внимание на одно существенное обстоятельство, имеющее, с нашей точки зрения, прямое отношение к обсуждаемой проблеме. До сих пор вопрос о генезисе ангидрита в соленосных отложениях нельзя считать окончательно решенным, несмотря на кажущуюся ясность и простоту. Экспериментально давно установлено, что при выпаривании морской воды при температуре 17—25° выпадает гипс, а не ангидрит. В современных соляных озерах садка ангидрита отсутствует, в частности в Кара-Богаз-Голе сульфат кальция садится в виде гипса и лишь в единичных случаях обнаруживаются отдельные кристаллы ангидрита. Между тем в древних галогенных отложениях сульфат кальция представлен только ангидритом. Н. М. Страхов, посвятивший данному вопросу в своей фундаментальной монографии немало страниц, в конечном счете приходит к выводу, что «ангидриты, ныне единственно представленные в галогенных формациях, не затронутых выветриванием, представляют собой вторичные образования, продукт дегидратации гипса, вероятно, уже на стадии катагенеза» (1962, том III, стр. 435—442).

Такая точка зрения на генезис ангидрита в древних галогенных отложениях, по-видимому, является господствующей у геологов и галургов, хотя все петрографические данные говорят в пользу первичного происхождения данного минерала. Последнее обстоятельство все же заставляет критически относиться к высказанной концепции на генезис ангидрита. Эти сомнения обстоятельно изложены в статье Л. М. Бириной (1967), которая указывает на существенные различия в составе и строении древних и современных соляных отложений, а также на то, что в древних отложениях исключительно развит ангидрит, а не гипс. В то же время почти на всех палеогеографических картах Страхова древние сульфаты именуются гипсами, в результате чего уничтожается основное различие между древними и современными соляными отложениями, а это не может не повлечь ошибок в генетических построениях. Как правильно подчеркивает Бирнина, необходимо «было бы вскрыть причины и дать объяснение такому грандиозному по масштабу формированию в осадочных породах безводного сульфата, не образующегося в настоящее время нигде, кроме районов вулканизма» (стр. 161).

Противоречие в трактовке генезиса ангидрита еще более усугубилось после экспериментальных исследований В. И. Манихиным (1965, 1967) равновесной системы гипс — ангидрит при высоких давлениях, о чем более подробно сказано в главе VII,

раздел 2. Опытами этого исследователя доказано, что при давлении даже 10 000 кг/см<sup>2</sup> гипс не теряет кристаллизационной воды. Поэтому существующее мнение о том, что на определенной глубине под влиянием веса вышележащих толщ происходит дегидратация гипса и образование ангидрита, нуждается в пересмотре. Возможно, при обезвоживании решающее значение принадлежит температуре, которая, однако, должна быть очень высокой. Дело в том, что определяющим в реакции дегидратации гипса в ангидрит будет обязательный пересход через образование полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Такой механизм реакции не позволяет терять гипсу кристаллизационную воду до тех пор, пока не наступит равновесие с полугидратом, которое наступает при температуре 97°. В связи с этим трудно допустить, что огромные массы галогенных пород когда-то подвергались воздействию подобных высоких температур.

Итак, мы приходим к заключению, что, с одной стороны, при испарительном концентрировании морской воды ангидрит, как правило, не выпадает, а с другой стороны, предположение об образовании этого весьма распространенного минерала в результате обезвоживания гипса под воздействием давления и температуры является мало вероятным. Пишущий эти строки, будучи сторонником эволюции химического состава океанических вод, полагает, что эволюция соответствующим образом отражалась и на составе химических осадков. В подавляющем большинстве природные рассолы ассоциируются с соляными отложениями, поэтому их нельзя рассматривать в отрыве от галогенеза. Есть основание думать, что в палеозойских морях вследствие иного состава их вод процессы галогенеза отличались от современных. Они характеризовались гигантскими масштабами соленакопления, но наряду с количественными были, несомненно, и качественные различия. В карбонатную стадию выпадали не известняки, а доломиты, в сульфатную стадию — не гипсы, а ангидриты; галитовая стадия седиментации наступала при более высокой минерализации рассолов по сравнению с современным морским соленакоплением.

Мы считаем, что подземные рассолы типа IIIб хотя и не тождественны рассолам древних морей, но отражают особенности их состава, т. е. химический тип подземных рассолов в общих чертах является унаследованным. Отмеченные выше

закономерности изменения коэффициента  $\frac{r_{\text{Na}}}{r_{\text{Cl}}}$  в глубинных

рассолах с изменением их возраста, по всей вероятности, фиксируют не степень метаморфизации рассолов, так как последняя в большей степени зависит от химической активности окружающей среды, чем от фактора времени. Увеличение значения этого коэффициента начиная от кембрия к более молодым породам



свидетельствует, скорее, об эволюции химического состава морей.

Основываясь на таком допущении, следует прийти к заключению, что в химическом составе древних морей процентное содержание ионов  $\text{Cl}^-$  было не ниже, а, скорее, выше, чем в современном море; среди катионов наряду с  $\text{Na}^+$  преобладающее значение имел  $\text{Ca}^{++}$ . Ионный состав древних морей характеризовался соотношением  $r\text{Cl}^- > r\text{Na}^+ + r\text{Mg}^{++}$ . Произведя гипотетический пересчет, получаем следующий солевой состав древнего моря:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и гидрокарбонатные соли. Вместо  $\text{MgSO}_4$ , характерного для современных морских вод, на сцену выступает  $\text{CaCl}_2$ . При испарительном концентрировании подобных вод галитовая стадия седиментации, очевидно, должна наступить при более высокой общей минерализации соляного раствора, так как содержание  $\text{NaCl}$  было значительно ниже, чем в современной морской воде, а стало быть, и насыщение раствора этой солью достигалось при минерализации солей не 320—340 г/л (как теперь), а при более высокой.

Если допустить, что в палеозойских морях в сульфатную стадию седиментации отлагался гипс, а не ангидрит, то в дальнейшем под воздействием высококонцентрированных рассолов (400—450 г/л) еще до начала садки галита гипс, по-видимому, обезвоживался и превращался в ангидрит. Возможно и другое предположение. Ввиду более низкой сульфатности древних морей садка  $\text{CaSO}_4$  могла происходить из концентрированных морских растворов в форме полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) или ангидрита. Присутствие  $\text{CaCl}_2$  снижало растворимость  $\text{CaSO}_4$  и ускоряло садку этой соли.

Кроме галита и гипса, в морских засоляющихся бассейнах отлагаются другие соли. В самую начальную стадию седиментации из морских растворов выпадают значительные количества карбонатных соединений. И здесь мы также обнаруживаем существенное различие в карбонатных отложениях древнего и более молодого возраста. По данным Н. М. Страхова (1958), в палеозойских морских бассейнах выпадали доломиты, а в морях и заливах мезозойской аридной зоны — известняки. Такая смена в составе карбонатных осадков не могла не сказаться на эволюции химического состава морских вод, из которых выпадали эти осадки. В процессе садки доломита из раствора захватывался  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Ca}^{++}$ , а при садке кальцита в твердую фазу переходит один  $\text{Ca}^{++}$ , а  $\text{Mg}^{++}$  остается в растворе.

Как показано рядом исследователей (Страхов, 1958; Виноградов, Ронов, Ратынский, 1952 и др.), количество магния, переходящего из морской воды в твердую фазу, с течением времени постоянно уменьшалось и в период кайнозоя упало почти до нуля. В отношении кальция процесс развивался в противоположном направлении. В палеозойских морях кальций и магний

переходят в твердую фазу в соотношении от 2 : 1 до 5 : 1, в карбонатных осадках мезозойских морей это соотношение возрастает до 90 : 1.

Биохимические процессы в морях также направлены на постепенный перевод кальция из жидкой фазы в твердую. В докембрийских морях организмов, строящих раковины и скелеты в море, было мало или не было совсем. В кембрийский период началось выпадение органического кальция, особенно в мелководных морях. Затем количество известняка биологического происхождения все увеличивалось и достигло максимума в меловой период, когда деятельность мелких организмов — фораминифер, потребляющих кальций, достигла максимума.

По предположению Н. Н. Горского (1960), с течением геологического времени запасы кальция в морской воде настолько истощаются, что многим морским организмам придется либо обходиться без него, либо погибнуть и уступить место новым формам, для которых кальций не был нужен (стр. 163).

Таким образом, хемогенные и биохимические процессы в морских бассейнах в ходе времени были направлены к изменению соотношения  $\text{Ca}^{++} : \text{Mg}^{++}$  в морской воде в пользу  $\text{Mg}^{++}$ . Современный химический состав гидросферы, в частности морских вод, есть результат длительных преобразований, происходящих во взаимодействии с изменениями литосферы и атмосферы. С. Н. Бубнов (1960) к неорганическим факторам эволюции относит «принос при вулканических процессах солей, играющих роль катализаторов, изменение состава атмосферы и морской воды как реакционной среды биохимических процессов» (стр. 221).

Отметим некоторые интересные нас моменты в истории развития земной коры. Данные по изучению геохимии докембрия (Тугаринов, Войткевич, 1966) говорят о том, что в нижнем докембрии преобладали ультраосновные и основные породы, сохранявшие доминирующее значение и в среднем докембрии. В верхнем докембрии отмечается переход основных изверженных пород к кислым, и в дальнейшем породы гранитной магмы имели преобладающее значение.

По существующим представлениям, наиболее полно изложенным в упомянутых работах Страхова, Виноградова и др., возникновение атмосферы и гидросферы Земли определялось дегазацией вещества мантии и последующей конденсацией паров на ее поверхности. Этот процесс протекал наиболее активно в первые периоды жизни Земли; длительность его, согласно оценке Страхова, не превышала 500 млн. лет. Первоначально кислотный состав вод океана, насыщенных  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  и другими кислыми возгонами, был постепенно нейтрализован взаимодействующими с морской водой горными породами. Что касается атмосферы, то она имела на первых порах восстановительный характер и

содержала  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ . При таком составе атмосферы ввиду отсутствия кислорода не могли окисляться сульфиды и не существовало сернокислотного выветривания. Об этом свидетельствует присутствие в составе дэстрита базальных толщ среднего докембрия окатанной гальки сульфидов, уранинитов — минералов весьма нестойких в окислительной среде (Тугаринов, Войткевич, 1966).

Своеобразие первичной атмосферы, как полагают, сохранялось по крайней мере 1000—1500 млн. лет спустя после образования Земли, что отражалось на ионном составе океанических вод, в которых не было сульфатов. Появление свободного кислорода в атмосфере, вероятно, датируется средним докембрием. В результате устойчивого появления свободного кислорода в атмосфере резко возросла концентрация свободной углекислоты, вызвавшая массовое образование карбонатных толщ в конце среднего докембрия.

Каков же вероятный химический состав первобытного океана? Среди анионов, по-видимому, резко доминировали хлориды. Катионный состав сформировался в результате выветривания господствовавших тогда основных и ультраосновных пород, обогащавших океан катионами  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  пропорционально их содержанию в этих породах. Принимая во внимание характер первобытной атмосферы, можно предположить, что тогда существовал один тип выветривания — солянокислотный, вследствие чего миграционная способность  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  была одинаковой. В океан выносилась также кремниеслота, содержание которой, по-видимому, было значительно выше, чем в современном океане. Следовательно, солевой состав первобытного океана был представлен в основном  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ . Поскольку реакция воды была кислая, то железо и другие металлы могли находиться в растворе в значительных концентрациях.

А. А. Сауков (1961), рассмотрев факторы миграции химических элементов, пришел к заключению, что важнейшие из них — энергетика Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат — в ходе геологического времени существенно менялись. Перечисленные факторы определяли соответствующие изменения гидросферы, в частности морей. По этой же причине гидрохимия вод коры выветривания и питаемых ими водосемов в отдаленном геологическом прошлом была иной. Восстановление первоначального состава природных вод и последовательности их изменения составляет самую трудную задачу, относящуюся к области палеогидрохимии.

В статье А. Б. Ронова (1964) говорится о тенденции эволюции состава вод океана. На основании анализа естественно-исторических факторов эволюции Ронов и другие исследователи, на которых он ссылается, пришли к выводу о резко различном

катионном составе вод азойского и современного океанов (табл. 6).

Таблица 6

Содержание катионов в ‰ в водах азойского и современного океанов

| Характеристика                                                                                  | Mg <sup>++</sup> | Ca <sup>++</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Сумма |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------|
| Вероятное соотношение катионов в воде азойского океана пересчет данных Э. Конвея                | 13               | 23               | 47              | 17             | 100   |
| данные А. Б. Ронова . . . . .                                                                   | 24               | 29               | 30              | 17             | 100   |
| Соотношение катионов в воде современного океана (пересчет данных Э. Гольдберга, 1963) . . . . . | 10,7             | 3,2              | 83,1            | 3,0            | 100   |

Таким образом, древний океан по своему катионному составу был кальциево-натриевый или магниевый-кальциево-натриевый.

К нижнему протерозою запасы кальция и магния в океанической воде достигли весьма большой величины. Ориентировочные подсчеты Ронова показывают, что относительное содержание в них кальция было приблизительно в 8—9 раз, а магния в 2,5 раза выше, чем в современном океане. К аналогичному выводу о преобладании кальция и магния в первичном океане пришел недавно П. Д. Крынин (цитирую по А. Б. Ронову). Значительно более высоким был также процент калия. Количество же натрия в водах раннепротерозойских морей и океанов, хотя и несколько увеличивалось по сравнению с архейским, но все еще оставалось низким — приблизительно вдвое меньшим, чем в современной морской воде.

Как полагает Ронов, в раннем протерозое наметилась тенденция к инверсии катионного состава вод океана, которая в конце концов в результате постепенного обогащения вод натрием и освобождения от избытка кальция, магния и калия привела к современным их соотношениям. Этот процесс носил динамический характер и для кальция и магния растянулся на 2 млрд. лет. Относительное содержание натрия в водах океана достигло максимума, по предположению Ронова, лишь в конце палеозоя или в мезозое после того, как основная масса катионов кальция и магния была израсходована на образование доломитов, известняков и сульфатов кальция. Этот направленный во времени процесс осложнялся периодическими колебаниями, связанными с эпохами интенсивного галогенеза.

По-видимому, палеозойские моря еще сохраняли свой первоначальный гидрохимический тип (IIIб), хотя он был менее ярко выражен, чем в первобытном океане. Однако в засоляющихся

морских лагунах в результате выпадения из них химических осадков формировались рассолы с высоким содержанием хлоридов кальция.

Вопрос об истории формирования солевого состава океана — один из наиболее неясных вопросов истории Земли. В настоящее время полны противоречий представления о происхождении самой Земли. Большинство ученых придерживается убеждения в огромной древности океана как такового и такой же древности его солевого состава. Так, по мнению Л. А. Зенкевича (1966), основные физико-географические и химические особенности Мирового океана сформировались за миллиарды лет до кембрия. В соответствии с концепцией о химической эволюции океана, изложенной Виноградовым, следует допустить, что первоначальный состав океанической воды определился при формировании, а не за счет речного стока. Однако из этого не следует, что химический состав океана оставался неизменным во все последующие этапы его развития.

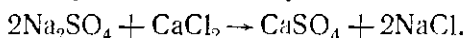
Мировой океан в силу своей колоссальной водной массы обладает огромной инерцией. Он весьма слабо реагирует на воздействие окружающей среды и очень медленно эволюционирует. Поэтому химический состав океана за всю его историю как бы отражал условия предыдущих геологических периодов. И в настоящее время ионно-солевой состав вод океана не вошел в равновесие с окружающей его обстановкой. Современная морская вода коренным образом отличается от речной. Чтобы выявить это различие следует учесть разницу в минерализации. Необходимо сравнивать речную воду с морской при одной и той же минерализации, т. е. 35 г/л. Концентрируя речную воду путем выпаривания до 35 г/л, мы получим водный раствор, существенно отличающийся от морской воды своей высокой сульфатностью.

На физико-химической диаграмме (см. рис. 4) нанесены точки состава морской воды, воды Аральского моря и среднего химического состава речной воды всей территории СССР (по О. А. Алекину). Местоположение точек совершенно различно: морская вода попадает в поле кристаллизации галита, а речная и озерная — в поле астраханита. О том, в каком направлении изменяется состав морской воды под воздействием речного стока, можно судить по Каспийскому морю. Вода Каспия представляет собой результат метаморфизации морской воды под влиянием вод р. Волги.

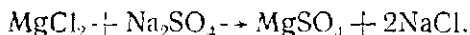
Кажется логичным предположение, что под воздействием речного стока и других факторов состав океанических вод направленно изменялся. Но скорость этого изменения — величина бесконечно малая. Только проинтегрировав подобные бесконечно малые изменения за миллионы лет, можно обнаружить некоторые сдвиги в соотношениях главнейших компонентов. Как вода

океана, так и растворенные в ней соли, по-видимому, имеют смешанный вадозно-ювенильный генезис. Ювенильные химические компоненты представлены главным образом хлоридами, вадозные — преимущественно сульфатами.

По мере привноса континентальными водами сульфатов химический тип вод океана неуклонно преобразовывался. Можно допустить, что взаимодействие древних океанических вод с континентальными совершалось по следующей схеме:



Это приводило к постепенному исчезновению хлоридов кальция и обогащению океана хлоридами натрия и сульфатами кальция. На определенном этапе химической эволюции океана хлориды кальция полностью исчезли и характерный для вод древнего океана тип IIIб ( $r\text{Cl}' > r\text{Na}' + r\text{Mg}''$ ) сменился типом IIIа ( $r\text{Cl}' < r\text{Na}' + r\text{Mg}''$ ), свойственным современному океану. В дальнейшем взаимодействие океанической и континентальных вод совершалось, по-видимому, по схеме



В результате появились сульфаты магния и окончательно сформировался современный химический состав океана ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и гидрокарбонаты).

В связи с обсуждаемой проблемой приведем интересные высказывания американского гидрогеолога А. Лейна (Lane, 1945) о том, что в прошлом океанические воды содержали хлористого натрия меньше, чем теперь, и что существует постоянная тенденция к повышению отношения  $\text{Na}':\text{Cl}'$  в океане в течение геологического времени. По расчетам Лейна, в нижепалеозойских водах отношение  $\text{Na}':\text{Cl}'$  близко к 0,30, для вод верхнего палеозоя наиболее характерным является 0,45, для послепалеозойских вод это отношение близко 0,50 и для современного океана равно 0,55.

Приведенные величины отношения  $\text{Na}':\text{Cl}'$  в водах океана предыдущих геологических периодов выведены Лейном на основании результатов анализа подземных древних вод, которые он считает морскими, погребенными. Л. С. Балашов (1949), посвятивший выводам Лейна критическую статью, справедливо отмечает, что погребенные воды могут на самом деле характеризовать палеогидрохимию морских бассейнов, а не вод открытого океана.

По мнению Лейна, первичный океан был относительно пресным и химическая эволюция его была направлена в сторону увеличения общей солености. Это положение вызывает серьезные сомнения. Хотя в океан ежегодно выносится огромный минеральный багаж, говорить о прогрессивном засолении его вод пока нет достаточных оснований. По-видимому, соленость перво-

бытного океана была не ниже современной. В ходе геологического развития океан неоднократно разгружался от солей в отчленяющиеся от него внутриматериковые обширные моря. Размеры подобной разгрузки были колоссальными, в чем можно убедиться по неисчерпаемым запасам ископаемых солей в земной коре. Кроме того, при трансгрессиях, регрессиях и колебаниях уровня океана значительная масса морских солей оставалась в горных породах. В настоящее время имеет место солеобмен между океаном и сушей через атмосферу.

К постоянно действующим факторам, направленно преобразующим ионный состав океана, относятся магматизм (вулканическая деятельность), осадконакопление, биохимические процессы, выветривание и материковый сток. В самом начале геологической истории ведущая роль, очевидно, принадлежала ювенильному фактору, т. е. магматическим явлениям. С течением времени роль этого фактора уменьшается. Перечисленные факторы, но с иной активностью воздействовали на химический состав солевой массы древних морских бассейнов, постоянно или периодически питаемых водами открытого океана. Древние моря были во много раз больше современных; об этом можно заключить по огромной мощности и площади распространения морских осадков палеозойского и мезозойского возраста.

В древних морях, находящихся в аридных климатических условиях, шла садка разнообразных солей (доломита, гипса, галита) в грандиозных масштабах, не имеющих аналогии в современности. В процессе кристаллизации солей осуществлялась резкая дифференциация ионного состава. Как правило, состав маточных рассолов сильно отличается от состава выпавших из них солей. Воды древних морей, так же как и древнего океана, отличались от современной морской воды. Если маточные рассолы современного моря являются хлоридными магниевыми, то маточные рассолы древних морей должны были быть хлоридными кальциевыми. Согласно теории погребенных, или захороненных, вод, которой придерживается автор этих строк, вскрываемые на различных глубинах подземные рассолы хлоридные натриево-кальциевые или кальциево-натриевые (тип IIIб), а в некоторых случаях хлоридные кальциевые генетически связаны с палеозойскими и мезозойскими морями.

Захороняться могли рассолы, не достигшие стадии насыщения, поэтому подземные рассолы имеют различную минерализацию. Здесь следует подчеркнуть, что химический состав морей, в той или иной степени изолированных от океана, характеризовался своими индивидуальными особенностями. Кроме океана, в формировании гидрохимии морей участвовали факторы физико-географические, гидрологические, геологические и гидрогеологические. Все это необходимо помнить при интерпретации химического состава подземных рассолов.

Интересно отметить, что низкие значения коэффициента  $\frac{r_{Na}}{r_{Cl}}$  иногда обнаруживаются в минерализованных водах и рассолах юрских и даже неогеновых отложений. Подобные отклонения от общей закономерности имеют свои причины. Их можно объяснить либо внедрением древних вод в более молодые отложения, либо специфическими условиями формирования. При наличии в области питания изолированного морского бассейна основных и ультраосновных пород, проявлении вулканизма, выходов гидротерм, аридного климата создается благоприятная обстановка для формирования хлоридных кальцево-натриевых рассолов. Например, рассолы Мертвого моря в Палестине, образовавшегося всего несколько тысяч лет назад, относятся к слабовыраженному типу IIIб, что связано с питанием моря глубинными хлоридными кальцево-натриевыми рассолами, поднимающимися по системе тектонических разломов. Этим же обстоятельством объясняется высокая концентрация калия и брома в рассолах Мертвого моря.

Правда, маточные рассолы, получаемые путем сгущения современной океанической воды, также обогащены калием, бромом, бором. Однако в подземных рассолах содержание этих компонентов иногда бывает настолько значительным, что связывать это явление с процессами концентрирования обычной морской воды никак нельзя. По-видимому, воды некоторых древних морей первоначально отличались высокими концентрациями ряда микрокомпонентов. И причину здесь следует искать в гидротермальной или вулканической деятельности минувших геологических эпох или даже в составе пород горных хребтов, окаймляющих древние морские бассейны. М. П. Фивег (1967) в качестве возможных источников обогащения калием поверхностных водоемов называет разгрузку глубинных вод, поступление гидротерм, наличие в бассейне питания богатых калием пород и благоприятной климатической обстановки для химического выветривания. Подобно тому как палеонтолог по ископаемым остаткам организмов изучает историю развития растительного и животного мира, так и гидрогеолог, всесторонне анализируя химический состав погребенных вод и учитывая физико-географические условия прошлого, литологию водоносных пород, изменения характера морской седиментации и пр., может воспроизвести химическую эволюцию гидросферы.

Палеогидрогеология, по нашему определению, является широкой наукой, занимающейся восстановлением гидрогеологических условий минувших эпох. Это, стало быть, гидрогеология древних эпох истории земной коры. Судьба подземных вод тесно переплетается с развитием земной коры, гидросферы, атмосферы и биосферы. Следовательно, гидрогеологические условия находятся в определенной зависимости от развития физико-географи-



ческих ландшафтов и геологических структур. Поэтому палео-гидрогеология тесно связана с палеогеографией и опирается в основном на данные этой науки. По убеждению Л. Б. Рухина (1959), палеогеографические реконструкции возможны благодаря устойчивости древних ландшафтов, что в свою очередь обусловлено устойчивостью тектонического режима и климатических факторов в пределах крупных территорий иногда на протяжении многих миллионов лет. Следовательно, и гидрогеологические условия должны сохраняться постоянными в течение длительных отрезков геологического времени, а это и будет надежной предпосылкой для палеогидрогеологических реконструкций.

Достоверность палеогидрогеологических построений определяется полнотой геологической летописи в каждом рассматриваемом районе, а также степенью его геологической и гидрогеологической изученности. При палеогидрогеологических построениях в первую очередь выясняются: характер режима (морской или континентальный), климат (аридный или гумидный), развитие основных элементов тектоники, которые определяют местоположение и разгрузку подземных вод. О характере режима и климата мы судим на основании косвенных данных. Наличие в геологическом разрезе солей и гипсов говорит о засушливом климате и распространении засоляющихся лагун во время отложения этих осадков. В такие периоды создавались благоприятные условия для формирования подземных рассолов и высокоминерализованных вод. Широкое развитие доломитов связано с распространением зон мелкого моря и повышенной соленостью бассейнов. Согласно М. Г. Валяшко (1963), доломиты отлагаются при концентрации солей 70 г/л, а гипсы и ангидриды — при 160 г/л. В начале садки галита концентрация рапы достигает 265—275 г/кг или 320—340 г/л. За счет инфильтрации и погребения вод этих морей образовались подземные воды соответствующей минерализации и состава. Отложения железных руд, бокситов и углей характеризуют влажный климат и формирование слабоминерализованных подземных вод.

По мнению А. И. Егорова (1960), «основными предпосылками эффективного нефтегазообразования необходимо считать интенсивное продуцирование водоемов и окружающих участков суши теплых областей и высокую концентрацию солей в бассейнах» (стр. 158). Для образования глауконита требуется морская вода почти нормальной солености, восстановительные условия и подходящие исходные глинистые минералы (Дегенс, 1967). Намечается определенное соотношение между средним годовым количеством атмосферных осадков и составом глинистых минералов. Так, монтмориллонит является основным минералом при умеренных осадках. Глинистые минералы могут также дать интересные сведения о выветривании, источниках сноса и характере окружающей среды. Предполагается определенная связь между

химическим составом раковин и химическими и физическими показателями водной среды (соленость, температура).

Палеогидрогеология пока что не обладает какой-либо определенной методикой и общепринятыми теоретическими положениями. Обобщая изложенные выше высказывания ряда исследователей о методах палеогидрогеологии, представляется возможным наметить следующие главнейшие элементы палеогидрогеологического анализа.

1. Детальный анализ фаций того или иного отрезка времени, позволяющий установить в общих чертах распределение водных бассейнов (пресных, соленых и солеродных) и суши.

2. Изучение динамики тектонических процессов в геолого-исторической перспективе с точки зрения влияния их на гидродинамический и гидрохимический режим подземных вод. Полученные при этом результаты дадут основу для суждения о местоположении областей питания и разгрузки и о путях миграции подземных вод в ту или иную эпоху.

3. Выяснение современных гидрогеологических условий артезианских бассейнов с целью установления в них областей питания, стока и разгрузки и определения интенсивности водообмена в различных водоносных горизонтах.

4. Изучение вертикальной гидродинамической и гидрохимической зональности артезианских бассейнов и причин их образования.

5. Всестороннее исследование химического, газового и изотопного составов подземных вод. Определение возраста глубинных вод на основании данных этого исследования.

6. Изучение вторичных гидрогенных минералов в породе и типов жильных формаций.

7. Исследование различных изменений горных пород, происходящих под воздействием подземных вод.

8. Исследование состава поглощенных катионов в тонкодисперсной части водоносных и водоупорных толщ.

9. Изучение химического состава горных растворов (по терминологии П. А. Крюкова).

Последние четыре вопроса имеют прямое отношение к области палеогидрохимии, разрабатывающей частные вопросы палеогидрогеологии.

## *Глава VI*

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

К данной группе факторов относятся химические свойства элементов, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, растворимость солей, диффузия, осмос, гравитационная дифференциация, смешение вод и катионный обмен.

#### **1. Химические свойства элементов**

Обогащение природной воды тем или иным элементом определяется не только его общим содержанием в породах и почвах, но и миграционной способностью, т. е. способностью к перемещению, зависящей от физико-химических констант данного иона и условий среды, в которой миграция происходит. Соответственно этому А. Е. Ферсман (1934) различает внутренние и внешние факторы миграции. Сочетание внутренних и внешних факторов и определяет поведение химических элементов в природных водах. А. А. Сауков (1961) к внутренним факторам относит такие характеристики элементов, как валентность, радиусы ионов, потенциалы ионов, к внешним --- энергетику Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат. Внутренние факторы миграции в ходе геологической истории нашей планеты остаются постоянными, что обуславливает стабильность определяемых ими химических и физических свойств соединений этих элементов, тогда как внешние факторы существенно изменяются.

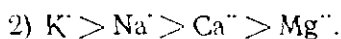
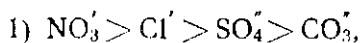
Важными константами химических элементов являются валентность и радиусы ионов, от которых зависит поведение ионов в водных растворах. Чем больше валентность для многих металлов, тем в общем менее растворимые соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Одновалентные щелочные металлы образуют, как правило.

легкорастворимые соединения ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), двухвалентные щелочно-земельные металлы образуют менее растворимые соединения ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Еще менее растворимы соединения трехвалентных металлов, таких, как  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ . Однако существует немало исключений, например  $\text{MgSO}_4$  — хорошо растворимая соль, а  $\text{AgCl}$  растворяется плохо. Разновалентные ионы одного и того же химического элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Радиусы ионов в значительной степени определяют миграционную способность химических элементов. Специфическим химическими свойствами обладает ион водорода. Отдавая свой единственный электрон другим атомам, атом водорода превращается в однозарядный ион  $\text{H}^+$ . Радиус иона водорода ничтожно мал, измеряется величинами близкими к нулю (около 0,10—0,12 Å), и также мал его объем. Этими ничтожными размерами положительного иона водорода объясняют высокую подвижность его в водных растворах и способность внедряться в кристаллические решетки без изменения их.

От валентности и радиуса ионов во многом зависят кислотные и основные свойства элементов. Чем меньше потенциал ионов, тем сильнее проявляются основные свойства. Под потенциалом иона понимается отношение величины заряда ( $W$ ) иона к радиусу ( $R$ ), выраженному в ангстремах (Å). Например, у катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  ионный потенциал колеблется от 0,5 до 4,7, а у анионов  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{--}$  ионный потенциал превышает 8,6 (Перельман, 1961).

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше радиусы ионов и их валентность. Если принять во внимание величины указанных параметров, то наивысшей миграционной способностью должны обладать следующие ионы:



Знак неравенства показывает, что миграционная способность нитратных и хлоридных анионов выше, чем сульфатных и карбонатных, точно так же подвижность катионов щелочных металлов больше, чем подвижность катионов щелочно-земельных металлов. Однако в зависимости от характера среды подвижность ионов резко меняется. Так, нитраты вследствие усвоения их растениями и процессов денитрификации были извлечены из водного раствора. Только в специфических условиях (пустыни, крупные населенные пункты) они способны скапливаться в грунтовых водах. Подвижность калия на самом деле значительно ниже, чем кальция и магния вследствие поглощения его растениями и животными.

Миграционная способность элементов в значительной степени зависит от величины рН выпадения гидроокисей. Многие химические элементы подвижны в широком диапазоне рН и могут интенсивно мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, фтор, хлор, бром, йод, бор и др.). Осаждение из раствора магния и образование осадка  $Mg(OH)_2$  происходит только в сильно щелочных водах, рН которых превышает 10,5. Для большинства элементов с повышением температуры рН осаждения гидроокиси повышается. Поэтому на больших глубинах миграция таких элементов протекает более энергично, чем на земной поверхности. В разбавленных растворах миграционная способность элементов также повышается, их осаждение начинается при более высоких рН. Различия достигают нескольких единиц (Перельман, 1961).

Двухвалентное железо может находиться в растворе в менее кислых водах, чем трехвалентное. Поскольку железо широко распространено, оно должно было бы играть ведущую роль в формировании химического состава природных вод. Однако на поверхности земли в присутствии кислорода железо не способно к миграции из-за весьма низкой растворимости продуктов гидролиза. В бескислородных условиях недр земли роль железа должна заметно повышаться.

Значения рН для природных подземных вод колеблются от 0,45—1,0 до 8—11,5 (Свешников, 1967). Наиболее низкие значения рН (0,45—3,0) связаны обычно с присутствием свободной серной, реже соляной кислоты. Понижение рН до 6,5 может быть обусловлено, кроме присутствия серной кислоты, влиянием органических кислот и углекислого газа. Для нейтральных и слабощелочных вод (рН=6,5÷8,5) характерно наличие в водах  $Ca(HCO_3)_2$ . Повышение рН до 8,5—10,5 в большинстве случаев связано с присутствием соды ( $Na_2CO_3$  или  $NaHCO_3$ ). Наиболее высокие значения рН (до 11,5) характерны для термальных вод.

Кислую реакцию глубинных рассолов типа IIIб иногда объясняют гидролизом хлоридов кальция при высокой температуре. По данным А. Элписа и С. Уилсона (1965), сульфатные воды, имеющие нейтральные значения рН на глубине при повышенных температурах, при подъеме к поверхности могут становиться кислыми. Причина этого явления заключается в том, что с увеличением температуры вторая константа диссоциации серной кислоты быстро уменьшается. Таким образом, если вода нейтральна при температуре 250° С, то при обычной температуре она может стать кислой за счет увеличения диссоциации гидросульфата при реакции  $HSO_4'' = H' + SO_4''$ . Обусловленное этим уменьшение значения рН превосходит его увеличение, вызываемое потерей углекислоты, которая выделяется вместе с паром из воды при ее подъеме к поверхности.

## 2. Окислительно-восстановительные условия природных вод

Рассматриваемый фактор оказывает существенное влияние на миграционную способность элементов, на их рассеяние и концентрацию. В химии окислением называется процесс отдачи электронов, а восстановлением — процесс их приобретения, причем окисление одного элемента, отдающего электроны, обязательно сопровождается восстановлением другого, приобретшего электроны. Поэтому и говорят об окислительно-восстановительных реакциях. Для элементов, способных менять свою валентность: железа, марганца, ванадия, кобальта, никеля, урана, серы и ряда других, — процессы окисления и восстановления, как известно, играют решающую роль, переводя элементы из легкоподвижных форм в трудноподвижные, и наоборот.

Важнейшим окислителем является свободный кислород атмосферы. Кроме кислорода, окислителями могут быть и другие химические элементы, способные принимать электроны. Один и тот же элемент может явиться окислителем и восстановителем в зависимости от степени ионизации и условий окружающей среды. Так, например, трехвалентное железо может являться окислителем, а двухвалентное железо — восстановителем; четырехвалентный марганец — окислителем, а двухвалентный — восстановителем.

Способность к окислению и восстановлению характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом ( $E_h$ ) атомов и ионов, измеряемым в вольтах, относительно какой-либо стандартной окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой равен нулю. Такой реакцией принято считать переход водорода из газообразного состояния в состояние иона ( $H_2 - 2e = 2H^+$ ). Например, при окислении ион закисного железа переходит в ион окисного железа, отдавая свой электрон. При этом раствор окисного железа ( $Fe^{+++}$ ) будет обладать более высоким электрическим потенциалом, чем раствор закисного железа ( $Fe^{++}$ ).

Г. А. Соломин (1960) на основании полученных им данных пришел к заключению, что границей потенциала, при котором закисное железо устойчиво в нейтральной среде, является  $E_h \approx 100$  мв.

Окислительно-восстановительный потенциал является количественной мерой энергии окисления и восстановления обратной окислительно-восстановительной системы среды.

Величина окислительно-восстановительного потенциала ( $E_h$ ) для одной и той же системы меняется в зависимости от температуры, концентрации реагирующих веществ и особенно от концентрации водородных ионов — величины рН.  $E_h$  и рН являются главными факторами, которые в основном определяют типы конечных химических продуктов.

Щелочные и щелочно-земельные металлы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ) обладают значительными величинами отрицательных потенциалов, т. е. они очень легко отдают свои электроны и вступают в химические соединения с кислородом, хлором и другими окислителями. Поэтому мы и не встречаем их на земной поверхности в виде самородных металлов. Серебро и золото обладают положительными величинами  $E_h$ , они значительно труднее отдают электроны и вступают в соединения, в связи с чем они обнаруживаются в природе в самородном состоянии.

Очень часто окисление связано с присоединением газообразного кислорода из воздуха и воды. Окисляться могут вещества, находящиеся как в твердой фазе, так и в жидкой фазе, присутствующие в воде в виде ионов. При этом одновременно имеет место восстановление кислорода. Если происходит микробиологическое восстановление сульфатов или соединений трехвалентного железа, то одновременно протекают реакции окисления органических веществ.

На величину  $E_h$  природных вод воздействует основной окисляющий агент зоны выветривания — атмосферный кислород. Если в поверхностных водах  $E_h$  имеет высокие положительные значения (от +300 до +500 мв), то в условиях восстановительной среды (в придонном слое водоемов или в пластовых водах) величина потенциала резко снижается (от +200 до —300 мв).

Результаты измерения  $E_h$  и pH в кернах скважин в районе строительства Волгоградской ГЭС показали, что при переходе от окислительных условий к восстановительным наблюдается резкое понижение потенциала (на 600—700 мв), сопровождаемое скачкообразным повышением pH (примерно на 3 единицы pH) (Соломин, 1960).

Различают окислительную и восстановительную обстановку. В окислительной среде такие элементы, как сера, хром, ванадий, образуют растворимые соединения — сульфаты, хроматы, ванадаты. Железо и марганец образуют труднорастворимые соединения  $Fe^{+++}$  и  $Mn^{+++}$ , что объясняет их низкую миграционную способность в окислительной обстановке. Для подземных вод устанавливается на определенной глубине «кислородная поверхность», глубже которой вода уже не содержит свободного кислорода. Глубина залегания этой поверхности различная. Согласно А. И. Германову (1955), в условиях интенсивного и более или менее продолжительного водообмена в породах, не содержащих органических веществ (нефть, уголь и пр.), кислород проникает на сотни метров, а в отдельных случаях, возможно, до глубины 1 км и более, считая от уровня подземных вод.

В восстановительной обстановке кислород отсутствует. Появляются такие газы, как  $NH_3$ ,  $H_2S$ . Величины  $E_h$  низкие, часто ниже нуля. Важнейшими агентами восстановительных реакций в природных водах являются микроорганизмы, разлагающие

органическое вещество. В условиях восстановительной среды трехвалентное железо и четырехвалентный марганец переходят в двухвалентную форму, сульфаты переходят в сульфиды. Присутствие в водах  $H_2S$  приводит к осаждению металлов, образующих нерастворимые сульфиды, т. е. Fe, Pb, Zn, Cu, Ag и др.

Значение величины окислительно-восстановительных потенциалов для зоны окисления сульфидных месторождений позволяет делать выводы о миграционной способности отдельных элементов, в частности их концентрации и рассеяния. По данным А. И. Перельмана (1961), в природных водах зоны гипергенеза (так называется верхняя часть литосферы, в которой геологические процессы протекают в условиях низких температур и давлений) величины  $E_h$  обычно колеблются от +700 до —500 мв. Поверхностные кислородные воды, а также грунтовые воды, содержащие свободный кислород, характеризуются величинами  $E_h$  от +100 до +500 мв. Трещинно-грунтовые воды в изверженных породах даже на глубине 250—300 м имеют  $E_h$  больше нуля (4—5 мв). Подземные воды, связанные с битуминозными породами или нефтяными залежами, имеют величину  $E_h$  значительно ниже нуля, местами до —500 мв.

Г. П. Вдовыкин (1963) изучал физико-химическое состояние пластовых вод Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна, относящихся в основном к типу I (гидрокарбонатно-натриевому). Им было выяснено, что если пластовые воды нефтяных месторождений северо-западного Предкавказья имеют  $E_h$  в среднем равное +90 мв (по 15 пробам), то  $E_h$  пластовых вод непродуктивных площадей возрастает до +223 мв. На величину окислительного потенциала влияет органическое вещество, содержащееся в водах.

Наличие сероводорода еще более снижает окислительно-восстановительный потенциал, что относится не только к пластовым водам, но и к водам замкнутых водоемов, в которых идут бактериальные процессы с продуцированием сероводорода. В сероводородной воде Майкопского газового месторождения  $E_h$  снижается до —142 мв, а в сероводородных водах озер Волгоградской степи — до —195 мв.  $E_h$  пробы воды, отобранной из Азовского моря, равен +61 мв, а  $E_h$  вод лиманов снижается до +26.

По данным Г. А. Соломина (1960), в условиях восстановительной среды закисное железо может присутствовать в водах в значительных количествах при любых значениях рН. Например, в грунтовых водах аллювиальных отложений р. Волги на отдельных участках содержание закисного железа достигает 10 мг/л. Такие концентрации обусловлены восстановительной средой в грунтовых водах. При откачке воды из скважин в подобных условиях во избежание забивания фильтров окислами железа следует устанавливать фильтры так, чтобы они постоянно находились ниже уровня воды, так как при выступа-



нии фильтров из воды под действием кислорода воздуха закисное железо будет переходить в окисное и заполнять отверстия фильтров.

### 3. Растворимость солей

Растворимость различных соединений того или иного химического элемента является одним из основных факторов, определяющих его роль в формировании химического состава природных вод. Точно также водная миграция данного элемента в значительной степени зависит от этого фактора. Растворение воднорастворимых или включающих воднорастворимые минералы горных пород может происходить или путем прямого фильтрационного выщелачивания или косвенным путем в результате диффузионного перемещения солей в неподвижном поровом растворе при наличии разности концентрации. В процессе растворения твердого тела существенное значение имеют размер поверхности, состав растворителя, определяющий величину концентрации насыщения, длительность контакта растворителя с твердым телом и свойства растворяющегося тела, характеризующиеся соответствующим коэффициентом. Многочисленные физико-химические исследования показали, что значения этого коэффициента сильно изменяются в зависимости от скорости перемешивания или движения растворителя, форм растворяемого тела, а также температуры и вязкости растворителя.

В случае отсутствия перемешивания, как это может быть в природных условиях соляного месторождения, скорость растворения соляного пласта будет в основном определяться коэффициентом диффузии ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$  и др., причем процесс растворения будет весьма замедлен. В том же случае если благодаря циркулированию растворяющие рассолы будут иметь интенсивное турбулентное перемешивание, солевой пласт будет растворяться значительно быстрее.

Нас более всего интересует растворимость тех солей, которые в основном создают минерализацию природных вод. Различные сочетания главных компонентов химического состава вод ( $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{--}$ ,  $SiO_3^{--}$ ) имеют неодинаковую растворимость, поэтому для разных по степени минерализации вод характерен свой особый химический состав. Так, для пресных и весьма пресных вод характерными анионами являются  $SiO_3^{--}$ ,  $CO_3^{--}$ ,  $HCO_3^-$ , поскольку эти анионы образуют слабо растворимые соли с  $Ca^{++}$  и  $Mg^{++}$ . По мере роста минерализации главную роль приобретает сульфатный анион, который характерен для вод умеренной и повышенной минерализации. В высокоминерализованных водах сульфатный ион уступает

первенство ионам хлора, образующим с главными катионами хорошо растворимые соли.

Класс силикатных и силикатно-гидрокарбонатных вод является начальным типом формирования природных вод (Филатов, 1961). На растворимость кремнекислоты оказывает наибольшее влияние природа вещества, температура и солевой состав вод. Влияние pH в интервале от 5 до 8, соответствующем большинству природных вод, незначительно (Красикова, 1961). Соли кальция и магния понижают растворимость кремнекислоты в большей степени, чем натрий, из анионов наибольшее влияние оказывают хлор- и нитрат-ионы, значительно меньше сульфаты. По опытам И. И. Феофаровой (Ковда, 1946),  $\text{CaSiO}_3$  осаждается из раствора при концентрации  $\text{SiO}_3''$  100 мг/л, а в присутствии магния осаждение начинается при содержании  $\text{SiO}_3''$  60—70 мг/л. Силикатные и силикатно-гидрокарбонатные воды характеризуются обычно минерализацией не выше 100 мг/л.

Ионы  $\text{HCO}_3'$  ( $\text{CO}_3''$ ) удерживаются в водах в качестве преобладающих анионов приблизительно до минерализации 1 г/л. Такое поведение этих ионов обусловлено соответствующей растворимостью кальциевых и магниевых карбонатов и гидрокарбонатов в водах Земли (Валяшко, 1954). В некоторых случаях гидрокарбонаты продолжают играть заметную роль и в более минерализованных водах. На следующих стадиях минерализации преобладающая роль принадлежит сульфатным ионам, которую они обычно сохраняют до границы солоноватых и соленых вод (35 г/л). Роль сульфатных ионов заметно снижается при достижении предела растворимости гипса, являющегося наименее растворимой солью из всех солей, образуемых ионами  $\text{SO}_4''$  с главнейшими катионами ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ). Относительная роль ионов хлора по мере роста минерализации воды все время возрастает и в сильно минерализованных водах и рассолах эти ионы, как правило, являются преобладающими. Роль анионов в формировании минерализации вод наглядно показана на схеме М. Г. Валяшко (рис. 14).

Из катионов наибольшее значение в формировании химических типов природных вод имеет кальций. Широкая распространенность кальция и его способность давать с главными анионами соединения различной растворимости — от ничтожно растворимых ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) до прекрасно растворимых ( $\text{CaCl}_2$ ) — определяют его ведущую роль (Валяшко, 1958). Ионы кальция доминируют в катионном составе слабоминерализованных вод. С ростом минерализации относительное содержание  $\text{Ca}^{++}$  быстро уменьшается. При испарительном концентрировании природных вод, имеющем место в аридных условиях, непрерывно выводятся из раствора громадные количества каль-

ния в виде  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ . По этой причине количество  $\text{Ca}^{++}$  в природных водах редко превышает 1 г/л, обычно же его содержание значительно ниже. Только в глубинных хлоридных кальциевых рассолах содержание кальция выражается десятками граммов на килограмм.

Магний по своим химическим свойствам близок к кальцию, но миграция этих элементов протекает по-разному. Биологическая активность магния выражена слабее, чем кальция. Магний входит в состав многочисленных вторичных силикатов. Хотя

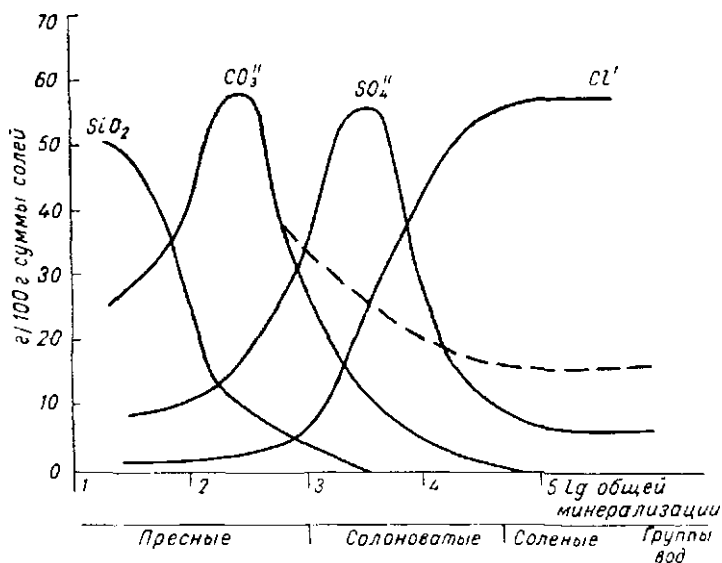


Рис. 14. Обобщающие кривые роли отдельных главных анионов в формировании минерализации природных вод, по М. Г. Ваянско.

магний присутствует почти во всех природных водах, вместе с тем очень редко встречаются воды, в которых доминирует магний. Обычно в маломинерализованных водах преобладает кальций, в сильно минерализованных — натрий. Однако лучшая растворимость сульфата и гидрокарбоната магния по сравнению с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  способствует концентрированию  $\text{Mg}^{++}$  в природных водах. В минерализованных водах содержание  $\text{Mg}^{++}$  доходит до нескольких г/кг, а в рассолах — до десятков г/кг. По О. А. Алекину (1953), в природных водах гидрокарбонатного

класса с общей минерализацией до 0,5 г/л отношение  $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Mg}^{++}}$  колеблется в большинстве случаев от 4 до 2. С повышением

минерализации до 1 г/л величина  $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$  изменяется в интервале от 2 до 1, а при дальнейшем увеличении минерализации магний большей частью преобладает над кальцием. Изложенный вывод применим к водам, циркулирующим в осадочной толще. В водах же, связанных с современной корой выветривания изверженных пород, мы наблюдаем большее разнообразие соотношений кальция и магния (Посохов, 1961).

Ионы натрия по распространенности среди катионов стоят на первом месте. Все соли натрия обладают высокой растворимостью (табл. 7). Поэтому миграционные возможности натрия весьма широки. В этом отношении он уступает только иону хлора, так как  $Na^{+}$  может вступать в обменные реакции с поглощающим комплексом пород и, следовательно, выводиться из раствора. Последним объясняется наблюдаемое иногда отставание  $Na^{+}$  от  $Cl^{-}$  в процессе увеличения минерализации воды. В водах низкой минерализации  $Na^{+}$  чаще всего занимает третье место по концентрации, хотя в коре выветривания изверженных пород нередко встречаются слабоминерализованные воды натриевой группы. С повышением минерализации содержание  $Na^{+}$  увеличивается, и уже в водах, имеющих минерализацию несколько граммов на литр,  $Na^{+}$  в большинстве случаев становится преобладающим катионом.

Таблица 7

Растворимость солей в г/л в дистиллированной воде (при  $t=18^{\circ}$ )

| NaCl  | MgCl <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| 358,6 | 558,1             | 731,9             | 168,3                           | 354,3             | 2,01              | 193,9                           | 0,013             | 0,022             |

В морской воде ионы натрия составляют около 84% веса всех катионов. Количество их в рассолах выражается несколькими десятками граммов на килограмм. Большая часть ионов натрия уравнивается ионами хлора, образуя с ними весьма подвижное и устойчивое соединение, которое со значительной скоростью мигрирует, оставаясь в растворе. Меньшая, но все же значительная часть ионов натрия мигрирует в форме сернистых солей, в значительно меньших количествах натрий мигрирует в форме неустойчивых углекислых солей.

Из сказанного можно заключить, что силикатные воды всегда будут мало минерализованы, гидрокарбонатные кальциевые воды будут относиться к группе пресных вод, хлоридные натриевые, хлоридные магниевые и хлоридные кальциевые воды могут достигать самых высоких стадий минерализации. Тем не менее

в природных условиях указанная закономерность подтверждается не всегда. Можно привести немало примеров нахождения пресных и даже весьма пресных хлоридных натриевых, хлоридных магниевых и хлоридных кальциевых вод (Посохов, 1960а). Такого рода исключения из общего правила, по-видимому, местами носят региональный характер и представляют специальный интерес.

Постепенное повышение минерализации подземных вод осуществляется за счет появления в воде более растворимых соединений. Этим обстоятельством некоторые исследователи пытаются объяснить хлоридно-кальциевый состав высоко минерализованных рассолов, поскольку хлорид кальция является наиболее растворимой солью. Однако такое толкование без указания источников появления в воде хлоридов кальция носит сугубо умозрительный характер.

Представление о растворимости главнейших солей, обуславливающих общую минерализацию природных вод, дает табл. 7.

Растворимость солей в воде зависит не только от их химической природы, но и от температуры, давления и наличия в ней примесей.

Как видно из табл. 8, растворимость хлористого натрия мало меняется от повышения температуры. Растворимость же карбоната и сульфата натрия сильно возрастает. У сульфата кальция растворимость при 100° равна 1,5 г/л, т. е. с увеличением температуры даже уменьшается. На растворимость кремнекислоты температура оказывает большое влияние. В системе кремнекислота — вода, изученной в интервале от 0 до 200°, зависимость растворимости от температуры носит линейный характер (Красикова, 1961). Температурный коэффициент равен 4 мг/л/град., т. е. при 200° растворимость кремнекислоты достигает 800 мг/л.

Таблица 8

**Изменение растворимости солей в г на 100 мл воды в температурном интервале от 0 до 60° (А. И. Дзенс-Литовский, 1957)**

| Соль                            | Температура, град. |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                 | 0                  | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| NaCl                            | 35,6               | 35,7 | 35,8 | 36,1 | 36,4 | 36,7 | 37,1 |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 7,0                | 12,5 | 21,5 | 40,8 | 50,0 | —    | 46,6 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5,0                | 9,0  | 19,2 | 41,0 | 48,0 | 46,8 | 45,3 |

Как известно, растворимость данной соли уменьшается в присутствии другой соли, имеющей с ней одноименный ион, и, наоборот, повышается, если в растворе находятся не одноименные

ионы. Пределы растворимости  $\text{CaSO}_4$  в присутствии различных солей сильно меняются. При наличии в растворе солей хлористого натрия более чем в четыре раза увеличивается растворимость сульфата кальция (при содержании  $\text{NaCl}$  1,3018 мол/л растворимость  $\text{CaSO}_4$  равна 0,853 г на 100 мл раствора). В присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  растворимость  $\text{CaSO}_4$  сначала уменьшается до 1,4 г/л (при 16,36%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а затем снова возрастает до 2,6 г/л (при 222,6 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). В присутствии  $\text{MgSO}_4$  растворимость  $\text{CaSO}_4$  падает до 0,5 г/л. Хлористый магний стимулирует растворимость  $\text{CaSO}_4$ . Резко снижается растворимость  $\text{CaSO}_4$  в присутствии  $\text{CaCl}_2$ . При содержании  $\text{CaCl}_2$  7,3 г/л растворимость  $\text{CaSO}_4$  понижается до 1,3 г/л (при 25°); а при содержании  $\text{CaCl}_2$  280 г/л растворимость  $\text{CaSO}_4$  составляет всего 0,2 г/л (Станкевич, 1959).

Опыты А. М. Кузнецова (1946) показали, что хлористый натрий и хлористый магний, повышающие растворимость  $\text{CaSO}_4$ , в присутствии хлористого кальция не проявляют этого стимулирующего действия. По данным же Е. Ф. Станкевича (1959), в природе местами создаются условия, при которых с увеличением содержания хлористого кальция в растворе не происходит выпадения его сернокислых солей, несмотря на значительное содержание сульфатного иона. Автор высказывает предположение о наличии в подобных случаях каких-то стабилизаторов, задерживающих выпадение  $\text{CaSO}_4$ .

Исследования В. М. Левченко (1950) влияния хлористого натрия на растворимость сульфата кальция показали, что максимального значения 7,48 г/л растворимость этой соли достигает при содержании в растворе  $\text{NaCl}$  130 г/л, а при содержании  $\text{NaCl}$  293 г/л растворимость  $\text{CaSO}_4$  снижается до 5,19 г/л. По данным экспериментов Э. Б. Штерниной (1949), при увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  до 150 г/л растворимость гипса резко повышается, а при дальнейшем ее росте начинает постепенно снижаться.

Растворимость карбоната кальция увеличивается в присутствии таких солей, как хлористый натрий и сернокислый магний. Согласно В. М. Левченко (1950а), растворимость  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  при увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  от 0 до 21 г/л увеличивается примерно в два раза при температуре 25° в равновесии с атмосферным содержанием углекислоты. В. Я. Еременко (1955) в результате проведенных им экспериментов пришел к следующим выводам: по мере роста концентрации  $\text{MgSO}_4$  количество  $\text{CaCO}_3$ , переходящее в раствор, сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная концентрация  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , равная 480 мг/л, наблюдается в растворе, содержащем 183 г/кг  $\text{MgSO}_4$ . Снижение концентрации  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в растворе при более высокой концентрации  $\text{MgSO}_4$  обусловлено выпадением в осадок  $\text{CaSO}_4$ .

Растворимость карбонатов щелочных земель резко возрастает при увеличении в воде содержания углекислого газа. Растворение карбонатов, например  $\text{CaCO}_3$ , идет по схеме  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . В результате этой реакции в воде появляются гидрокарбонаты кальция, растворимость которых в обычных условиях достигает 200—300 мг/л. В присутствии больших количеств  $\text{CO}_2$  растворимость  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  может превосходить 1 г в 1 л (углекислые минеральные воды) (табл. 9).

Таблица 9

Растворимость углекислого кальция в зависимости от количества  $\text{CO}_2$  при 16° (Н. И. Горбунов, 1957)

| Содержание $\text{CO}_2$ в воздухе, в % | Растворимость $\text{CaCO}_3$ , г/л |            |       |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------|-------|
|                                         | по Шлезингу                         | по Вигнеру | pH    |
| 0,00                                    | 0,0131                              | 0,0131     | 10,23 |
| 0,03                                    | 0,0634                              | 0,0527     | 8,48  |
| 0,30                                    | 0,1334                              | 0,1380     | 7,81  |
| 1,00                                    | 0,2029                              | 0,2106     | 7,47  |
| 10                                      | 0,4700                              | 0,4889     | 6,80  |
| 100                                     | 1,0986                              | 1,0577     | 6,13  |

При увеличении температуры растворимость карбонатов кальция и магния сильно уменьшается. Растворимость  $\text{MgCO}_3$  в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , с увеличением температуры от 13 до 100° уменьшается от 28,4 до 0,0 г/л. Отсюда следует, что гидрокарбонатные кальциевые и магниевые воды в глубинных условиях существовать не могут.

Как пишет Д. Е. Уайт (1965), содержание гидрокарбонатов кальция в термальных водах можно использовать в качестве геотермометра, грубо указывающего максимальную температуру вод перед началом поступления в раствор карбоната кальция.

Присутствие в природном растворе тех или иных элементов определяется его химическим составом. Хлориды Cs, Rb, Sr, Ba, Ra обладают повышенной растворимостью, что способствует удержанию этих элементов в хлоридных глубинных рассолах. Хлориды тяжелых металлов тоже обладают повышенной растворимостью, но могут быть высажены из раствора сероводородом.

Устойчивы в рассолах также бром и йод, так как соединения их со щелочными и щелочноземельными элементами обладают хорошей растворимостью.

Бор и особенно фтор высаживаются из раствора ионами щелочных земель, поэтому в повышенных количествах они содержатся лишь в водах натриевой группы.

Обогащение вод солями совершается не только путем простого растворения. Природные растворы образуются также при гидролитическом расщеплении некоторых минералов. К числу минералов, непосредственно в воде не растворимых, но способных гидролитически расщепляться, относятся различные силикаты: алюмосиликаты, феррисиликаты и пр., составляющие 75% всех минералов земной коры. Под влиянием воды и углекислоты при выветривании они отдают в раствор основания  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ . Указанные основания образуют, соединяясь с  $\text{CO}_2$ , углекислые и двууглекислые соли или при соответствующих условиях дают сульфатные и хлоридные соли.

Своеобразные гидрохимические условия создаются в рудных месторождениях, омываемых подземными водами. Г. Б. Свешников (1963, 1967) рассматривает рудное тело как некий сложный гальванический элемент, который возникает при наличии электронной проводимости руд и изменений в химическом составе вод, циркулирующих на разных глубинах. В результате действия электрических токов происходит электрохимическое растворение некоторых минералов и обогащение вод ионами тяжелых металлов, входящих в состав этих минералов.

#### 4. Диффузия

Диффузия — это самопроизвольно протекающий процесс взаимного перемешивания (растворения) соприкасающихся веществ, обусловленный тепловым движением их частиц и направленный в сторону выравнивания концентрации раствора по всему объему системы (А. Г. Кульман, 1961). Диффузионное перемещение солей в водоносных горизонтах и горных породах представляет собой движение ионов в поровом растворе, который при этом может оставаться неподвижным. Движение происходит под влиянием разности концентрации солей (градиента концентрации —  $\frac{dc}{dx}$ ) в разных участках породы. Процессы диффузии имеют особое значение для глинистых пород, где прямое фильтрационное взаимодействие сильно затруднено или невозможно вследствие ничтожной проницаемости этих пород (диффузионное выщелачивание и засоление).

В статье С. И. Смирнова (1963) дано следующее описание механизма диффузионного процесса. К поверхности растворяющегося тела прилегает тонкий пограничный слой жидкости (толщина слоя оценивается величиной порядка  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  см), именуемый диффузионным слоем. За пределами этого слоя концентрация растворяющегося вещества во всем объеме жидкости постоянна. В самом диффузионном слое концентрация меняется



от максимального значения на поверхности тела, которое соответствует насыщению, до концентрации, наблюдающейся в объеме жидкости. Эта разность концентраций вызывает в пределах слоя диффузионный поток вещества, пропорциональный градиенту концентрации (первый закон Фика),

$$J_d = D \operatorname{grad} c,$$

где  $J_d$  — вектор диффузионного потока;  $\operatorname{grad} c$  — градиент концентрации;  $D$  — коэффициент диффузии.

Знак минус указывает на то, что перемещение (диффузия) вещества происходит в направлении убывания концентрации.

Закон Фика установлен для молекулярной диффузии в неподвижной жидкости. При движении жидкости продукты растворения уносятся потоком, и в этом случае указанная формула не применима для расчета.

Исходя из закона Фика, скорость растворения можно полагать пропорциональной разности концентраций. Однако в настоящее время доказано, что закон Фика является лишь приближенным и в действительности скорость диффузии, а следовательно, и скорость растворения пропорциональны разности химических потенциалов (Н. А. Огильви, 1959).

Различают свободную и вынужденную конвекцию. В случае свободной конвекции причиной конвективного движения является та же разность концентраций или температур, которая вызывает диффузионный поток вещества. Если же движение вызывается любыми внешними силами, например напорным градиентом, говорят о вынужденной конвекции. Полный поток вещества при вынужденной конвективной диффузии (С. И. Смирнов, 1963)

$$J = J_d + J_k = -D \operatorname{grad} c + vc,$$

где  $J_k = vc$  — конвективный член;  $v$  — скорость движения жидкости и направление вектора;  $c$  — концентрация.

При  $v=0$ ,  $J=J_d$ , т. е. имеет место молекулярная диффузия. При  $\operatorname{grad} c=0$ ,  $J=J_k$  в системе наблюдается только конвекционный поток с концентрацией раствора, соответствующей его насыщению.

Процессы диффузии изучались почвоведом. Полученные Б. Б. Полюновым и С. А. Быстровым (1932) данные показали, что при диффузии солей, растворенных в почвах и в грунтовых водах, хлориды диффундируют быстрее, чем сульфаты. К такому же выводу на основании своих экспериментов пришли С. И. Долгов и З. И. Каменева (1937). Меньшую подвижность  $\text{SO}_4^{--}$  они объясняют большими размерами гидротированных сульфатных ионов. Согласно экспериментам других почвоведов (Комарова, 1937), скорость диффузии солей увеличивается с повышением

влажности почв; она значительно больше при движении вниз, чем при движении вверх. Нижний предел влажности почв, при котором прекращается передвижение солей в горизонтальном направлении, равен 10—12%.

Количественных оценок скорости диффузионного процесса произведено очень немного. По данным экспериментов, проводившихся в условиях, далеких от природных, величина коэффициента диффузии  $D$  молекул и ионов в водных растворах составляет порядка 1 см<sup>2</sup>/сутки. Согласно результатам опытов по диффузионному выщелачиванию (Приклонский, Окнина, 1960), в спондиловых глинах коэффициент диффузии иона  $\text{Cl}^-$  колеблется от 0,404 см<sup>2</sup>/сутки (при содержании карбонатов 35,6%) до 0,143 см<sup>2</sup>/сутки (при содержании карбонатов 5%). Уменьшение температуры от 20 до 5° снижает коэффициент диффузии в 2—3 раза. Проведенные ими же аналогичные исследования на мергелистых породах кунгурского яруса показали, что скорость диффузионного выщелачивания хлоридов с 1 м<sup>2</sup> поверхности породы колеблется от 52,6 до 208,1 г/сутки; скорость выщелачивания сульфатов с 1 м<sup>2</sup> поверхности меньше: от 7,86 до 32,2 г/сутки.

По данным экспериментов Н. П. Затенепкой (1963), среднее значение коэффициента диффузии ионов хлора для аральских глин равняется 0,31 см<sup>2</sup>/сутки при влажности породы 24% и пористости 40,4%, для чеганских глин — 0,24 см<sup>2</sup>/сутки при влажности 29% и пористости 42%. Понижение коэффициента диффузии  $\text{Cl}^-$  в чеганских глинах вызывается, по предположению Затенепкой, ускоренным осмотическим передвижением воды в них по сравнению с передвижением в аральских глинах; ускоренное осмотическое передвижение выравнивает градиент концентрации поровых вод и замедляет диффузионное перемещение  $\text{Cl}^-$  в породе.

Приведем более новые данные по определению коэффициента диффузии (Заманмурат, 1967). В качестве объектов для исследования были взяты различные виды почв Туркмении, от супесчаных до тяжелосуглинистых. Опыты производились в почвах однородного и слоистого сложения при отсутствии перетока влаги. Были измерены коэффициенты диффузии  $D$  ионов хлора и сульфатных в зависимости от влажности почв. Как показали эти измерения, коэффициенты диффузии ионов  $\text{Cl}^-$  при влажности от максимальной гигроскопичности до полевой влагоемкости растут в первом приближении линейно от величины влажности. При влажностях, близких к полевой влагоемкости,  $D$  резко возрастает, стремясь к  $D$  в воде ( $D_w = 2,0 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. или 1,7 см<sup>2</sup>/сутки). Полевая влагоемкость для легких по механическому составу почв составляет 16—21%, для тяжелых 28—32%. Максимальная гигроскопичность варьирует от 2,38 до 12,1%.

При одинаковых абсолютных влажностях  $D$  для легких почв во всем интервале влажности заметно больше, чем для тяжелых почв. Однако при одинаковом состоянии влаги, характеризуемом почвенно-гидрологическими константами,  $D$  для различных почв примерно одинаковы. Измеренные коэффициенты диффузии  $\text{SO}_4^{--}$  показывают ту же зависимость от влажности почвы, что и  $\text{Cl}'$ . Сравнение  $D_{\text{Cl}'}$  с  $D_{\text{SO}_4^{--}}$  при одинаковых объемных влажностях для соответствующих почв показывает, что  $D_{\text{Cl}'}$  при низких влажностях в 3—4 раза больше, чем  $D_{\text{SO}_4^{--}}$ , а при высоких влажностях всего в 1,2—1,6 раза.

Коэффициенты диффузии в слоистых системах при влажностях, близких к одинаковым почвенно-гидрологическим константам, т. е. при разных абсолютных влажностях, но близких потенциалах влаги, различаются незначительно. Это дает основание использовать для практической оценки диффузионного перемещения солей в слоистых грунтах  $D$ , полученные из наблюдений над однородными грунтами.

При передвижении ионов  $\text{Cl}'$  с потоком влаги от легкой почвы к тяжелой наблюдается накопление  $\text{Cl}'$  в слоях тяжелой почвы, расположенных у границы раздела слоев. Такое явление не возникает, когда  $\text{Cl}'$  движется с потоком влаги от тяжелой почвы к легкой. Этот факт Заманмурад (1967) объясняет торможением, которое испытывают ионы на поверхности раздела между почвенным раствором и глиной, входя в электрические поля почвенных частиц или выходя из них. При входе в отрицательно заряженную среду торможение будут испытывать анионы, при выходе из нее — катионы.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в большинстве случаев конвективный перенос ионов хлора выражен сильнее, если движение направлено от легкой почвы к тяжелой.

Х. Заманмурад вычислены значения  $D$  для ионов хлора в зависимости от почвенно-гидрологических констант. При максимальной гигроскопичности почв  $D = 0,09 \div 0,1$  см<sup>2</sup>/сутки, при полевой влагоемкости  $D = 0,6 \div 0,7$  см<sup>2</sup>/сутки и при влажности, соответствующей полной влагоемкости (37—50% объема), величина  $D$  колеблется от 1,0 до 1,1 см<sup>2</sup>/сутки, т. е. немного уступает величине  $D$  для воды (1,7 см<sup>2</sup>/сутки).

В связи с тем что процессы эпигенеза происходят нередко на больших глубинах при все возрастающем давлении, по мнению А. В. Копелиовича (1965), в зоне застойных вод преобладающее значение получает миграция вещества путем диффузии. Это высказывание он подкреплял тем фактом, что эпигенетические минералы повсеместно найдены в микроскопических пропластках и линзах, а также в конкрециях, причем не только в песчаных, но и в глинистых породах, которые непроницаемы для активного перемещения вод. Процесс диффузии ионов в воде осуществля-

ется крайне медленно. Однако Копелиович своими расчетами показал, что в масштабе геологического времени, исчисляемого сотней миллионов лет, среднее перемещение частиц достигает 4 км.

Используя новейшие представления о структуре воды, в особенности О. Я. Самойлова, А. В. Копелиович ввел новое понятие о структурном давлении водных растворов электролитов. Сущность теории сводится к тому, что многозарядные ( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ) и однозарядные ионы с небольшим радиусом ( $Zi$ , реже  $Na^+$ ) вызывают действие, подобное росту давления, тогда как большие однозарядные ионы ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $HSO_4^-$ ) действуют аналогично понижению давления. Некоторыми исследователями делаются попытки объяснить гидрохимическую зональность артезианских бассейнов с позиции теории структурного давления водных растворов электролитов.

Н. Н. Маслов и В. Г. Науменко (1957) исследовали скорость растворения нескольких разновидностей чистого природного гипса в дистиллированной воде, водонасыщенных песках и гравии. Площадь выщелачивания при этом варьировала от 30 до 306 м<sup>2</sup>. Интенсивность растворения в сильной степени зависит от условий взаимодействия жидкой и твердой фаз. Опыты проводились как в неподвижном, так и в подвижном растворителе, т. е. в условиях свободной и вынужденной конвекции. В первом случае, который нас более интересует, отсутствовало принудительное перемешивание жидкости.

Интенсивность растворения гипса в неподвижном растворителе определялась более чем в 600 опытах, из которых было установлено, что:

а) скорость растворения чистого природного гипса при диффузионном переносе продуктов растворения измеряется долями миллиграмма с 1 см<sup>2</sup> в сутки;

б) при конвекционном переносе вещества под влиянием гравитационного фактора (образец сверху, вода внизу) интенсивность растворения в среднем составляет 46 мг с 1 см<sup>2</sup> в сутки.

В результате серии опытов было установлено, что скорость растворения физически близких разновидностей гипса (при прочих равных условиях) определяется скоростью фильтрации растворителя.

Кроме того, опытами установлена длина пути фильтрации, на которой раствор достигает насыщения и перестает быть агрессивным по отношению к гипсу. Путь насыщения водного растворителя сернокислым кальцием в реальных условиях, встречающихся в природе и в гидротехническом строительстве (при подвижном растворителе), может измеряться расстояниями от нескольких десятков сантиметров до нескольких десятков и сотен метров в зависимости от скорости фильтрации, раскрытия тре-

ции и ориентации потока по отношению к растворяющейся породе.

Н. А. Огильви (1959) вывел формулу для нахождения длины пути, на котором вода на 95% насыщается компонентом  $i$  (полное насыщение будет при  $L = \infty$ ).

$$L = 2,47 \frac{W}{c_i^{\text{пр}} \rho \lambda i R T},$$

где  $W$  — скорость фильтрации;  $c_i^{\text{пр}}$  — концентрация компонентов  $i$  в предельном состоянии полного физико-химического равновесия;  $\rho$  — плотность породы;  $\lambda$  — константа скорости растворения, зависящая от физических и химических свойств твердой и жидкой фаз;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура (по абсолютной шкале).

Из формулы вытекает, что длина пути насыщения пропорциональна скорости фильтрации. Если в гипсоносном массиве, закарстованном на глубину 10—20 м, гидравлические уклоны карстовых вод возрастают в 10 раз, то, по мнению Огильви, зона интенсивного карстования может увеличиваться до 100—200 м. Подземные воды, двигающиеся с большой скоростью в трещиноватых породах, часто оказываются ненасыщенными солями, содержащимися в этих породах. В качестве примера Огильви указывает на ненасыщенность минеральных вод Цхалтубо солями  $\text{CaCO}_3$ , хотя эти воды проходят по трещинам в мощной толще известняков баррема. При малых же скоростях стадия насыщения достигается на коротких путях циркуляции.

Диффузионные процессы приводят к перераспределению солей в неравномерно засоленных толщах и сопровождаются явлениями осмоса, катионного обмена, образованием новых минералов и т. д. Это перераспределение солей и сопутствующие ему процессы могут быть причиной изменения минерализации и химического состава вод. Однако слабая изученность подобных явлений затрудняет количественную оценку их с этой точки зрения. Надо иметь в виду, что скорость диффузии будучи пропорциональна градиенту концентрации постепенно уменьшается и при выравнивании концентрации диффузия прекращается, отчего диффузионный эффект действует на ограниченном расстоянии и, следовательно, только в условиях вынужденной конвекции может явиться существенным фактором переноса вещества.

Процессы диффузии солей в породах замедляются и осложняются одновременно идущими в противоположных направлениях процессами осмоса и капиллярного осмоса. Если скорость движения подземных вод чрезвычайно мала или равна нулю, что имеет место в гидрогеологически замкнутых структурах, то действие диффузии вряд ли может заметно отразиться на химизме вод даже в ходе геологического времени. В условиях застоя нередко прослеживаются водоносные горизонты с различными

по минерализации и составу водами, отделяющиеся друг от друга слоями глин небольшой мощности. Наблюдения показывают, что выщелачивание солей путем диффузии в природных условиях имеет ограниченные размеры. Соляные залежи сохраняются в недрах земли в течение геологических периодов, если прикрывающие их рассолы будут неподвижными, даже при наличии залегающих выше горизонтов с пресной водой (Короткевич, 1961).

В практически водонепроницаемых глинистых породах, где прямая фильтрация воды при обычных гидравлических градиентах исключается, прямого фильтрационного выщелачивания, очевидно, не может быть. Однако если подобные глинистые породы, как это нередко бывает, трещиноваты или включают песчаные фильтрующие прослой, то в них может происходить диффузионное перемещение солей, приводящее в зоне интенсивного обмена к их рассолению (Приклонский, Окнина, 1960).

Когда соприкасаются две среды с иловыми водами неодинаковой солёности, то можно ожидать диффузии солей из слоев с большей минерализацией иловых вод в слои с меньшей их минерализацией. Так, например, в вертикальном разрезе донных отложений Черного моря находятся осадки бассейнов, резко различных по солёности. Здесь установлено постепенное падение содержания хлора (и, стало быть, общей минерализации иловой воды) сверху вниз по колонке. Содержание хлоридных ионов в поровых водах непрерывно уменьшается от придонных современных отложений (12,2—12,4‰) к древнечерноморским и от последних к новоевксинским, достигая минимальной величины 4‰ на глубине около 5 м от верхней границы новоевксинских отложений.

Нарисованная картина распределения солёности исследователями интерпретируется по-разному. Согласно С. В. Бруевичу и О. В. Шишкиной (1959), диффузия солей между осадками либо отсутствует, либо имеет ничтожную величину. Неодинаковая же степень засоленности донных отложений отражает различную стадию осолонения новоевксинского, древнечерноморского и современного морских бассейнов.

Совершенно другое объяснение дает Н. М. Страхов (1963). Он рассматривает осолонение иловых вод верхней части новоевксинских отложений как явление вторичное, обязанное диффузии в них солей из наддонной воды и современных отложений. До диффузии первичная хлорность новоевксинских осадков на всем их разрезе была около 4‰ — минимальной из найденных до сих пор, а общая минерализация — около 8‰, т. е. довольно близко отвечала современной каспийской. Таким образом, диффузия расценивается в качестве основного фактора изменения солёности иловых вод новоевксинских отложений.

Согласно Страхову, диффузия эта могла происходить лишь

с начала древнечерноморской эпохи, т. е. длится всего около 5000—8000 лет. За это время соленые воды в одних случаях опустились всего на 5 м, а в других на 8—10 м. Отсюда следует, что скорость диффузии колеблется на разных участках Черного моря от 1 до 2 мм в год в зависимости от неодинаковой проницаемости разных илов в разных разрезах. Свои расчеты Страхов считает ориентировочными.

Поскольку в донных отложениях Черного моря более минерализованные воды залегают вверху, а менее минерализованные — внизу, то скорость диффузии здесь усиливается действием гравитационного фактора. При противоположном распределении солености осадков диффузия происходила бы во много раз медленнее и, возможно, ее влияние вообще не отразилось на солености менее минерализованных в этом случае верхних слоев.

## 5. Осмос

Осмос относится к числу явлений, непосредственно связанных с изменением концентрации растворителя. Явление это имеет место, когда в соприкосновение приходят два раствора разной концентрации, отделенные друг от друга полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей прохождению частиц растворенного вещества. Подобными свойствами полупроницаемости обладает большинство тканей живых организмов. При осмотических процессах растворитель диффундирует в направлении выравнивания концентрации двух растворов, соприкасающихся между собой через полупроницаемую перепонку.

Осмотические силы, зависящие от присутствия в поровом растворе тех или иных электролитов, при высокой концентрации последних могут достигать десятков и сотен атмосфер. Развивающееся в сосуде с полупроницаемой стенкой давление называется осмотическим давлением; оно подчиняется определенным количественным закономерностям, установленным Вант-Гоффом. В слабозасоленных породах осмотическое давление обычно находится в пределах 1—2 атм. и меньше. Осмотическое передвижение воды можно рассматривать как диффузию молекул воды в сторону их меньшей концентрации: из менее засоленных в более засоленные толщ и участки пород. Это перемещение связано с процессами диффузионного перемещения солей, идущими в противоположном направлении.

Исследования Б. Ф. Рельтова и Н. А. Новицкого (1954) показывают, что при больших градиентах концентраций растворенных в воде веществ скорости осмотической фильтрации в глинах могут во много раз превышать скорости гравитационной фильтрации.

Иногда говорят о термоосмосе и капиллярном осмосе. Первый представляет собой движение воды в пленках под влиянием разности температур, второй — передвижение воды в капиллярах вследствие разности концентраций на разных расстояниях от поверхности раздела вода — минерал.

Осмотическое давление поровой воды в водонасыщенной глине может сильно увеличить или уменьшить напор воды при гравитационной фильтрации и даже изменить его знак. При большой разности концентрации раствора по обе стороны слоя глины осмотическое давление может даже вызвать фильтрацию воды из области с малым напором в область с большим напором (Роза, 1957). Подобные явления наблюдаются в грунтах, содержащих воднорастворимые соли, значительное количество глинистых частиц и достаточно влажных.

П. Н. Палеем (1948) была выдвинута гипотеза «осмотического сгущения подземных вод», при помощи которой он объясняет происхождение рассолов в осадочных толщах. К числу главных факторов, вызывающих увеличение концентрации растворов в осадочных толщах, Палей относит осмос. Осмотический процесс сгущения подземных вод рассматривается как общее явление, лишь в разной степени заслоняемое другими процессами. Осадочная порода представляется как пачка коллоидных мембран. Согласно автору гипотезы, при осмотическом процессе вода в неодинаковой степени поглощается с двух сторон коллоидной мембраны. Вода поглощается мембраной с той стороны, где упругость ее пара выше, и отдается там, где упругость ниже. В то же время чем ниже упругость паров раствора, тем выше осмотическое давление.

В осадочной толще мощностью 2—3 км наверху обычно залегают пресные воды с температурой примерно  $10^{\circ}$ , а на глубине 1500 м — рассолы с температурой порядка  $60^{\circ}$ . Упругость пара чистой воды при  $10^{\circ}$  равна 9,2 мм, а упругость пара крепкого рассола (30 г NaCl на 100 г воды) при  $60^{\circ}$  равна 188,5 мм ртутного столба. Отсюда Палей приходит к выводу, что осмотический перенос воды направлен снизу вверх. Поскольку геотермический градиент и наличие коллоидных частиц в осадочных породах — явления общие для всей земной коры, осмотический процесс сгущения, по его заключению тоже является общим явлением.

Изложенная гипотеза не опирается на экспериментальные данные и носит абстрактный характер. В ней за основу берется один фактор и пренебрегается влиянием других физико-химических и физических факторов, имеющих равноценное значение.

Для объяснения причины образования высокоминерализованных подземных вод иногда привлекается так называемый фильтрационный эффект Д. С. Коржинского (1947). Сущность его заключается в том, что при движении природного раствора через



пористые среды растворенное вещество при определенных условиях отстают от растворителя. Именно при течении через грубые фильтры раствор течет слитно, а при течении через тонкие фильтры растворитель и растворенное вещество перемещается до некоторой степени независимо с различной скоростью.

Фильтрационный эффект может вызвать задержку и отставание растворенного вещества от растворителя, в результате чего перемещается не все вещество, а какая-то его часть, остальная часть остается или в порах фильтрационного слоя или за счет нее обогащается та жидкость, которая не прошла через этот слой. Величина фильтрационного эффекта зависит от пористости фильтрующей среды, а также от свойства фильтруемого вещества, радиуса гидратированных ионов, коэффициента диффузии и концентрации растворов. Плотные породы, пропускающие малые количества растворителя, могут оказаться практически непроницаемыми для некоторых из растворенных веществ. С повышением температуры фильтрационный эффект уменьшается. Повышение давления вызывает возрастание скорости фильтрации и увеличение количества задерживаемого вещества. Чем меньше концентрация раствора, тем больше фильтрационный эффект.

Д. С. Коржинский своими исследованиями установил роль и значение фильтрационного эффекта для явлений метаморфизма и метасоматоза пород, а также образования ореолов рассеяния элементов, выносимых из магматических пород. Дальнейшие экспериментальные исследования показывают (Жариков, Дюжикова, Максакова, 1962), что при просачивании растворов через тонкопористые среды происходит дифференциальное перемещение вещества. В результате различной скорости фильтрации анионов и катионов при просачивании растворов через тонкопористые среды возникает кислотно-основной фильтрационный эффект, при котором анионы, двигаясь с большей скоростью, чем катионы, вызывают сопряженное изменение концентрации водородных ионов, приводя к образованию зоны повышенной кислотности. Величина коэффициента фильтрационного эффекта зависит от концентрации, состава растворов и характеристики фильтра.

Роль рассматриваемого фактора в формировании химического состава подземных вод пока не ясна. Некоторые гидрогеологи предполагают, что там, где по направлению течения породы становятся менее проницаемыми для растворенного вещества, концентрация последнего в силу действия указанного эффекта, должна возрастать. Фильтрационным эффектом они объясняют также большую минерализацию подземных вод в прослоях суглинков и глин и меньшую — в песках. В частности, американский геолог Де Ситтер (De Sitter, 1947), рассматривая действие горных пород как полупроницаемых фильтров, объяснял

генезис нефтяных минерализованных вод фильтрационным эффектом.

В. В. Красинцевой (1951) были поставлены опыты фракционного изучения выделяющихся и остающихся в глинах растворов при сжатии глин. Эти опыты показали, что концентрация выделяющихся растворов понижается по мере повышения давления, в то же время в самих отжатых образцах глин остаются более концентрированные растворы, минерализация которых увеличивается вместе с длиной пути фильтрации и уплотнением глин. Красинцева считает свои эксперименты «сугубо предварительными», но тем не менее приходит к выводу о наличии эффекта фильтрации при отжатии глин.

П. А. Крюков (1958), основываясь на своих экспериментальных данных по исследованию состава водных выжимок из пород, считает указанную трактовку происхождения подземных минерализованных вод неверной. Если бы такой фильтрационный эффект наблюдался, то остающийся в грунтах раствор должен был бы быть более концентрированным, чем выделенный. Однако произведенный Крюковым расчет баланса хлористого натрия в выполненных им опытах отжимания растворов из глин показывает, что остающийся раствор имеет значительно меньшую концентрацию, чем выделенный. Эффект понижения концентрации в процессе отжимания растворов представляет интерес как фактор изменения состава природных растворов в естественных условиях.

В связи с обсуждаемым вопросом заслуживают внимания результаты исследования фильтрации жидкостей через песчаники, произведенные Энгельхардтом и Тунном (1955). Авторы пришли к выводу, что движение подземных вод зависит не только от гидравлических градиентов, но и от концентрации в них солей, причем глинистые песчаники могут служить барьером для слабоконцентрированных вод и гораздо быстрее пропускать высококонцентрированные растворы.

Интересно отметить, что при фильтрации через сухие грунты может наблюдаться эффект не понижения, а повышения концентрации раствора за счет связывания воды твердой фазой.

## 6. Гравитационная дифференциация

Гравитационная дифференциация заключается в том, что под влиянием сил тяготения происходит расслоение земного вещества по величине плотности. Именно этим объясняется нарастание плотности воздуха в атмосфере сверху вниз, увеличение минерализации воды с глубиной в океанах, морях, озерах и ряд особенностей строения оболочки Земли. Аналогичная дифференциация может происходить и в артезианском бассейне при нали-

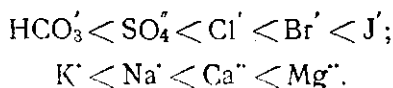
чий гидрогеологической связи между водоносными горизонтами. Различные по степени минерализации подземные воды стремятся занять гипсометрическое положение, соответствующее их удельному весу. Это является одной из причин часто наблюдаемого возрастания минерализации подземных вод по мере приближения к кристаллическому фундаменту.

Механизм перемещения вод с разным удельным весом в пористой среде хорошо иллюстрирован экспериментами М. Г. Валяшко (1963). Подобное перемещение осуществляется струями тяжелых рассолов вниз, а струями более легких вод вверх. При этом растворы с различным удельным весом ведут себя в значительной мере как несмешивающиеся жидкости. Равновесие наступает тогда, когда жидкости распределяются по удельному весу: с большим — внизу, с меньшим — вверху. Наличие глинистых трудно проницаемых прослов, не меняя явления по существу, замедляет наступление равновесия.

Возможность конвекционного перемешивания подземных вод с различным удельным весом признается многими исследователями. Однако в достаточно мощных слоях глин передвижение гравитационной воды под действием силы тяжести сильно затруднено или исключено. Поэтому даже в закрытых артезианских бассейнах можно наблюдать иногда залегание менее минерализованных рассолов под более минерализованными, если между ними имеется глинистый водоупор.

Гравитационной дифференциацией вод по удельному весу трудно объяснить происхождение глубинных рассолов типа IIIб. В связи с этим К. В. Филатовым (1956) была выдвинута гипотеза гравитационной дифференциации ионов растворенных в подземных водах солей в условиях платформенных депрессий. Величина гравитационных сил при ничтожной массе ионов весьма мала по сравнению с другими силами, воздействующими на эти ионы в подземных водах, тем не менее автор гипотезы считает, что постоянство и направленность в одну сторону гравитационных сил на протяжении миллионов лет будет оказывать воздействие на разделение ионов соответственно их «ионной плотности». В результате этого в нижних горизонтах осадочных пород должны преобладать преимущественно ионы с наибольшей плотностью.

Согласно Филатову, анионы и катионы располагаются по величине «ионных плотностей» в следующем порядке:



Следовательно, гидрокарбонатные воды с преобладанием анионов  $\text{HCO}_3'$  и с наименьшей плотностью размещаются в верхней

части гидрохимического профиля. Сульфатные воды с преобладанием иона  $\text{SO}_4$  распределяются ниже, и, наконец, в нижнем горизонте профиля сосредоточаются воды с преобладающим анионом  $\text{Cl}'$  и наибольшей анионной плотностью. Такое чередование зон наблюдается во многих артезианских бассейнах. Распределение же катионов по вертикальному профилю подземных вод не отвечает соотношению их ионных плотностей. Как известно, в верхней зоне воды обычно гидрокарбонатные кальциевые, а в самой нижней зоне хлоридные натриевые или кальциево-натриевые.

Наиболее серьезной критике рассмотренная гипотеза подверглась с физико-химических позиций. По мнению Н. А. Огильви (1958), поле силы тяжести вызывает лишь незначительное возрастание концентрации растворенных веществ с глубиной, значительно меньшее, чем это наблюдается фактически в ряде артезианских бассейнов. Гравитационное расслоение в подземных водах, безусловно, имеется, но проявляется оно лишь в очень небольшой степени и в исключительных условиях, когда мы имеем дело с мощными толщами слаборастворимых фильтрующих пород. Взаимное влияние одних растворенных веществ на другие имеет большое значение для равновесного состава подземных вод, чем поле силы тяжести.

О. П. Лобсдев (1960) произвел ориентировочный подсчет изменений ионных концентраций подземных вод, которые могли бы иметь место при распределении ионов по вертикали под действием силы тяжести. При этом имеется в виду, что распределение ионов в растворе подчиняется закону Больцмана. На основании произведенного расчета изменение в два раза концентрации частиц по вертикали может произойти в интервале высот в несколько тысяч метров. В природе же повышение ионных концентраций растворов в несколько раз наблюдается на глубине в несколько десятков метров. Исходя из этого несоответствия, автор ставит под сомнение гипотезу К. В. Филатова.

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1957), признавая заслугу К. В. Филатова в том, что он первым сделал попытку объяснить особенности вертикальной зональности подземных вод явлениями, происходящими в самих водных растворах, в то же время подчеркивают ошибочность его гипотезы. Представления Филатова о распределении ионов по вертикали соответственно значениям величины, названной им ионной плотностью, не согласуются с установленным характером движения частиц водных растворов. И, кроме того, как отмечают два упомянутых автора, полученное Филатовым совпадение ионных плотностей с наблюдаемой зональностью является недоразумением, так как при подсчете ионной плотности им были использованы устаревшие данные о значениях радиусов ионов  $\text{HCO}_3'$  и  $\text{SO}_4''$ .

Рассматриваемая гипотеза подвергалась критике и со стороны гидрогеологов (Толстой, 1963). Дискуссия о роли гравитационного фактора в формировании вертикальной гидрохимической зональности до сих пор не сходит со страниц журналов. В последнем своем ответе Филатов (1966) вполне резонно отмечает, что данные о величине радиусов атомов и ионов, полученные разными методами, существенно отличаются друг от друга. Кроме того, размеры радиусов одних и тех же ионов не остаются постоянными, а изменяются в зависимости от среды, в частности от температуры, давления, концентрации растворов и соотношения ионов. Поэтому расчеты, построенные на подобных размерах радиусов, могут быть только приближенными, а сам метод сопоставления ионных плотностей — косвенным.

Гипотезу Филатова нельзя считать окончательно опровергнутой. Как и другие физико-химические гипотезы, она имеет право на существование. Вопрос, по-видимому, сводится к тому, в какой конкретной обстановке гравитационная дифференциация ионов приобретает реальное значение.

Основываясь на результатах изучения структуры воды и водных растворов, явлении самодиффузии и гидратации ионов, Самойлов и Соколов предлагают другое объяснение главнейших особенностей вертикальной гидрохимической зональности. Они связывают эти особенности с процессами, протекающими в водных растворах в условиях медленного движения артезианских вод из верхних горизонтов литосферы в глубокие артезианские пласты, т. е. в область больших давлений и далее к очагам разгрузки.

Тепловое движение частиц в жидкостях состоит из колебаний частиц около некоторых временных положений равновесия и из скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее. Это движение называется трансляционным, оно соответствует самодиффузии частиц жидкости, т. е. является переносным. Молекулы  $H_2O$  в воде и водных растворах электролитов совершают в среднем до тысячи колебаний около одного из временных положений равновесия, а затем скачкообразно перемещаются на расстояние около  $2,8 \text{ \AA}$  в соседнее временное положение равновесия. В условиях когда общее движение водных растворов в виде направленных потоков происходит крайне медленно, трансляционное движение ионов и молекул воды раствора приобретает особое значение. Для того чтобы частица могла выйти из положения равновесия и совершить скачок, она должна обладать некоторым запасом энергии, достаточным для преодоления притяжения своих ближайших соседей. Эта энергия называется энергией активации.

Если по соседству с молекулой воды в растворе оказывается ион, то энергия активации скачка молекулы меняется. Одни ионы ( $HCO'_3$ ,  $CO''_3$ ) ослабляют трансляционное движение

ближайших, окружающих их молекул воды, другие ионы (почти все анионы, из катионов  $K^+$ , а также  $Pb^{++}$  и  $Cs^+$ ), наоборот, усиливают трансляционное движение ближайших молекул воды.

Влияние давления на энергию активации скачков отдельных ионов и молекул воды в растворах различно по знаку. У распространенных в природных водах ионов самодиффузия усиливается с увеличением давления, а у молекул воды, наоборот, уменьшается. Путем математических выкладок Самойлов и Сокотов доказывают, что увеличение давления с глубиной вызывает возникновение дополнительного потока ионов вниз, накладывающегося на общее движение артезианских вод в более глубокие зоны. Этим они объясняют первую общую черту гидрохимической зональности — нарастание минерализации с глубиной.

Для разных ионов дополнительные потоки и соответственно дополнительные скорости в направлении возрастания давления различны. У гидратирующихся ионов (большинство катионов, а также  $HCO_3'$  и  $CO_3''$ ) дополнительные скорости значительно меньше по сравнению с ионами, характеризующимися отрицательной гидратацией (большинство анионов).

По величине дополнительных скоростей движения вниз анионы располагаются в ряд  $HCO_3' < SO_4'' < Cl' < Br' < J'$ . С этим и связана обычно наблюдаемая вертикальная гидрохимическая зональность артезианских вод по анионам. Чем медленнее нисходящее движение какого-либо аниона, тем меньше глубина, начиная с которой он практически уже почти исчезает из состава артезианских вод.

Образование зональности обуславливает возникновение градиентов концентрации в растворах, что неизбежно ведет к возникновению диффузионных потоков вещества в направлении выравнивания концентрации. При некоторых условиях диффузия могла бы подавлять процессы, ведущие к образованию вертикальной зональности. Однако процесс диффузии затруднен встречным потоком вод, движущихся вниз. Чем медленнее нисходящее движение, тем сильнее проявляется диффузия. С другой стороны, большие скорости движения вод неблагоприятны для образования зональности, так как процессы самодиффузии не успевают проявиться. Существуют какие-то величины скоростей нисходящего движения, являющиеся определенными для образования зональности.

Общее количество катионов в нисходящих дополнительных потоках эквивалентно анионам, так как понятно, что движение разных ионов происходит при условии соблюдения электронейтральности раствора в целом. Однако дополнительные скорости нисходящих потоков большинства катионов различаются гораздо меньше, чем анионов. Поэтому вертикальная гидрохимическая зональность, связанная с влиянием увеличения давления на

процессы самодиффузии, должна проявляться для катионов менее отчетливо. Для катионов можно говорить лишь о тенденции распределения их по вертикали.

Для рассматриваемых дополнительных скоростей нисходящего движения катионов в артезианских водах Самойлов и Соколов предположительно намечают следующий ряд:  $K^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ .

По мнению Самойлова и Соколова, процессы самодиффузии развиваются в медленно движущихся артезианских водах и, протекая в течение длительного геологического времени, существенно изменяют состав тех растворов, которые поступают в артезианский бассейн.

Изложенная гипотеза имеет сторонников среди некоторых исследователей подземных вод. Так, З. В. Пушкина (1964) к числу основных факторов, определяющих изменение химического состава поровых вод, относит различие скоростей движения ионов сверху вниз под влиянием явлений гравитации и самодиффузии. Именно этим фактором, по утверждению Пушкиной, можно объяснить увеличение с глубиной минерализации поровых вод четвертичных и верхнесреднеплиоценовых отложений Южного Каспия. Автор приходит к весьма оригинальному выводу, что в силу непрерывно происходящих в составе поровых вод изменений восстанавливать первичную соленость водоемов по такому показателю, как содержание хлора, и таким геохимическим показателям, как отношение  $\frac{Cl}{Br}$ ,  $\frac{Cl}{SO_4}$ ,  $\frac{Cl}{HCO_3 + CO_3}$ , не представляется возможным.

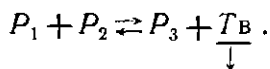
## 7. Смешение вод

Смешение вод в природе — один из наиболее быстро протекающих процессов, при котором могут одновременно захватываться очень большие объемы взаимодействующих вод. Этот процесс иногда неверно обозначают термином «метаморфизация вод». Впервые решение вопроса о смешении подземных вод было выполнено А. Н. Огильви (1925) при изучении причин загрязнения Кисловодского нарзана. Им было установлено и показано методом математического анализа, что при смешении двух различных вод (пресной и минеральной) получается серия промежуточных вод, по составу подчиняющаяся уравнению прямой вида

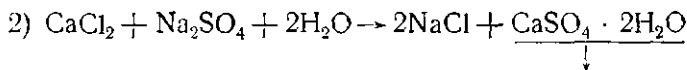
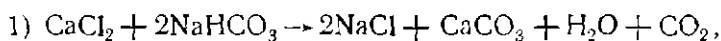
$$y = ax + b,$$

где  $y$  и  $x$  — содержание двух каких-либо составных частей в данном объеме воды;  $a$  и  $b$  — постоянные параметры, общие для данной пары составных частей и для всей группы вод, получаемой при смешении двух основных вод.

Опыты по исследованию процесса смешения, поставленные Л. С. Балашовым (1961), показали, что вывод А. Н. Огильви о строгом подчинении смешения вод уравнению прямой справедлив лишь в ограниченных пределах даже для случаев, когда одним из компонентов смешения является слабоминерализованная вода. Вероятной причиной отклонения этого процесса от прямолинейного закона является садка соли из смешивающихся растворов. В процессе смешения природных вод компоненты одной воды ( $P_1$ ) взаимодействуют с таковыми другой воды ( $P_2$ ). В результате образуется вода иного состава ( $P_3$ ) и может выпасть твердый осадок ( $T_B$ ). Подобное взаимодействие Валяшко (1952) изображает так:



Характер взаимодействия определяется минерализацией и химическим составом смешивающихся вод. Интенсивное выпадение осадков происходит при смешении вод, содержащих соли антагонисты, например  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ . В результате реакций:



формируется новая вода, не похожая на исходные воды.

Данными реакциями можно объяснить происхождение зоны хлоридных натриевых вод, прослеживаемой в некоторых артезианских бассейнах. Содержание хлоридов натрия в водах, сформировавшихся таким путем, иногда составляет, по данным Е. А. Барс (1958), 99% экв.

Смешение вод сопровождается выпадением карбонатов кальция, магния, железа, гипса, кремнезема. С этим явлением иногда связана вторичная известковистость и загипсованность геологического разреза.

По данным А. Я. Верте (1965а), на Балтийском побережье Эстонии и на его островах вследствие смешения подземных континентальных вод с морскими происходит осаждение из воды кальцита и кальматация этим минералом трещин в карбонатных породах водоносного горизонта. В результате этого уменьшаются водопрводящие свойства пород, что отрицательно сказывается на производительности эксплуатационных скважин. Во многих населенных пунктах стало трудно доставать пресную воду в нужном количестве.



Минерализация вод Балтийского моря намного ниже нормальных морских вод, однако в прибрежной полосе оно оказывает влияние на формирование состава вод верхних водоносных горизонтов. Как пишет Верте (1965а), движущиеся со стороны материка к морю гидрокарбонатные магниево-кальциевые подземные воды в зоне подпора морскими водами становятся сначала сульфатно-гидрокарбонатными магниево-кальциевыми, а затем по мере приближения к морю трансформируются в хлоридно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые, в гидрокарбонатно-хлоридные кальциево-натриевые и на самом берегу нередко становятся соленоватыми хлоридными магниево-натриевыми (терминология Верте), минерализация которых последовательно увеличивается.

Влияние морских солей, по утверждению Верте, прослеживается на низменных берегах в безнапорных водах четвертичных песков примерно на 0,3 км, а в водах трещиноватых известняков до 2—3 км от берегов залива.

Согласно И. Я. Пантелееву (1963), эссендукские соляно-щелочные воды образовались в результате смешения углекислых гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод из валанжина, безуглекислых хлоридных натриевых соленых вод из верхнего мела с безуглекислой гидрокарбонатно-хлоридной натриевой водой из альб-апта при участии процессов катионного обмена и десульфатизации. В. Н. Сурков (1959), смешивая эти воды в лаборатории, получил искусственную воду, сходную по составу с соляно-щелочными водами типа «эссендуки». Смешение производилось в следующих пропорциях: валанжинская углекислая вода 59%, альб-аптская пресная вода 25% и верхнемеловая соленая вода 16%.

## 8. Катионный обмен

Катионный обмен при соответствующих условиях может быть ведущим фактором метаморфизации природных вод. Экспериментально этот процесс изучался многими исследователями, но надлежащей увязки интерпретации лабораторных экспериментов с геологическими и гидрогеологическими данными до сих пор нет. Часто катионному обмену придается преувеличенное значение, при этом опускается из вида обратимость адсорбционных процессов и зависимость их от характера окружающей среды.

Более обстоятельно адсорбционные явления изучены в почвах. В развитии учения об обменно-поглолительной способности почв важнейшее значение имели работы К. К. Гедройца (1955). Изучение обменных реакций показало, что поглощение катионов при прочих одинаковых условиях зависит от их валентности, т. е. чем выше валентность катионов, тем сильнее они

поглощаются. В пределах одной валентности поглощение растет с увеличением атомного веса. Особую роль в реакциях катионного обмена играет ион водорода, что связано с его специфическими химическими и кристалло-химическими свойствами.

Реакция среды оказывает влияние на величину поглощения катионов. Водородные ионы конкурируют с другими ионами, присутствующими в растворе, и чем больше ионов  $H^+$ , тем сильнее они препятствуют вхождению других катионов в коллоидный комплекс. Обменная способность почвы повышается при увеличении рН раствора, с которым почва находится в равновесии.

Скорость обменных реакций, как показали опыты Гедройца, очень велика. Новейшие исследования в этой области показывают, что обменные реакции иногда доходят до равновесия через промежуток времени, исчисляемый днями. Весьма большое значение имеет для скорости реакций соотношение раствора и твердой фазы почвы. При низкой влажности почвы реакция протекает не так быстро, как в суспензии. В естественных условиях на скорости данной реакции сказывается медленная диффузия ионов, которая в свою очередь зависит от ряда причин, в том числе и от температуры.

По К. К. Гедройцу (1955), в почвах, помимо обменного поглощения катионов, наблюдается также необменное, при котором поглощенные катионы закрепляются в почве. Необменного калия и магния в почвах всегда больше, чем кальция, в то время как в составе обменных катионов резко преобладает кальций. При изучении явлений необменного поглощения катионов особое внимание исследователей привлекал вопрос о переходе катионов из обменного состояния в необменное.

Согласно гипотезе, высказанной Н. И. Горбуновым (1948), фиксация в необменной форме связана со старением и частичной кристаллизацией гелей почвенных коллоидов, ускоряемых высушиванием почвы. Кристаллизация гелей влечет за собой также уменьшение десорбции катионов при взаимодействии почвы с растворами.

Адсорбционные процессы в почвах изучались главным образом с точки зрения влияния их на физико-химические свойства почв. Изменения же, происходящие в почвенных водах, интересовали почвоведов в меньшей степени и оставались, как правило, вне поля их зрения. В таком же направлении исследовались обменные явления и в области грунтоведения.

Принципы учения Гедройца применимы и к горным породам. В последних необходимо различать две категории катионов: одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях (обменные катионы), а другие прочно закреплены в кристаллических решетках минералов и лишь с трудом могут переходить в раствор в результате разрушения решеток при выветривании (необменные катионы).

Ионный обмен также имеет место при процессах эпигенеза, происходящих на глубине, причем в этом случае участвуют не адсорбированные коллоидами ионы, а ионы, образующие кристаллическую решетку минералов. В результате такого ионного обмена совершается коренное преобразование минералов — альбитизация плагиоклазов, мусковитизация биотита и т. д. (глава IV, раздел 6). С этой точки зрения разделение катионов на обменные и необменные является условным.

Влияние катионного обмена на состав природных вод экспериментально изучалось С. А. Шукаревым (1930), М. Г. Валяшко (1952), А. Н. Бунеевым (1953), Н. В. Тагеевой (1955), А. И. Силиным—Бекчуриным (1956), К. Г. Лазаревым (1958) и др. Значение адсорбционных процессов в формировании грунтовых вод массивов орошения подробно освещено в трудах В. А. Ковда (1946) и в последнее время в работе П. А. Летунова (1958).

На основании произведенных многочисленных экспериментов рисуются реакции, которыми можно объяснить механизм образования тех или иных типов вод. Зависимость между концентрацией солей в растворе и величиной поглощения катионов некоторые исследователи выражают уравнениями. Оценка этих уравнений дана Горбуновым (1948), который отмечает, что ни одно из уравнений не дает полного совпадения с экспериментальными данными. Тем не менее, по мнению упомянутого автора, с помощью формул удастся устанавливать направление течения обменных реакций и характеризовать их с количественной стороны в достаточно широком диапазоне концентраций.

Н. И. Горбунов останавливается на следующем уравнении обменной адсорбции:

$$\frac{\sqrt{Ca}}{xNa} = k \frac{\sqrt{CCa}}{CNa},$$

где  $x$  — количество адсорбированного породой катиона;  $C$  — концентрация его в растворе;  $k$  — постоянная, зависящая от природы участвующих веществ.

Из уравнения видно, что обменная способность возрастает с повышением концентрации катионов в равновесном растворе. Горбунов выражает сомнение в применимости закона действующих масс к обменным реакциям.

Изложенные представления о процессах обмена в почвах, а следовательно, и в породах, не всеми считаются целиком правильными. Г. Л. Стадников в своей монографии о глинистых породах высказал резко отрицательное отношение следующими словами: «Все положения и выводы почвоведов (Вагелер, Гедройц) и химиков (Паули) о реакциях обмена в глинах и почвах неверны; все учение о поглощении коллоидами (гелями)

растворенных веществ, сведенное Фройндлихом к поверхностным и капиллярным явлениям, в основе своей не состоятельно и подлежит коренному пересмотру» (1957, стр. 371).

По Стадникову, при реакциях глинистых пород с растворами солей ( $\text{BaCl}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ ) происходит поглощение одного катиона и выделение другого, но этот процесс не представляет собой реакции обмена в обычном ее понимании химиками. Здесь имеют место два независимых процесса — поглощение одного катиона из раствора и выделение другого в раствор. Если бы в этом случае происходил обмен катионами, то, как пишет цитируемый автор, наблюдалась бы эквивалентность между количеством поглощенного и выделенного катиона, чего на самом деле нет.

Надо сказать, что Стадников располагал очень ограниченными возможностями для проведения своих опытов; экспериментальная база его крайне скудна, вследствие чего полученные им выводы представляются мало обоснованными. Трактую процессы в глинистых породах, он признает способность некоторых видов осадочных пород вступать в реакции обмена «пермутитового характера» с водными растворами. Расхождения, по существу, сводятся к отрицанию эквивалентности поглощенных и отданных в раствор катионов. Однако последние исследования в этой области подтверждают теорию Гедройца. Так, по К. Г. Лазареву (1958), правило эквивалентности обмена катионов соблюдается как при близкой к нейтральной ( $\text{pH}=6,0 \div 6,3$ ), так и при явно кислой ( $\text{pH}=3,0 \div 3,7$ ) среде.

Весьма серьезные разногласия выявляются при трактовке роли рассматриваемых процессов в формировании химического состава подземных вод. Большинство исследователей, особенно в области нефтяной гидрогеологии, склонно рассматривать катионный обмен как основной фактор метаморфизации подземных вод, действующий в разнообразной природной обстановке, но особенно большое значение приобретающий в глубинных застойных условиях, где обменные процессы протекают наиболее полно, что в конечном счете приводит к коренной метаморфизации вод.

А. Н. Бунеев (1953), признавая глубокую роль обменно-адсорбционных процессов, подчеркивает важное значение условий их течения. Он считает, что в результате катионного обмена существенные изменения совершаются в морских водах при взаимодействии их с материковыми глинами и в континентальных водах при взаимодействии с морскими осадками.

Теоретически адсорбционно-обменные явления между твердой и жидкой фазами могут возникать при наличии поверхности их соприкосновения. Следовательно, не только в рыхлых пористых породах, но и в скальных плотных породах будет иметь место обмен катионами с контактирующими водами. Но в последнем

случае обмен никак не фиксируется в составе воды, поскольку размер его совершенно ничтожен. Как показали экспериментальные исследования, катионный обмен в качестве фактора формирования химического состава вод явственно выступает в тонкодисперсных породах — чем тоньше материал, тем сильнее может проявляться действие этого фактора. Существенная метаморфизация состава вод за счет катионного обмена происходит в глинах, илах, глинистой коре выветривания.

Однако, по данным Ф. Д. Овчаренко (1961, стр. 128), изменение емкости катионного обмена с изменением размеров частиц присуще тем дисперсным минералам, у которых уменьшение размеров частиц сопровождается разрушением связей (каолинит). В минералах, у которых замещение обуславливается заменой в решетке (монтмориллониты), влияние размеров частиц не сказывается на суммарной емкости обмена.

Обменные катионы в породах имеют различное происхождение. Они появляются при выветривании горных пород в результате перехода катионов из необменного состояния в обменное; путем поглощения катионов терригенным материалом из вод бассейнов, в которых этот материал отлагался; за счет поглощения катионов из подземных вод, просачивающихся через толщу пород. В двух последних случаях происходит обменная реакция и часть обменных катионов, содержавшихся ранее в породе, переходит в природные воды. Стало быть, для суждения о характере поглощенного комплекса пород нужно знать последние этапы истории их формирования.

В изверженных породах поглощенный комплекс как таковой отсутствует, но в продуктах их выветривания обменные катионы могут содержаться в достаточном количестве. Характер их в первую очередь будет определяться составом присутствующих в материнской породе плагиоклазов. Состав последних меняется в довольно широких пределах в зависимости от преобладания в них альбитовой или анортитовой молекулы. В случае преобладания альбитовой молекулы плагиоклаз является преимущественно натриевым соединением, и в продуктах разрушения такого плагиоклаза содержится обменный натрий. При повышенном содержании анортитовой молекулы плагиоклаз представляет собой кальциевое образование. Продукты его выветривания содержат главным образом обменный кальций.

По аналогии можно полагать, что кора выветривания основных и ультраосновных пород содержит в основном обменные ионы магния. Кроме того, состав поглощенного комплекса продуктов выветривания изверженных пород в сильной степени зависит от физико-географических условий и стадии выветривания породы.

Если осадочная порода отлагалась в водной среде, то решающее значение в формировании поглощенного комплекса имеет

катионный состав вод бассейна седиментации. Осадочные породы пресноводных бассейнов чаще всего содержат обменный кальций, осадки же морских бассейнов, как полагают, — обменный натрий. В работе А. Д. Архангельского и Э. С. Залманзон (1930—1931) было впервые показано, что в аллювиальных глинах поглощенный кальций занимает первое место (19,96 мг/экв. на 100 г/породы), магний второе (4,93 мг/экв.), натрий ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) третье (1,38 мг/экв.). При обработке аллювиальных глин морской водой (Черное море) содержание поглощенного натрия возрастает до 15,9 мг/экв., а поглощенного кальция падает до 6,0 мг/экв., в то же время содержание поглощенного магния практически остается без изменения.

Различают континентальный и морской облик состава поглощенных оснований. Первый характеризуется резким преобладанием поглощенного кальция над поглощенным натрием, второй, наоборот, — поглощенного натрия над поглощенным кальцием. Такое разделение, с нашей точки зрения, является условным. Морские осадки, связанные с палеозойскими морями, могут содержать обменного кальция больше, чем натрия, так как, по нашему убеждению, в палеозое существовали моря с хлоридной кальциево-натриевой водой.

Отмеченная прямая зависимость характера поглощенного комплекса породы от материнского субстрата и условий первоначального образования осадка не всегда может сохраняться; она часто нарушается мигрирующими в толще пород водами. Для суждения о происходящих изменениях поглощенного комплекса нужно принимать во внимание катионный состав тех вод, во взаимодействие с которыми вступила данная порода. До наступления равновесия преобразуются как поглощенный комплекс породы, так и сама вода.

Согласно И. К. Кусковой (1960), какой бы не была порода, содержащая твердый карбонат кальция, по исходному составу своих поглощенных оснований после воздействия на нее какой-либо природной воды или раствора в поглощенном комплексе всегда будет преобладать кальций. Бескарбонатные породы, содержащие в поглощенном состоянии один кальций, после обработки их водами различной минерализации, содержащими в 1 л от 33,2 до 74,3% мг-экв. натрия и от 12,9 до 42,7% мг-экв. кальция, в основном не теряют своего континентального облика, сохраняя в поглощенном комплексе от 43 до 85% мг-экв.  $\text{Ca}^{++}$ . В породах, предварительно насыщенных натрием, после такой обработки количество поглощенного кальция составляет 32–36% мг-экв.

С некоторыми отклонениями обычно наблюдается нарастание или убывание оснований в поглощенном комплексе породы в соответствии с катионным составом воды. Однако абсолютное преобладание катиона в воздействующей воде может предreshать

его преобладание в комплексе поглощенных оснований только в том случае, если он обладает большой энергией вытеснения, или же при слабой энергии присутствует в воде в резко доминирующем количестве.

В природных водах совершается главным образом катионный, а не анионный обмен. Объясняется это тем, что коллоидный состав пород и почв образуется преимущественно из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других отрицательно заряженных частиц, поэтому они поглощают положительно заряженные ионы (катионы). Кроме адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция анионов (например, латеритными почвами). Однако этот процесс, имеющий, по-видимому, ограниченное распространение, очень мало изучен.

Попытаемся определить примерную роль катионного обмена в формировании химического состава подземных вод. Очевидно, в зависимости от глубины залегания водоносного горизонта катионный обмен выражается по-разному, поскольку с увеличением глубины изменяется физическое состояние водовмещающих пород и тип водного режима. В вертикальном разрезе земной коры принято выделять три гидродинамических зоны: верхнюю — интенсивного водообмена, среднюю — замедленного водообмена и нижнюю — весьма замедленного водообмена или застойных вод. Наиболее типичны верхняя и нижняя зоны.

В верхней зоне вода движется с относительно большими скоростями преимущественно в рыхлой среде, богатой коллоидами. Интенсивный водообмен ускоряет катионный обмен, породы взаимодействуют с поступающими новыми массами вод. В подобных условиях быстро наступает равновесие, влияние катионного обмена на состав воды сказывается в меньшей степени, чем при слабом водообмене. Более благоприятные условия создаются в глинистых отложениях, где движение настолько замедляется, что обменный процесс с одной и той же водой успевает завершиться полностью. Метаморфизация воды в результате катионного обмена обычно носит направленный характер. Особенно ярко эта направленность выражается при постоянном засолении или рассолении водоносного горизонта.

В. А. Сулиным (1948) отдельные этапы метаморфизации подземных вод положены в основу выделения так называемых генетических типов. Согласно ему, в процессе рассоления взаимопереход одного типа в другой совершается в следующей последовательности: хлор-кальциевый (IIIб) → хлор-магниевый (IIIа) → сульфатно-натриевый (II) → гидрокарбонатно-натриевый (I). При засолении смена гидрохимических типов осуществляется в противоположном направлении: гидрокарбонатно-натриевый (I) → сульфатно-натриевый (II) → хлор-магниевый (IIIа) → хлор-кальциевый (IIIб). Преобразование хлор-магниевого типа

в хлор-кальциевый совершается, по Сулину, в глубокопогруженных частях гидрогеологических структур.

М. Г. Валяшко (1939, 1952) предложил такую генетическую схему, которой он придает универсальное значение: карбонатный тип  $\rightleftharpoons$  сульфатный тип  $\rightleftharpoons$  хлоридный тип.

Схема Валяшко целиком повторяет генетические ряды Сулина. Она также показывает направление метаморфизации воды при засолении и рассолении.

В природе влияние катионного обмена нейтрализуется другими одновременно действующими факторами. Изучение составов вод различных комплексов пород позволяет заключить, что в зоне активного водообмена, особенно на коротких путях циркуляции, формирование гидрохимических типов чаще всего определяется составом материального субстрата, а не катионным обменом. Приведенные выше идеальные схемы скорее всего показывают тенденцию замены химизма вод в той или иной среде. В естественных условиях эти схемы редко реализуются до конца. В частности, хлор-кальциевый тип вод (конечная стадия метаморфизации) в верхней зоне встречается редко и выражен слабо.

Катионному обмену будет принадлежать ведущее положение в том случае, если сформировавшаяся где-то вода внедряется в чуждую для нее активную среду. Но и здесь в результате неоднократного водообмена роль адсорбционных процессов будет уменьшаться по мере приближения к равновесному состоянию между поглощенными и находящимися в растворе катионами. Правда, в верхней зоне запасы обменных катионов непрерывно пополняются за счет образования новых коллоидов и разрушения минералов. Но поскольку такой процесс осуществляется крайне медленно, то и влияние его на состав вод будет мало заметным.

Если гидрокарбонатные воды, сформировавшиеся в трещиноватой зоне щелочных гранитов, проникают в глинистые продукты выветривания этих гранитов, то тип вод остается неизменным, поскольку, как сказано, в поглощенном комплексе делювиальных суглинков щелочных гранитов находится обменный натрий. Более того, тип вод сохраняется и при фильтрации их через неактивные породы другого генезиса и состава, например песчаники, глинистые сланцы. Даже в толщах известняков сохраняется содовый тип вод, сформировавшийся в области питания, где развиты изверженные породы (Центральный Казахстан).

В подтверждение высказанных соображений приведем данные о распространении в некоторых районах тех гидрохимических типов, происхождение которых чаще всего связано с катионным обменом. Воды типов I и II довольно широко распространены, они могут иметь как первичное, так и вторичное происхождение, т. е. образовываться в результате катионного обмена



К типу IIIa относится современная морская вода и грунтовые воды континентального засоления. Последние часто могут быть и типа II. Воды типа IIIб составляют принадлежность гидрогеологически закрытых структур.

Подавляющее большинство исследователей трактует генезис вод типа IIIб как результат метаморфизации хлоридных натриевых вод путем катионного обмена. Во всяком случае первичное происхождение подобных вод допускается как редкое исключение. Следовательно, присутствие в водоносных горизонтах вод типа IIIб безошибочно указывает на течение адсорбционно-обменных процессов. По распространенности вод указанного типа можно получить некоторое представление о роли катионного обмена в формировании гидрохимических типов зоны активного водообмена. Более благоприятные условия для образования вод типа IIIб создаются в районах с аридным климатом, где воды обладают в общем повышенной минерализацией и часто принадлежат к хлоридному классу.

Перейдем к конкретным объектам. На обширной территории Центрального Казахстана, в глинистой пустыне Бет-Пак-Дала, Северном Приаралье были зарегистрированы единичные случаи появления вод весьма слабо выраженного типа IIIб в озерно-аллювиальных и покровных глинистых отложениях (Посохов, 1960). В Таласс-Чуйской впадине (Южный Казахстан) грунтовые высокоминерализованные воды на отдельных участках залегают в глинах и суглинках, но тип IIIб встречается редко и выражен слабо (Посохов, 1961а). Обширный гидрохимический материал, привозимый ежегодно из разных районов Советского Союза студентами-гидрогеологами Новочеркасского политехнического института, также указывает на то, что воды типа IIIб и верхних водоносных горизонтов встречаются редко. Причина данного явления не в том, что адсорбционно-обменные процессы выражены в верхней зоне слабо, а в том, что гидрохимическая обстановка здесь не благоприятствует сохранению вод типа IIIб ввиду повсеместного присутствия их антагонистов — вод типов I и II.

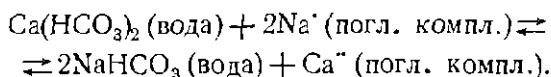
Обратимся теперь к районам со специфическими гидрохимическими условиями, особенно благоприятствующими протеканию обменных явлений и формированию вод типа IIIб. Такие условия создаются в районах, недавно покрывавшихся морем, в которых имеет место наложение континентального генетического цикла на морской цикл. Ушедшее море оставило после себя соли в твердой и жидкой фазах. Эти соли в настоящее время подвержены перераспределению под воздействием поверхностного и подземного стока. На одних участках здесь идет рассоление, а на других — интенсивное засоление.

Подобные гидрохимические процессы совершаются теперь в Прикаспийской низменности. Произведенная нами обработка

результатов анализа 1560 проб грунтовых вод Западного Прикаспия (Посохов, Гордсев, 1962) показала широкое разнообразие их химизма, выраженного всевозможными ассоциациями ионов, что подчеркивает сложность их формирования.

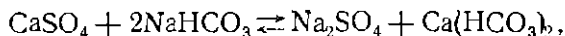
Исследованные воды распределились по типам так: тип I — 20,5%, тип II — 27,6%, тип IIIa — 31,2%, тип IIIб — 20,7%. Минерализация вод типов I и II находится в пределах 3—10 г/л, минерализация же вод типов IIIa и IIIб — преимущественно от 10 до 50 г/л. Пресобладающее значение типа IIIa связано с морским происхождением ионно-солевого состава вод района.

Наиболее интенсивно соли выносятся по склонам понижений, под днищами которых образовались линзы пресных и соленых вод. В этих условиях формируются воды типа I (содового) и часто типа II. Образование содовых вод на участках интенсивного выщелачивания и промыва пород обязано течению реакции

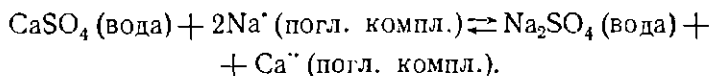


Очевидно, содообразование по этой реакции протекает интенсивно, поскольку в линзах Прикаспийской низменности встречаются воды, содержащие 80—90% экв. гидрокарбоната натрия.

В рассматриваемых условиях образование вод типа II может происходить двумя путями: 1) в результате взаимодействия содовых вод с гипсом или с сульфатно-кальциевыми водами согласно реакции

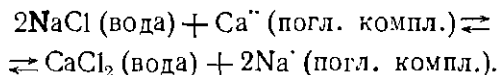


2) в результате катионного обмена по схеме



В Западном Прикаспии обнаруживаются почти чистые сульфатно-натриевые воды.

Наконец, происхождение вод типа IIIб следует поставить в связь с реакциями катионного обмена по схеме



Содержание хлоридов кальция обычно не превышает 5—10% экв. и только в единичных случаях достигает 40—50% экв. Образование вод с высокой концентрацией хлоридов кальция мы не считаем возможным объяснять приведенной реакцией, так как

кальций сильнее адсорбируется коллоидами, чем натрий. Внимательный анализ гидрогеологической обстановки доказывает связь подобных вод с подтоком глубинных рассолов типа IIIб.

Прикаспийская низменность прорезана широкой Волго-Ахтубинской поймой. Породы, слагающие эту пойму, не содержат морских солей. Грунтовые воды поймы питает река. Формирование их состава совершается под влиянием испарения и взаимодействия с породами и почвой. Это типичные воды континентального засоления. Нами обработаны результаты анализа 500 проб грунтовой воды, отобранных из скважин, заложенных в пойме. Минерализация характеризуемых вод преимущественно от 0,6 до 3,0 г/л, редко выше.

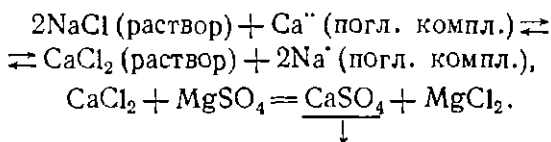
Процесс увеличения минерализации вод здесь не сопровождается резкими изменениями их химического состава, так как диапазон минерализации невелик. Грунтовые воды Волго-Ахтубинской поймы принадлежат в основном к гидрокарбонатному и сульфатному классам, группе натрия и кальция. Они типа II, изредка типа I. Представители типа III в основном отсутствуют. Такой сравнительно однообразный состав обусловлен тем, что на территории поймы нет условий для интенсивного проявления адсорбционно-обменных процессов. В поглощенном комплексе водовмещающих пород чаще главную роль играют ионы кальция и магния, которые в достаточном количестве имеются и в самих водах. Высокоминерализованных хлоридно-натриевых вод, которые могли бы активно взаимодействовать с породами, здесь очень мало.

Благоприятная обстановка для адсорбционно-обменных явлений создается на массивах орошения. Приведем показательные сведения из монографии П. А. Летунова (1958) о характере метаморфизации грунтовых вод в низовьях р. Амударьи. Минерализация грунтовых вод вблизи р. Амударьи и оросительных каналов мало отличается от речной, тогда как в удалении от них в бессточных впадинах достигает 70—80 и 200 г/л. Процесс концентрирования амударьинской воды совершается в условиях постоянного взаимодействия с водовмещающей породой. По мере концентрирования под влиянием испарения (упаривания) породы обогащаются карбонатами кальция, магния и гипсом, а в связи с этим изменяется содержание в воде ионов кальция, натрия, магния, гидрокарбонатного, сульфатного. Содержание ионов хлора увеличивается обычно пропорционально росту минерализации, что нельзя сказать об ионах натрия, обнаруживающих более сложную зависимость от степени сгущения воды. Этим доказывается наличие реакции катионного обмена.

Характер метаморфизации грунтовых вод в низовьях р. Амударьи установлен Летуновым путем сопоставления их состава с составом исходной амударьинской воды, при этом также учитывались изменения в поглощенном комплексе почв

соответствующих участков. При минерализации до 2—3 г/л грунтовая вода сохраняет химическое сходство с речной, оставаясь гидрокарбонатно-сульфатной магниево-натриево-кальциевой (по терминологии Летунова). В ходе дальнейшего упаривания грунтовые воды переходят в широкий интервал хлоридно-сульфатных вод с постепенным нарастанием относительной роли хлоридов. Меняется также катионный состав в сторону преобладания магния и особенно натрия над кальцием. Данная стадия сохраняется до минерализации около 26 г/л. Выше этого предела наступает сульфатно-хлоридная стадия, для которой присущ кальциево-магниевый состав.

При минерализации 28—30 г/л из состава грунтовых вод исчезает  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , уменьшается содержание  $\text{MgSO}_4$  и появляется  $\text{MgCl}_2$ , т. е. тип II, свойственный амударьинской воде, трансформируется в тип IIIа. Это обстоятельство связано с реакциями катионного обмена и осаждением из раствора гипса:



При концентрации порядка 120—160 г/л заканчивается вытеснение кальция, поглощенного из речной воды, и начинается вытеснение кальция, содержавшегося первоначально в почвах и грунтах до взаимодействия их с речной водой.

Просматривая помещенные в книге Летунова таблицы результатов анализа грунтовых вод, приобретших высокую минерализацию в результате испарения, мы не обнаружили среди них представителей типа IIIб. Стало быть, в этих условиях метаморфизация воды в процессе упаривания и взаимодействия с грунтами ограничивается переходом типа II в тип IIIа.

В другом направлении метаморфизация вод идет в условиях «промывного» типа водного режима почв в низовьях Амударьи, т. е. при их рассолении при поливах, паводках и т. д. В подобных условиях даже при малой минерализации грунтовые воды отличаются повышенным содержанием магния. Начальная фаза промывки характеризуется резким повышением минерализации и хлоридности грунтовой воды, появлением в ее составе  $\text{MgCl}_2$  и даже незначительных количеств  $\text{CaCl}_2$ . В этой фазе происходит рассоление солончаков и засоление грунтовых вод. Появление  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  Летунов связывает не с реакциями катионного обмена, а с выщелачиванием этих солей из солончаков.

Последующее опреснение почв и грунтов знаменуется появлением в растворе сульфата магния и исчезновением хлористого кальция при опреснении грунтовых вод примерно до 20 г/л. С дальнейшим опреснением еще заметнее уменьшается хлорид-

ность, воды становятся хлоридно-сульфатными. До самых малых наблюдаемых минерализаций (4 г/л) в составе грунтовых вод сохраняется  $MgCl_2$ , отмечается повышенное содержание  $MgSO_4$  и совершенно отсутствует  $Na_2SO_4$ . Следовательно, в процессе промывки солончаков вначале возникает тип IIIб, переходящий в устойчивый тип IIIа.

Изложенная схема метаморфизации в ходе опреснения отличается от схемы Сулина, в которой имеется сульфатно-натриевая стадия. Возможно, в данных условиях такая стадия возникнет при дальнейшем рассолении водоносного горизонта.

Какова роль катионного обмена в глубинной обстановке? Обратимся к составу глубинных вод. В пределах платформенных депрессий широким региональным развитием пользуются весьма однотипные в гидрохимическом отношении воды, не имеющие аналогов как на поверхности, так и в верхних водоносных горизонтах. Это бессульфатные, хлоридные, натриевые, кальциевые рассолы (тип IIIб), в которых на долю хлоридов кальция приходится 20—50% экв. В некоторых случаях они почти целиком состоят из хлоридов кальция. рН рассолов колеблется обычно от 3 до 5.

Происхождение подобных рассолов нельзя объяснить ни выщелачиванием, ни растворением соленосных пород. Они также резко отличаются от современной морской воды. Если считать состав морской воды неизменным в течение геологического времени, то вполне логично рассматривать хлоридные кальциевые рассолы как продукт глубокой метаморфизации хлоридных натриевых вод, тем более, что такое объяснение находит подтверждение в экспериментальных исследованиях реакции катионного обмена. И действительно, данная точка зрения в настоящее время является господствующей.

Согласно Сулину (1948), в глубоко погруженных частях гидрогеологически закрытых структур воды хлор-магниевого (IIIа) типа преобразуются в высокоминерализованные воды хлор-кальциевого (IIIб) типа, вследствие того что в глубинной обстановке идут процессы метаморфизации солевого состава вод и накопление в них хлоридов кальция. Последние накапливаются благодаря реакциям катионного обмена, которые протекают в сторону вытеснения поглощенного кальция пород натрием подземных вод. Таким образом, хлориды кальция — специфический компонент подземных вод глубинной обстановки. Идеи В. А. Сулина получили потом развитие в работах М. А. Гатальского, В. А. Кротовой, Е. А. Барс и др.

Изложенная трактовка вопроса, несмотря на ее подкупающую стройность и кажущуюся логичность, по нашему мнению, все же не может быть признана удовлетворительной. Подробный разбор теории метаморфизации дан нами в специальной статье (1962а).

Чтобы определить значение катионного обмена в глубинных условиях, следует принять во внимание следующее обстоятельство. По мере углубления в недра земли наблюдается тенденция к ухудшению условий для обменно-адсорбционных процессов. С уплотнением осадка и постепенным превращением его в горную породу происходят существенные изменения в коллоидально-химических системах. Благодаря самопроизвольному старению коллоидов породы из активных превращаются на глубине в химически пассивные.

Е. А. Шурыгиной (1958) сделана попытка проследить процесс старения почвенных коллоидов. Ею были поставлены опыты по исследованию старения гидроокисей железа и алюминия, приготовленных лабораторным путем. Самопроизвольное изменение коллоидов во времени заключается в приобретении аморфными частицами более упорядоченного расположения, а затем кристаллического строения. Кристаллизация сопровождается уменьшением общей поверхности коллоидов (уменьшение степени дисперсности) и дегидратацией. В ходе проведения опыта за пять лет гель потерял 10% воды. Одновременно с обезвоживанием совершается закрепление в геле части адсорбированной воды. В результате самопроизвольного старения гель железа превратился в смесь минералов гидрогетита и гидрогематита, а гель алюминия перешел в гидраргиллит.

Формирование химического состава подземных вод совершается главным образом в верхней зоне осадочных толщ. Катионный обмен в глубинных горизонтах проявляется неизмеримо слабее, чем в верхних. Причины этого следующие:

- 1) переход катионов из обменного состояния в несобменное вследствие уплотнения, кристаллизации пород и старения коллоидов;

- 2) отсутствие каких-либо источников образования новых коллоидов, за исключением отдельных частных случаев;

- 3) литология водоносных горизонтов, представленных в основном либо плотными трещиноватыми породами, либо песчаными отложениями, в которых коллоидный комплекс очень беден;

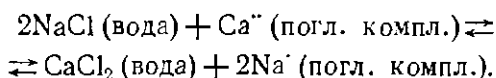
- 4) кислая среда ( $pH=3-5$ ), подавляющая процессы катионного обмена между водой и вмещающей породой.

А. Н. Козин (1958) провел исследования поглощенного комплекса пород зоны разлития хлоридных натриево-кальциевых рассолов со специальной целью «понимания причин широкого распространения в недрах Куйбышевской области вод хлор-кальциевого типа» (стр. 120). Он изучал состав поглощенных оснований глин и алевролитов продуктивных горизонтов девона карбона и перми. Конечно, не эти породы являются главными аккумуляторами рассолов, тем не менее полученные результаты представляют значительный интерес.

По Козину, состав поглощенных оснований упомянутых пород изменяется в больших пределах. Уже этот вывод говорит не в пользу теории метаморфизации. Если катионный состав рассолов обусловлен адсорбционными процессами, то они должны были бы обнаруживать, как и вмещающие их породы, широкое разнообразие в катионной части. Особого внимания заслуживает факт установления Козиным пород со «сверхконтинентальным обликом поглощенных оснований» (стр. 133), у которых отношение обменного кальция к обменному натрию больше 14,5. Как он пишет, эти породы возникли не в условиях пресноводных бассейнов. По своей характеристике с точки зрения фауны и содержанию малорастворимых солей они являются морскими отложениями. Козин называет такой поглощенный комплекс пород морского генезиса «перерожденным» из морского облика в континентальный. Подобные морские породы с континентальным обликом поглощенного комплекса широко распространены в разрезе палеозоя.

Глины и алевролиты палеозоя со сверхконтинентальным обликом поглощенных оснований, по Козину, имеют непосредственное отношение к генезису пластовых вод хлор-кальциевого типа, являющегося «господствующим (почти единственным) типом пластовых вод Куйбышевского Поволжья и всей территории Русской платформы» (1958, стр. 139).

Для объяснения причин появления вод типа IIIб в данных условиях Козин привлекает известную реакцию:



При такой трактовке вопроса судьба натрия представляется весьма туманной. В самом деле, поглощенный комплекс характеризуемых глин и алевролитов первоначально носил морской облик, т. е. был сугубо натриевым (отношение обменного кальция к обменному натрию равно 0,4). Затем он подвергся перерождению, как полагает автор, под воздействием органического вещества и сделался «сверхконтинентальным». В дальнейшем эти глины и аргиллиты вступили во взаимодействие с морскими водами, обогатили их кальцием и в то же время сохранили свой сверхконтинентальный комплекс. Куда же уходил обменный натрий из поглощенного комплекса глин и алевролитов в процессе его перерождения и потом из морской воды в ходе ее метаморфизации? Не проще ли допустить, что высокое содержание обменного кальция в глинах и алевролитах является первичным и может служить доказательством хлоридного натриево-кальциевого состава вод палеозойских морей.

И еще одно возражение. Для формирования залегающих в недрах платформенных депрессий огромных ресурсов рассолов

типа IIIб породы, вмещающие их, должны были бы также содержать соответствующие огромные запасы обменного кальция. Но если исходить из постоянства состава морских вод, то поглощенный комплекс водовмещающих морских палеозойских пород должен был бы иметь морской облик, что полностью исключает предположение о наличии в нем значительных количеств поглощенного кальция, способного перейти в водную фазу путем обменных реакций.

Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловская (1959) изучали состав поглощенных оснований в породах при равновесии с современными пресными и морскими водами по разработанной ими методике. Наивысшее содержание в поглощенном комплексе щелочноземельных элементов наблюдается для пресных вод. В морских водах оно уменьшается по мере роста концентрации морской воды, достигая наиболее низких значений при равновесии с концентратом морской воды, отвечающим началу садки галита. Поглощенный комплекс пород, равновесных с морской водой, концентрированной до садки эпсомита, редко отличается повышенным содержанием калия и магния.

При инфильтрации морских вод в породы, находящиеся в равновесии с пресными кальциевыми водами, реакции катионного обмена будут направлены в сторону образования в растворе хлоридов кальция. Этот процесс, однако, не может увеличаться накоплением в морской воде больших количеств названного компонента, поскольку концентрация кальция в пресных водах невелика. Уместно здесь привести данные О. В. Шишкиной (1957, 1960) по исследованию иловых растворов Черного моря. Пробы илов отбирались на траверзе г. Ялты. Отжатые из илов растворы по химическому составу отличались от воды Черного моря. Начиная с глубины 440—450 см, тип IIIа, свойственный черноморской воде, трансформировался в тип IIIб. Понижилась также суммарная концентрация солей с 21,2 до 14,5 г/л. По Шишкиной, метаморфизация воды связана с процессами катионного обмена между жидкой и твердой фазами: с глубиной увеличение содержания кальция почти эквивалентно уменьшению концентрации натрия. Тип IIIб илового раствора выражен слабо, на долю хлоридов кальция приходится 17,5% экв. Появление таких количеств хлоридов кальция в морской воде вполне естественно, так как последняя вступает во взаимодействие с прибрежными отложениями, богатыми поглощенным кальцием.

В заключение остановимся на значении фактора времени в процессе катионного обмена. Существует предположение, как уже сказано, что хлоридно-натриевые рассолы, покоясь в течение многих миллионов лет в замкнутых геологических структурах, постепенно метаморфизуются в хлоридно-натриево-кальциевые и даже в хлоридно-кальциевые (по преобладающим



ионам). Иначе говоря, в застойных условиях на больших глубинах под влиянием главным образом катионного обмена формируется ярко выраженный гидрохимический тип IIIб.

Если бы породы, вмещающие подземные рассолы были континентального происхождения (на самом деле они в основном морского) и содержали поглощенный комплекс континентального облика то при таком допущении встретились бы трудности в трактовке генезиса подобных своеобразных однотипных рассолов за счет катионного обмена. При всякого рода геологических экстраполяциях мы должны исходить из основных физико-химических законов. Ионы кальция как двухвалентные поглощаются в 4—5 раз сильнее, чем ионы натрия, и продолжительность нахождения вод в недрах никак не может изменить это соотношение. Для полного завершения обменно-адсорбционных реакций требуется некоторый конечный промежуток времени, так как данный процесс не совершается с медленностью, присущей явлениям геологического порядка.

Экспериментально доказано образование вод типа IIIб за счет катионного обмена. Однако в результате опытов А. Н. Бунеева, Н. В. Тагеевой, А. И. Силина-Бекчурина получались растворы, в которых количество  $\text{NaCl}$  всегда преобладало над  $\text{CaCl}_2$ . Рассолы в процессе обмена с осадочными породами, даже полностью насыщенными  $\text{Ca}^{++}$ , ввиду большей энергии поглощения  $\text{Ca}^{++}$ , чем  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Na}^+$ , должны оставаться существенно хлоридными магниевыми или хлоридными натриевыми, хотя и содержащими  $\text{CaCl}_2$ . Конечно, в лаборатории, создавая искусственные условия, можно получить воду любого ионного состава. Например, К. Г. Лазарев (1958) в результате опыта по катионному обмену получил раствор, в солевом составе которого содержалось 80% хлористого кальция. В его опыте образец глинистого грунта предварительно подвергался обработке раствором хлористого кальция с целью насыщения поглощающего комплекса взятого грунта исключительно ионами кальция. Затем образец промывался дистиллированной водой до полного удаления из него остатков раствора  $\text{CaCl}_2$ . После этого через образец фильтровался раствор хлористого натрия и в самой первой порции фильтрата обнаружено было 80% экв.  $\text{CaCl}_2$ . В последующих порциях фильтрата содержание хлористого кальция резко падало.

Такого рода экспериментальные данные могли бы объяснить образование в специфической обстановке локальных скоплений рассолов хлор-кальциевого типа. Но ведь подобные рассолы развиты в нижних горизонтах мультимасштабных структур огромных районов, залегают они в породах различного литологического состава, содержащих коллоиды или полностью лишенных таковых. Следовательно, причину следует искать не в катионном обмене, а в действии фактора регионального значения.

## ВЫВОДЫ

1. Из рассмотренных в данной главе физико-химических факторов более ясной и определенной в формировании химического состава подземных вод представляется роль химических свойств элементов, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий и растворимости солей. Все эти факторы обуславливают миграционную способность ионов в подземных водах.

2. Процессы смешения вод в соответствующих условиях могут явиться ведущим фактором формирования их химического состава и минерализации. Эти процессы играют ведущую роль в зоне смешения современных инфильтрационных вод и древних погребенных рассолов, вызывая образование новых гидрохимических типов подземных вод.

3. Гравитационная дифференциация вод по их удельному весу при отсутствии выдержанных глинистых водоупоров между водоносными горизонтами приводит к средоточию в нижних частях артезианских бассейнов высокоминерализованных вод и к образованию вертикальных гидрохимических зон.

4. Одним из возможных видов перемещения солей в глинах и илах является движение их под влиянием диффузионных и осмотических сил. Количественной оценки скорости течения этих процессов, по существу, нет. Скорость диффузии и осмоса определяется не только гранулометрией глин и илов, но и характером координаций и связей их частиц. Поэтому экспериментальные работы по изучению этих процессов рациональнее ставить на природных объектах.

5. Катионный обмен приобретает ведущее значение в условиях неустойчивого водного режима, сопровождаемого резким увеличением или уменьшением минерализации подземных вод, и особенно в грунтовых водах районов, переживших смену палеогеографических условий. В последних в основном благодаря катионному обмену при участии других второстепенных факторов образуются разнообразные гидрохимические типы.

6. В зоне интенсивного водообмена за счет реакций катионного обмена могут возникать различные гидрохимические типы, однако «чистота» типов различная. Лучше всего выражены типы I и II; встречаются почти чистые гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые воды. Слабее выражен тип IIIa и совсем слабо тип IIIб.

7. В глубинной обстановке в условиях застойного или замедленного водообмена значение адсорбционно-обменных процессов должно снижаться ввиду общего уменьшения коллоидности пород и перехода обменных катионов в необменное состояние. Происхождение широко распространенных вод в глубинной зоне ярко выраженного типа IIIб нельзя связывать с реакциями катионного обмена.

## Глава VII

### ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

К рассматриваемой группе факторов относятся температура, давление, внутривидовое испарение, время и пространство.

#### 1. Температура

Колебания температуры изменяют свойства воды как растворителя: с повышением температуры изменяется растворяющая способность воды. Наиболее распространенные в природных водах соли, обуславливающие их минерализацию, по-разному реагируют на температурный фактор: растворимость одних солей сильно увеличивается с ростом температуры, других, наоборот, падает; некоторые соли слабо реагируют на изменение температуры (см. табл. 8).

Общий принцип смещения равновесий, указанный Ле-Шателье еще в прошлом столетии, охватывает как химические, так и физические явления. Этот принцип был выражен следующим образом: если на равновесную систему производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону, указываемую этим воздействием, и до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно внешнему действию. В применении к химическим реакциям принцип Ле-Шателье означает, что повышение температуры благоприятствует реакциям, происходящим с поглощением тепла. Увеличение внешнего давления благоприятствует реакциям, происходящим с уменьшением объема, т. е. в сторону образования меньшего числа молекул (для газообразных веществ). Используя этот принцип, можно судить о направленности ряда реакций в глубинных зонах земной коры.

С ростом температуры увеличивается диссоциация воды, так как такой процесс является эндотермическим. В результате

повышения температуры и одновременно давления изменяется не только химический состав воды, но и ее реакционная способность. В условиях повышенных температур гидролизу подвергаются наряду с простыми солями силикаты и алюмосиликаты. Интересно подчеркнуть, что при температуре 100° рН воды будет не 7, а 6,1.

Как следует из главы VI, растворимость натриевых солей в общем увеличивается с возрастанием температуры, а кальциевых солей (за исключением  $\text{CaCl}_2$ ) уменьшается. Растворимость кремнезема в определенных условиях пропорциональна росту температуры. Растворимость  $\text{MgCO}_3$  даже в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , с увеличением температуры от 13 до 100° падает с 28,4 г/л до нуля. Аналогично изменяется и растворимость карбонатов кальция.

Растворимость углекислоты с ростом температуры и давления заметно увеличивается (Малинин, 1959). Увеличивается растворимость с возрастанием температуры многих соединений мышьяка и бора (Крайнов, Корольков, 1964).

При очень высоких температурах растворимость хлоридов резко изменяется. Растворимость галита, например, при повышении температуры от 25 до 450° увеличивается в 3 раза, а сильвина — более чем в 6 раз (по В. И. Кононову, 1965). Температура существенно повышает растворимость кварца и кремнекислоты. Так, например, при температуре 50° количество выщелоченного кварца в 1,7 раза выше, чем при 25° за одно и то же время (Кабанова, 1960). Краускопф (Krauskopf, 1956) указывает, что растворимость аморфной кремнекислоты зависит от температуры линейно. При 0° растворяется до 60—80 мг/л аморфного кремнезема, при 25°—100—140, при 85—90°—300—380 мг/л. Согласно японским исследованиям (Okamoto, Takeshi, Ratsumi, 1957), с повышением температуры растворимость аморфной кремнекислоты резко увеличивается, составляя при 155° 700 мг/л, а при температуре 200° около 900—1100 мг/л.

В. Ф. Дерпгольц (1966) приводит следующие сравнительные значения растворимости хлористых солей в зависимости только от температуры в интервале 0—300° в г/кг (не на литры):

| $T^\circ$         | 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 |

Таким образом, наибольшей растворимостью из хлоридных солей обладает хлористый кальций, а наименьшей — хлористый натрий.

Согласно Кононову (1965), температура является решающим фактором в формировании геохимических особенностей гидро-

терм, поскольку от нее зависят физико-химические свойства воды. Она не только влияет на характер, интенсивность и направление взаимодействия вод и пород, под воздействием температур происходит выпаривание подземных вод и увеличение их минерализации. Так, на ключевой площадке Больших Банных источников на Камчатке температура вод даже в соседних грифонах различна. С увеличением температуры этих источников от 20 до 100° и более общая минерализация вод в среднем возрастает от 56 до 1116 мг/л, содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  — от 4 до 445 мг/л,  $\text{Cl}^-$  — от 0,8 до 100 мг/л. Особенно характерно увеличение в более горячих водах содержания кремниевой кислоты, от 6 до 200 мг/л. Количество же ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в водах сначала возрастает с увеличением температуры, а затем снижается. Это может свидетельствовать о выпадении из раствора карбонатов кальция и магния при дегазации гидротерм.

Величина температуры определяет фазовые переходы воды, течение биохимических реакций и скорость химических реакций. Для биохимических процессов характерным порогом является 50° — начало свертывания белков и замирание органической жизни, хотя жизнедеятельность некоторых видов бактерий возможна и при больших температурах.

Изменение температуры сказывается на вязкости воды. Единица вязкости — сантипуаз — определена при температуре 20°. При охлаждении воды до 0° вязкость воды достигает 1,789 сантипуаза, а при нагревании до 100° уменьшается до 0,284 сантипуаза. С температурными условиями тесно связана степень подвижности воды и проницаемость пород. В результате повышения температуры с глубиной происходит освобождение физически связанной воды и увеличение пористости горных пород и их фильтрационной способности.

Существуют три характерные температурные точки, соответствующие переходу воды из жидкого состояния в твердое и парообразное; первая 0°, вторая 100° и третья 374°. В обстановке водоносного пласта точки фазового перехода могут не совпадать с указанными температурами. К характерным точкам следует отнести и температуру +4°, при которой плотность воды наибольшая.

Исследование строения жидких растворов с помощью рентгеновских лучей показывает, что различные ионы в растворе влияют на структуру воды (Данилов, 1936), «укрепляя» или «разрыхляя» раствор. Это же подтверждается исследованием критических температур водных растворов, содержащих те или иные ионы и гидраты. Все растворы имеют более высокую критическую температуру по сравнению с критической температурой чистой воды (374°). Наличие ионов натрия очень повышает критическую температуру раствора (Хитаров, Иванов, Ротман, 1939). В многокомпонентной системе это влияние различных

ионов весьма сложное. Критическая температура зависит от состава компонентов и их концентраций. Однако возрастание критической температуры с повышением концентрации раствора проявляется резко только в простых по составу растворах; в сложных растворах это возрастание замедляется. По мнению В. И. Вернадского (1933), для растворов, существующих в глубоких частях земной коры в обстановке высоких давлений, критическая температура может достигать 425°.

Таким образом, в процессе циркуляции подземных вод из верхних холодных горизонтов в нижние нагретые температура выступает в роли косвенного фактора метаморфизации химического состава вод. По мере опускания подземных вод под воздействием температурного градиента некоторые соли, выпадая в осадок, постепенно уходят из раствора и заменяются такими солями, для которых высокотемпературная обстановка более благоприятна. В связи с этим изменяется гидрохимический тип воды. Хотя некоторые типы вод (например, хлоридные натриевые) могут существовать в очень широком диапазоне температур, тем не менее для каждой температурной зоны характерен свой особый химический состав.

В сказанном можно убедиться на примере районов с глубокой циркуляцией подземных вод и с развитием геохимически инертных пород. Слабоминерализованные термы северных цепей Тянь-Шаня являются по катионному составу натриевыми, хотя в области их питания распространены гидрокарбонатные кальциевые воды. На больших глубинах, где господствуют высокие температуры, гидрокарбонатные кальциевые воды становятся неустойчивыми и метаморфизуются в силикатно-гидрокарбонатные натриевые, что сопровождается образованием минерала кальцита. В данном примере наряду с метаморфизацией вод происходит обогащение их ионами путем растворения силикатов натрия.

Подземные воды, погружаясь в недра земли, подвергаются воздействию региональных геотермических полей, обусловленных общим геотермическим градиентом, или локальных термических аномалий, возникающих при внедрении магматических масс. По данным Г. С. Лавринга (1959), температура пород при внедрении интрузии увеличивается до 500—1200°. Стало быть, магматические очаги могут рассматриваться как активизаторы гидрохимических процессов.

Величина геотермического градиента зависит от характера геологических структур, литологического состава пород и других обстоятельств. В среднем для верхней части стратисферы температура на каждый километр глубины увеличивается на 32,9°; на глубине 20 км вероятное ее значение около 600°, а на нижней границе земной коры — 1000—1100° (Богородицкий, 1964). Подземная гидросфера содержит преимущественно термальные

воды, и только небольшая зона вод и пород земной коры является охлажденной. Как показало бурение, уже на глубине 2000—3000 м вскрываются воды с температурой 70—100° и более. Проявление глубоких вод стратисферы можно наблюдать в районах тектонических нарушений, где эти воды выходят на поверхность в виде горячих источников или парогидротерм.

Как указывает Б. Ф. Маврицкий (1964), в артезианских бассейнах (Западно-Сибирском, бассейнах Предкавказья и др.) гидрокарбонатные кальциевые воды обычно находятся в зоне холодных вод и редко встречаются воды с температурой выше 20°. Сульфатные воды встречаются в температурных зонах до 50°, в условиях которых активно протекает процесс десульфатизации, приводящий к исчезновению подобного состава вод в более высокотемпературных зонах. Наблюдаемые в районах современного вулканизма сульфатные кислые воды с температурой выше 50°, как правило, связаны с окислением в поверхностных условиях сероводорода и сернистого газа, поднимающихся из глубины. Хлоридные воды встречаются в любых температурных зонах. В зонах современного и молодого вулканизма термальные воды с температурой более 100°, выходящие на поверхность, как правило, являются хлоридными натриевыми.

Необходимо отметить, что на большой глубине прослежена зона термальных хлоридных рассолов типа IIIб. Эти рассолы по преобладающим катионам местами являются кальциево-натриевыми, натриево-кальциевыми и даже кальциевыми. В Восточной Сибири и США обнаружены весьма крепкие (500—650 г/л) термальные хлоридные рассолы, состоящие на 80—90% из хлоридов кальция. Как показали наблюдения (Пиннекер, 1964), рассолы указанного состава, по-видимому, могут существовать только при высоких температуре и давлении. Так, рассолы, вскрытые на глубине 1130 м с температурой 40,7°, при выходе на поверхность имели температуру 12—15°. Вследствие изменения термодинамических условий из этих рассолов кристаллизовались соли, главным образом хлориды кальция.

В земной коре выделяются три гидротермические зоны (Богородицкий, 1964):

- 1) зона подземных вод с температурами ниже точки кипения (при атмосферном давлении);
- 2) зона подземных вод с температурами выше точки кипения (перегретых вод);
- 3) зона подземных вод с температурами выше критической (газообразных вод).

Различают также области аazonальные, обладающие повышенным геотермическим градиентом, к которым относятся области современного вулканизма, районы тектонических нарушений с выходами горячих вод и пара, обширные площади

самовозгорания углей и сланцев и участки интенсивного окисления сульфидов.

Причиной возникновения перегретых подземных вод являются повышенные пластовые давления. В зависимости от последних температура перегретых вод может с глубиной возрастать от 100° до критической. От менее перегретых вод (с температурами ниже 100°) перегретые воды отличаются прежде всего физическими свойствами — плотностью и вязкостью, оказывающими большое влияние на характер их передвижения в породах. Увеличение температуры приводит к понижению их плотности и вязкости, при повышении давления происходит иное явление.

Отличительной чертой перегретых вод является также некоторая специфичность формирования их состава, что обусловлено высокими температурами, за счет которых происходит усиление диффузии веществ, увеличение скорости химических реакций, уменьшение растворимости газов, ограничение микробиологической деятельности, а также изменение активности процессов ионного обмена.

На территории СССР намечаются четыре области со следующими возможными глубинами залегания перегретых вод: 1) менее 2,5 км, 2) от 2,5 до 5 км, 3) от 5 до 10 км, 4) более 10 км. Наиболее широко распространены вторая и третья области. По данным Богородицкого (1964), состав перегретых вод в основном хлоридный натриевый. На отдельных участках встречаются также хлоридно- и сульфатно-кальциевые пластовые воды и гидрокарбонатно- и сульфатно-натриевые трещинно-жильные воды (терминология Богородицкого).

Преобладающая минерализация пластовых перегретых вод составляет 10—100 г/л, рН изменяется от 6 до 8. Наиболее распространенными газовыми компонентами в этих водах являются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . В отличие от пластовых трещинно-жильных перегретых вод характеризуются слабой минерализацией (редко превышающей 2—3 г/л) и в ряде случаев явно кислой реакцией ( $\text{pH} < 2$ ). Кроме того, они обогащены большим количеством микроэлементов и в значительной степени насыщены газами.

Надо полагать, что в химическом составе слабоминерализованных перегретых вод большую роль играет кремниеслота.

С понижением температуры происходит ослабление самодиффузии ионов в растворе и изменение трансляционного движения молекул воды, которые снижают скорость химических реакций. М. М. Дербенева (1964) исследовала влияние температуры на выщелачивание горных пород и пришла к следующим выводам: 1) при понижении температуры взаимодействующих веществ до отрицательных ее значений скорость реакций обмена ионов, входящих в состав поглощенного комплекса породы, не уменьшается; 2) при прочих равных условиях при отрицательной температуре в незначительной степени снижается выщелачивание



соединений, образованных ионами малых энергий гидратации, т. е. ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ; 3) при отрицательной температуре выщелачивание соединений, образованных ионами больших энергий гидратации  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Si}^{+++}$  при прочих равных условиях меньше, чем при положительной.

Рассолы зоны вечной мерзлоты часто имеют отрицательную температуру до  $-20^\circ$  (Дзене-Литовский, 1964).

## 2. Давление

Одновременно с увеличением температур с глубиной изменяется и давление. Обычно считают, что скорость повышения литостатического давления колеблется от 230 до 300  $\text{кг/см}^2$  на 1 км. Если исходить из того, что средняя плотность пород верхней части литосферы равна 2,79, литостатическое давление возрастает на протяжении 1 км на 279 атм. Если же принять среднюю плотность воды равной 1,00, то на глубине 1 км гидростатическое давление будет достигать 100 атм.

Давление нагрузки, возникающее под влиянием веса перекрывающих пород, становится, начиная с некоторой глубины, всесторонним. В пределах земной коры давление меняется примерно от одной атмосферы до нескольких тысяч атмосфер. По данным М. В. Гзовского (1962), в нижней части земной коры (на глубине 50—60 км) величина всестороннего давления достигает 20 000  $\text{кг/см}^2$ . Давление в меньшей степени, чем температура, влияет на растворяющую способность воды. Однако на больших глубинах с этим фактором следует считаться, поскольку растворяющая способность воды значительно увеличивается.

Влияние давления может сказываться на изменении растворимости минералов, входящих в состав горных пород и соответствующим образом воздействовать на химизм глубинных вод. Необходимо учитывать действие давления не только на жидкую фазу или на систему твердое тело — жидкость, но и на одну твердую фазу (в отсутствии жидкости), так как под внешним давлением возможно плавление кристаллогидратных минералов с образованием новых минералов и концентрированных растворов. Эмпирических данных по рассматриваемым вопросам очень немного.

Если минеральный скелет испытывает большее давление, чем заключенные в порах и трещинах водные растворы, то растворимость минералов повышается (Коржинский, 1953). Особенно интенсивно это влияние в том случае, если в связи с анизотропностью масс горных пород (наличие разрывных нарушений, трещиноватых зон и т. д.) распределение давления будет в массиве неравномерным. По мнению Н. А. Огильви, развитие карста ниже базиса эрозии объясняется влиянием давления

на растворимость. Согласно термодинамическим расчетам Н. А. Огильви (1956), существует прямая зависимость между растворимостью минерального скелета породы и разностью давления, сжимающего этот скелет, и давления, под которым находится заключенная в нем вода. Эта разность может достигать, по-видимому, значительной величины из-за огромных напряжений,

Таблица 10

Изменение растворимости в г/100 г раствора мирабилита в воде при увеличении давления

| Давление, кг/см <sup>2</sup> | 15°  | 20°  | 25°  | 30°  |
|------------------------------|------|------|------|------|
| 1                            | 11,6 | 16,1 | 22,0 | 28,8 |
| 500                          | 12,6 | 17,0 | 23,0 | 30,0 |
| 1000                         | 13,5 | 18,0 | 23,9 | 30,7 |
| 2000                         | 15,1 | 20,0 | 26,0 | —    |

Таблица 11

Изменение растворимости гипса в г/100 г раствора в воде при увеличении давления

| Давление, кг/см <sup>2</sup> | 20°  | 25°  | 30°  | 40°  |
|------------------------------|------|------|------|------|
| 1                            | 0,20 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| 500                          | 0,31 | 0,34 | 0,36 | 0,36 |
| 1000                         | 0,50 | 0,58 | 0,60 | 0,60 |
| 2000                         | 0,84 | 0,93 | 1,01 | 1,00 |
| 3000                         | 1,24 | 1,44 | 1,55 | 1,55 |

возникающих между отдельными зернами при малых размерах поверхностей их соприкосновения.

По данным, приведенным в книге А. В. Копелиовича (1965), гидростатическое деление столба воды на глубинах от 0,5—1,0

Таблица 12

Изменение растворимости ангидрита в г/100 г раствора при увеличении давления

| Давление, кг/см <sup>2</sup> | CaSO <sub>4</sub> , г на 100 г раствора |      |      |
|------------------------------|-----------------------------------------|------|------|
|                              | 30°                                     | 40°  | 50°  |
| 1                            | 0,25                                    | 0,22 | 0,19 |
| 500                          | 0,38                                    | 0,37 | 0,45 |
| 1000                         | 0,84                                    | 0,70 | 1,00 |
| 2000                         | 1,44                                    | 1,30 | 1,70 |
| 3000                         | 1,90                                    | 2,10 | 3,00 |

до 2,0—2,5 км варьирует от 50—100 до 200—250 кг/см<sup>2</sup>, а давление столба породы от 125—250 до 500—600 кг/см<sup>2</sup>.

По термодинамическим расчетам Гибсона (Gibson, 1938), растворимость солей с увеличением давления на 100 атм. увеличивается следующим образом: CaCO<sub>3</sub> на 7,5%, ангидрита (CaSO<sub>4</sub>) на 7,7%, гипса на 5,7%, CaF<sub>2</sub> на 3,3%.

В. И. Манихин (1962, 1965, 1967) на специально сконструированном приборе произвел

серию опытов по определению растворимости мирабилита, гипса и ангидрита при разных давлениях и температурах. Результаты его определения приведены в табл. 10—12.

Как явствует из этих таблиц, растворимость испытуемых минералов с повышением давления увеличивается. Особенно резко сказывается рост давления на растворимости гипса и ангидрита. В исследованном Манихиным интервале давлений до 3000 кг/см<sup>2</sup> и температур от 20 до 40° повышение давления на 1000 кг/см<sup>2</sup>

вызывает увеличение растворимости гипса в 2,5—3,0 раза. В этом же интервале и при температурах до 50° повышение давления на 1000 кг/см<sup>2</sup> обуславливает увеличение растворимости ангидрита в 3—5 раз.

Интересно отметить, что зависимость растворимости CaSO<sub>4</sub> от температуры при разных давлениях неодинаковая. Если при атмосферном давлении с увеличением температуры растворимость этой соли вообще падает, то при давлении 3000 кг/см<sup>2</sup> наблюдается обратная зависимость: растворимость ангидрита с увеличением температуры от 30 до 50° возрастает от 1,90 до 3,00 г на 100 г раствора. Кроме того, по данным упомянутого автора при понижении температуры влияние давления на растворимость гипса заметно ослабевает. При температуре, близкой к 0°, величина растворимости гипса с повышением давления практически не меняется.

Следовательно, на больших глубинах условия равновесия растворов будут совершенно иными, чем в верхних водоносных горизонтах и на поверхности земли. Учитывая сказанное о характере растворимости весьма распространенных в земной коре гипса и ангидрита при высоких давлениях, можно заключить, что глубинные насыщенные сульфатом кальция воды при поднятии кверху будут отлагать гипс в трещинах пород, так как по мере уменьшения давления нарушается равновесное состояние растворов относительно их насыщенности сульфатом кальция. С этим же связано интенсивное осаждение гипса в трубах и нижних отверстиях насосов из насыщенных в глубинных условиях раствором, что вызывает определенные затруднения при разведке и эксплуатации нефтяных месторождений.

Несомненно, значительный интерес возбуждают результаты экспериментальных исследований равновесия в системе гипс — ангидрит при высоких давлениях, произведенных Манихиным (1967). На основании этих опытов он пришел к чрезвычайно любопытному научному выводу об устойчивости гипса при высоких давлениях. Для выяснения возможной дегидратации гипса под воздействием больших давлений образцы гипса с количеством исходной влаги 21,3% загружались в приборы высокого давления и подвергались на 100-тонном гидравлическом прессе давлению в интервале до 20 000 кг/см<sup>2</sup>. Время экспозиции под давлением для каждого опыта колебалось от 10 мин. до шести месяцев. Полученные данные свидетельствовали о том, что даже после давления 10 000 кг/см<sup>2</sup> (время опыта шесть месяцев) количество воды в образце гипса не опускалось ниже 21%, т. е. оставалось на уровне кристаллизационной воды в двухводном гидрате сульфата кальция.

Эти опыты, пишет Манихин, наглядно показали устойчивость гипса в области высоких давлений даже при условии свободного удаления жидкой фазы. Они говорят о невозможности при

обычных температурах дегидратации гипса и перехода его в ангидрит, вопреки имевшимся представлениям, базирующимся на одних термодинамических расчетах. Таким образом, существующее среди геологов мнение о том, что гипс уже на глубине 100—150 м, соответствующей давлению 25—35 атм., обезвоживается под давлением вышележащих пород и превращается в ангидрит, является неверным. Но, с другой стороны, нельзя считать ангидрит и первичным, так как из морских растворов, насыщенных по сульфату кальция, при температуре до 97° осаждается не ангидрит, а гипс. Следовательно, дискуссионная проблема генезиса ангидрита, связанного с морскими бассейнами, является, по существу, нерешенной. Эта проблема имеет прямое отношение к генетической гидрохимии.

Полученные Манихиным новые данные позволяют лучше разобраться в вопросах образования других генетических модификаций ангидрита. Ю. М. Столяров (1964, 1964а) обнаружил широкое распространение ангидрита и гипса в колчеданных месторождениях Среднего Урала. Он считает ангидрит гипогенным, генетически связанным с самими месторождениями. Во всех исследованных автором месторождениях ангидрит и гипс встречаются в виде жил, прожилков и вкраплений в кварцево-серицитовых сланцах в непосредственной близости от рудных тел или в их пределах. Гипс развит только в верхних частях зоны сульфатной минерализации и на глубине 350—400 м исчезает, уступая место ангидриту, количество которого с глубиной увеличивается. Из этих двух минералов ангидрит является первичным, а гипс вторичным, возникшим в результате гидратации ангидрита.

Столяров пришел к выводу, что ангидрит образовался на значительной глубине в результате воздействия поствагматических относительно высокотемпературных растворов, содержащих ионы  $SO_4^{2-}$ , на карбонаты кальция, присутствующие в породах, или в результате взаимодействия растворов с кальцием подземных вод глубокой циркуляции. Он полагает, что одним из главных факторов, определяющих отложение ангидрита в этих условиях, является «чрезвычайно низкая растворимость его при высоких (более 200°) температурах».

В свете полученных новых данных о растворимости ангидрита при высоких температурах и давлениях подобное утверждение является ошибочным и, следовательно, основанные на нем генетические построения нуждаются в пересмотре.

Н. И. Хитаров (1957), экспериментально изучавший растворимость кремнезема при высоких температурах (300—600°) и высоких давлениях (1000—4000 кг/см<sup>2</sup>), пришел к выводу, что в подобных условиях в раствор переходит до нескольких граммов кремнезема на 1 л.

Н. И. Хитаров (1958, 1960, 1960а) приводит интересные данные о химической природе растворов, образующихся в резуль-

тате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлении. Рассматривая воздействие воды и водяного пара на такие породообразующие минералы, как кварц, плагиоклаз — олигоклаз, лабрадор и слюда, он установил, что соотношение компонентов, перешедших в раствор, меняется в зависимости от температуры и давления следующим образом. С ростом температуры (при постоянном давлении) в раствор все в больших количествах переходят последовательно  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то время как переход  $\text{CaO}$  при тех же условиях происходит сравнительно слабо. С ростом давления также наблюдается общая тенденция к повышению перехода в раствор почти каждого компонента. Исключение представляет поведение кальция, его переход в раствор при достижении давления порядка  $1500 \text{ кг/см}^2$  в изотермических условиях сильно снижается и далее вплоть до давления  $2500 \text{ кг/см}^2$  остается на одном уровне.

В процессе поднятия вод, насыщенных некоторыми компонентами на глубине, будет происходить выпадение солей из раствора и, следовательно, уменьшение минерализации. Однако в данном случае большее влияние на метаморфизацию состава подземных вод оказывает уменьшение растворимости не вследствие падения давления, а вследствие происходящего при этом выделения газа. При потере водой двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) целый ряд минералов, элементы которых ранее удерживались в растворе, начнут отлагаться.

### 3. Внутрипородное испарение

Процесс испарения является главным фактором формирования минерализации и химического состава поверхностных и грунтовых вод в аридных климатических условиях (глава III). Существование в природе внутригрунтового (внутрипородного) испарения подтверждается наблюдениями. В. Н. Кунии (1959) приводит ряд доводов в пользу наличия испарения с поверхности зеркала грунтовых вод при любой глубине его залегания. Суть вопроса, следовательно, состоит в том, на какой глубине и в каких условиях данный процесс приобретает реальное значение. Для подземных вод, находящихся в интенсивном движении, внутрипородное испарение не может быть ведущим фактором увеличения их минерализации.

Чем ближе грунтовые воды залегают к дневной поверхности, тем в большей степени их ресурсы расходуются на испарение. В аридной зоне этот фактор является одним из важнейших элементов баланса грунтовых вод. Уместно коснуться здесь интересной идеи, высказанной С. А. Шагоянцем и И. М. Черненко (1967). Как пишут авторы, понижая уровень грунтовых вод

в ходе эксплуатации, мы одновременно предохраняем их от непроизводительного расходования на испарение. Поскольку при этом приходная часть баланса остается без изменения, то в результате искусственного понижения уровня как бы увеличиваются динамические ресурсы грунтовых вод. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при подсчете эксплуатационных запасов водоносных горизонтов, близко залегающих от дневной поверхности.

Согласно ориентировочным расчетам авторов, понижение уровня грунтовых вод при повсеместном заборе хотя бы на 1 м снизит испарение во впадинах аридных зон Казахстана не менее, чем на 200 мм в год. Сохраняющийся таким образом от испарения объем воды в горизонте является значительным и позволит получить: в песчаном массиве Большие Барсуки 3,20 м<sup>3</sup>/сек. воды, в песчаном массиве Малые Барсуки 0,46 м<sup>3</sup>/сек., в Приаральских Каракумах 2,93 м<sup>3</sup>/сек. воды. Такое понижение уровня грунтовых вод, по-видимому, благотворно отразится и на их качестве.

Но мы должны также учесть некоторые другие явления, вызываемые понижением уровня грунтовых вод. Каким образом может сказаться действие «повсеместного» водозабора на состоянии почвенного покрова и растительности закрепленных и устойчивых в настоящее время от развевания названных песчаных массивов? По-видимому, отрицательно. И это обстоятельство нельзя игнорировать при проектировании водозаборов в подобных условиях.

Существование подземного испарения на больших глубинах является дискуссионным. Никаких конкретных данных по этому вопросу пока не имеется. В начале XX в. американские геологи Миллс и Уэльс (Сулин, 1935) предложили гипотезу, объясняющую высокую минерализацию вод нефтяных месторождений подземным испарением. Согласно этой гипотезе, концентрация солей в поверхностной воде, обогащенной при циркуляции по осадочным породам растворимыми солями, повышается в основном под воздействием расширения и выделения заключенного в ней газа. К числу факторов, определяющих испарение на глубине, относятся повышение температуры, появление и движение газа и степень насыщения подземной атмосферы водяными парами.

Увеличение минерализации нефтяных вод сопровождается выпадением карбонатов, силикатов, сернокислого кальция, а в некоторых благоприятных случаях даже хлоридов натрия.

Особенно интенсивно этот процесс проявляется после вскрытия нефтяного месторождения. Миллс и Уэльс полагали, что концентрирование подземных вод нефтяных месторождений происходит в течение длительных геологических периодов.

В. И. Вернадский признавал возможность увеличения минерализации подземных вод за счет испарения. Он писал: «По

мере углубления пресные пластовые воды сходят на нет и начинают преобладать соленые пластовые воды. Наконец, для самых глубоких вод явно начинают преобладать пластовые рассольные воды. Это указывает прежде всего на подземное испарение пластовых вод... Ход подземного испарения благодаря повышению температуры сказывается и в другом огромном явлении, которое связано с полным застыванием рассольных пластовых вод, с прекращением их бытия. Этот процесс играет огромную роль в создании рудных и полезных ископаемых вообще» (Вернадский, 1932, стр. 66).

Большое значение подземному испарению придавал и В. А. Сулин. По его представлению, основными факторами концентрирования подземных вод на глубине являются: «выщелачивание из пород растворенных солей, повышение температуры пород и воды по мере увеличения глубины их залегания и связанное с этим испарение воды, в известной мере процессы гидратации минеральных образований пород и, наконец, процессы испарения вод, текущие под воздействием значительных масс газов, часто углеводородов, заключенных в горных породах» (1935, стр. 26). Факторами, унифицирующими первичный состав природных вод, по Сулину, являются десульфатизация и катионный обмен, которые переводят соленые воды земной поверхности в «хлор-кальциевые» воды нефтяных месторождений, а пресные сульфатно-натриевые воды — в воды «хлоридно-щелочные».

В последние годы гипотеза подземного испарения в несколько иной модификации пропагандировалась М. Е. Альтовским (1950, 1958, 1964). Согласно гипотезе этого автора, для формирования глубоких высокоминерализованных вод очень существенное значение имеет процесс их концентрирования, обусловленный потерей молекулы воды в результате подземного испарения, гидратации и (для некоторых участков) под влиянием альфа-излучения. По Альтовскому, более широкое значение имеют взаимосвязанные процессы подземного испарения и гидратации.

Подземное испарение выражается в переходе подземных вод в газовую фазу на грани твердой и жидкой фаз, т. е. на контакте минеральных частиц водоносного горизонта с водой. «Повсюду рассеянные в подземной воде мельчайшие пузырьки газов различного генетического происхождения 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 паров рассеивается в земной коре и улетучивается вновь в атмосферу путем вертикальной диффузии и путем выделения спонтанных газов, идущих вверх по восстанию слоев или по глубоким тектоническим трещинам (минеральные источники)» (1950, стр. 28).

По утверждению Альтовского, «на протяжении всей геологической истории подземных вод существовал и существует

большой гидрогеологический цикл, не связанный с определенной гидрогеологической зоной. Этот цикл состоит из двух ветвей (нисходящей и восходящей), характеризующих два противоположно направленных процесса. Один из них заключается в том, что влага атмосферного происхождения стремится заполнить все поры и трещины в литосфере холодной, слабонасыщенной разнообразными компонентами водой, создающей до некоторой глубины зону выщелачивания. Второй противоположно направленный процесс обусловлен внутренней и внешней теплотой земного шара, под влиянием которого проникающие в литосферу холодные слабоконцентрированные воды нагреваются, концентрируются, частично испаряются с выпадением различных солей, создавая зоны цементации, и, наконец, превращаются в рассолы с почти предельным насыщением хлоридами натрия и другими более высокорастворимыми солями» (1958, стр. 37—40).

Сторонник изложенной гипотезы И. К. Илларионов даст следующее логическое обоснование существования подземного испарения. «Каждая нижележащая зона стратисферы вместе с зоной вышележащей представляет собой сопряжение двух сред с различными величинами температуры и парциального давления газов и паров в подземной атмосфере, в составе которого в больших количествах имеются и пары воды» (1958, стр. 56). «Пары воды из нижележащей зоны постоянно будут мигрировать в вышележащую, а оттуда еще выше — в следующую зону и т. д. Для сохранения равновесия в указанной выше системе на место ушедших паров воды сейчас же будут поступать другие массы паров, вновь образовавшиеся из жидкой воды» (Альтовский, 1950, стр. 56).

Особенно интенсивно этот процесс, по Илларионову, осуществляется в нефтеносных горизонтах, которые он характеризует как «хорошие насосы, перскачивающие водяные пары из нижележащих зон стратисферы в верхние. Солевые компоненты при этом остаются на местах...» (1958, стр. 57).

Подобные же идеи развивал в свое время А. Ф. Лебедев (1936). Поскольку с возрастанием температуры с глубиной должна возрастать и упругость водяных паров, Лебедев пришел к заключению, что в глубоких пластах земли имеет место поток парообразной воды из недр земли в более поверхностные пласты земной коры. При этом аналогия проводилась не с «насосами», а с «перегонными аппаратами» (стр. 226).

А. Ф. Лебедев пытался таким способом объяснить образование подземных водоносных горизонтов. Однако эта часть его учения о происхождении подземных вод была признана ошибочной и не имела тогда последователей.

Высказывания о подземном испарении мы встречаем и в старой литературе. Так, в 1746 г. профессор Кюн из Данцига опубли-



ликовал трактат: «Разумные мысли о происхождении источников и подземных вод» (Кейльбак, 1935). Морская вода, по Кюну, проникает в землю, где под влиянием внутренней теплоты земного шара постепенно испаряется. Кюном дано и соответствующее «метаматическое обоснование» своих рассуждений. Правда, в современной трактовке гипотезы подземного испарения в недра земли инфильтруется континентальная вода, причем пресная, но от этого суть дела не меняется. Многие ученые XVII и XVIII вв. возражали против этой теории, указывая на то, что постепенное накопление солей, осаждающихся при испарении из морской воды, давным-давно должно было бы привести к совершенному заполнению пустот.

Перейдем теперь к критическому рассмотрению аргументации Альтовского, трактующего подземное испарение как весьма длительный процесс, осуществляемый в разрезе геологического времени. В более ранней статье (1950) он приводит подсчеты величин подземного испарения для водоносных горизонтов различного возраста, начиная от девона и кончая третичной системой. Получаются незначительные величины, колеблющиеся от 3 до 40 мм<sup>3</sup> в год из 1 м<sup>3</sup> воды. Поскольку упругость пара минерализованных вод значительно ниже таковой пресных, надо полагать, что испарение совершается по затухающей кривой и при достижении стадии рассолов оно фактически прекращается.

Отсюда следует, что формирование подземных рассолов произошло еще в отдаленные геологические эпохи и поэтому их следует рассматривать как наследие предыдущих эпох — древние континентальные воды, подвергшиеся в недрах земли концентрированию и изменению вследствие выпадения из них солей. Это — аналоги эпигенетических погребенных вод морского генезиса, против возможности сохранения которых категорически возражал Альтовский. Стало быть, запасы этих высокоминерализованных вод, накопленные в течение многих миллионов лет, практически являются не динамическими, а статическими, так как то незначительное пополнение, которое поступает вследствие испарения уже сформировавшихся рассолов вряд ли серьезно можно принимать в расчет.

По Альтовскому, процессы растворения и выпадения солей оказывают огромное влияние на формирование различных химических типов вод. Взаимодействию же вод с породами и, в частности, катионному обмену он отводит второстепенную роль. Основываясь на растворимости солей, Альтовский намечает четыре схемы изменения химических типов вод вниз по падению пластов. Для доказательства реальности предлагаемых схем автор указывает на существование их в природных условиях. Тем не менее объяснить генетическую сущность закономерных переходов одних химических типов вод в другие с позиций гипотезы подземного испарения никак нельзя. Почему, например,

(схема «Т») хлоридно-натриевые воды в результате концентрирования, пройдя стадию хлоридно-натриево-магниевых, превращаются в хлоридно-натриево-кальциевые?

В качестве «прямых доказательств» подземного испарения глубоких напорных вод Альтовский приводит следующие факты: наличие паров воды в высокотемпературных участках Земли (гейзеры и источники, дающие чистый водяной пар), наличие подземных вод с температурой свыше  $100^{\circ}$ , высокую плотность нефтяных вод.

С перечисленными доказательствами вряд ли можно согласиться. Дело в том, что гейзеры образуются в тех районах, где недалеко от поверхности залегают еще не остывшие магматические очаги. Превращение воды в пар имеет место на последнем отрезке циркуляции воды, так как, согласно расчетам, на глубине вследствие давления водяного столба нагретая вода не может перейти в парообразное состояние. Наличие подземных вод с температурой выше  $100^{\circ}$  еще не говорит о том, что на больших глубинах такие воды подвергаются испарению, поскольку этому процессу противодействует огромное давление.

Интенсивное нарастающее к дневной поверхности парообразование в высокотермальных водах имеет место в приповерхностных горных породах в условиях давлений, приближающихся к атмосферному. Это сопровождается довольно значительным (иногда на 10—20%) концентрированием ионно-солевого состава терм (В. В. Иванов, 1964). По мере снижения давления происходит постепенная к моменту выхода на поверхность почти полная дегазация термальных вод.

Наконец, высокая плотность нефтяных вод (подразумевается плотность чистой воды, освобожденной от солей, так называемая частная плотность) не обязательно связана с подземным испарением. Эти воды содержат органическое вещество, которое тоже может служить источником обогащения вод тяжелыми изотопами. И если даже дифференциация изотопов нефтяных вод осуществилась под влиянием испарения, то почему именно подземного? Став на позицию погребенных вод, с таким же успехом можно доказывать, что обогащение тяжелыми изотопами произошло в период пребывания вод в морских лагунах, где они подвергались длительному испарению.

Таким образом, выдвигаемые автором доводы нельзя принимать как «прямые доказательства» защищаемой им гипотезы.

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о механизме подземного испарения. Газирующие минеральные источники, на которые ссылается Альтовский, не могут способствовать увеличению минерализации подземных вод, поскольку через них осуществляется разгрузка не только воды, но и растворенных в ней солей. Газовая фаза газифицирующих источников чаще всего образуется на некоторой глубине от поверхности в связи с уменьшением

нием гидростатического давления. И, кроме того, само по себе появление источников свидетельствует о процессах водообмена в водоносном горизонте.

Несмотря на огромное давление, в глубинных водах, по Альтовскому, непрерывно продуцируются газовые пузырьки: на смену поднявшимся кверху газовым пузырькам, уносящим с собой пары воды, появляются новые. К сожалению, в статьях автора нет анализа этого явления. Он ограничивается утверждением, что разнообразные газы обуславливают формирование пузырьков. А между тем решение вопроса о наличии и размерах подземного испарения в глубоких горизонтах в первую очередь упирается в выяснение условий образования свободной газовой фазы на больших глубинах. Рассмотрим кратко этот процесс в двух аспектах — биохимическом и физическом.

Общее количество газов, постоянно выделяющихся с поверхности земли, действительно огромно. Однако большинство газов способно образовывать свободную газовую фазу на незначительной глубине, в приповерхностных горизонтах. В более глубоких горизонтах вследствие высокой растворимости газы находятся преимущественно в растворенном состоянии. Углекислота в областях развития углекислых минеральных вод образует газовые пузырьки в верхней насыщенной водой зоне земной коры мощностью всего 8—20 м.

Причина весьма редкого нахождения в природе месторождений углекислоты заключается в ее высокой растворимости в подземных водах. Только в концентрированных рассолах и при застойном режиме возможно образование свободной углекислой газовой фазы. Подобные условия существуют на американских месторождениях углекислоты (Winchester, 1935).

Азотные газовые струи воздушного происхождения при выходе на дневную поверхность создают еще меньшую избыточную упругость и на глубине в несколько метров находятся целиком в растворе. Азот биогенного происхождения характерен для нефтяных горизонтов и в обычных условиях имеет второстепенное значение.

Сероводород и аммиак еще в меньшей степени способны образовывать газовые пузырьки. Кстати отметим, что возникновение сероводорода есть результат перехода растворенных в воде ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в газ (десульфатизация), что в некоторых случаях сопровождается уменьшением минерализации воды. Главными газами, способными создавать газовую фазу на значительной глубине, являются, по-видимому, углеводороды.

Тяжелые углеводороды, ассоциирующиеся преимущественно с нефтями, встречаются в природе редко, и поэтому единственным газом, выполняющим функции повсеместного транспортера паров воды из недр земли в атмосферу, мог быть метан. Процесс образования газов метановой группы при разложении

органического вещества имеет место всюду в поверхностной зоне литосферы и протекает непрерывно. И тем не менее на фоне столь широкого распространения метана для формирования газовой фазы в глубоких горизонтах требуются специфические условия.

Биохимические процессы, энергично протекающие в начальной стадии преобразования осадка, по мере формирования осадочной толщи постепенно затухают. Давление играет отрицательную роль, поскольку процессы разложения органического вещества совершаются с увеличением объема. Хотя существуют термофильные и галофильные бактерии, но в общем высокая минерализация воды и слишком высокая температура угнетающе действуют на деятельность бактерий. В результате всего этого в глубоких водоносных горизонтах создается крайне неблагоприятная обстановка для образования газовых пузырьков.

Как пишет В. Н. Корценштейн, «при температуре 90—100°С существует полная стерилизация пластовых вод и прекращается окисление углеводорода. Следует полагать, что, по всей вероятности, в этих условиях прекращается и биохимическая деятельность бактерий, генерирующих углеводороды» (1960, стр. 194).

Важно отметить и следующее обстоятельство. Воды, содержащие сульфаты, окисляют горючие газы, превращая их в углекислоту и сероводород. Последние же, обладая высокой растворимостью, не смогут сохранить газовую фазу. Таким образом, даже в случае возникновения в воде метановых пузырьков при поднятии их кверху по восстанию пластов они растворяются в воде, а присутствующий в пузырьках водяной пар конденсируется.

Метан относится к слабо растворимым газам. На глубине 2000—3000 м под влиянием возросшего давления растворимость его увеличивается в десятки раз. С другой стороны, при увеличении температуры от 0 до 80—90° растворимость его падает в 3—4 раза. Однако минимальные значения коэффициенты растворимости приобретают при 90°. С дальнейшим ростом температуры коэффициенты возрастают, и при 160° они в 3—4 раза больше, чем при 90° (Корценштейн, 1961). В соответствии с таким поведением коэффициентов растворимости метана при повышении температуры до 90° наблюдается увеличение давления насыщения пластовых вод, а затем дальнейший рост температуры приводит к резкому снижению давления насыщения (при неизменных объемах растворимых газов и минерализации воды).

Как предполагает Корценштейн (1960), в условиях высоких температур (120—180°) и пластовых давлений (300—500 атм.), характерных для глубин 4—5 км, доступных в настоящее время для бурения, предельное газонасыщение пластовых вод является, по-видимому, редким случаем, поскольку для этого требуется 5—6 л метана на 1 л воды (стр. 194).

Растворимость всех газов резко уменьшается в рассолах, но последние представляют собой конечную стадию формирования подземных вод в результате испарения.

Подземное испарение, возможно, имеющее место в верхних водоносных горизонтах, по мере углубления затухает и в глубинных водах, как правило, прекращается. Этим процессом, конечно, нельзя объяснить происхождение огромных запасов высокоминерализованных вод в земной коре. По-видимому, в водах нефтяных месторождений роль подземного испарения возрастает. Однако сделанные Рассэлом (Russel, 1933) подсчеты количества газа, которое могут генерировать битуминозные толщи, показывают, что значительные массы высококонцентрированных вод нефтяных месторождений не могли возникнуть за счет подземного испарения. По мнению Рассэла, испарением можно объяснить лишь повышенные концентрации вод, заключенных в изолированных, маломощных и линзообразных прослоях водоносных песков, залегающих на пути миграции газа.

Одним из важных факторов концентрирования подземных вод, по мнению сторонников гипотезы подземного испарения, является гидратация минералов, в частности, как указывает Альтовский, превращение ангидрита в гипс. И это положение вызывает глубокое сомнение. В земной коре наряду с гидратацией минералов протекают процессы дегидратации, сопровождаемые выделением воды и опресняющие в какой-то степени водоносные горизонты. На значительных глубинах, где залегают высокоминерализованные обычно термальные воды, обстановка не благоприятствует гидратации минералов. Скорее всего здесь будет наблюдаться обезвоживание минералов. Например, мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , попав в среду хлоридно-натриевых рассолов, потеряет свои молекулы воды и превратится в теардит. Эпсомит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) под воздействием хлоридно-кальциевых минерализованных вод переходит в ангидрит с образованием в растворе хлоридов магния.

Таким образом, гидратация минералов, имеющая место в верхних горизонтах, в глубинных водах сменяется дегидратацией, препятствующей концентрированию подземных вод.

Для доказательства подземного испарения указывается на наличие вторичных минералов, которые якобы выпали из подземных растворов при достижении ими соответствующих концентраций. По характеру вторичных минералов можно судить о минерализации и составе вод, циркулировавших в толще, но не о причинах возникновения рассолов. Чаще всего вторичные минералы кристаллизуются в результате более сложных гидрохимических процессов, чем простое испарение. Например, десульфатизация вод приводит к условиям, благоприятным для осаждения карбонатов кальция и магния. Выпадение солей может происходить при смешении вод разного состава, уменьшении

растворяющей способности воды вследствие падения гидростатического давления и т. д.

Нередко в природных условиях отложение солей из вод сопровождается уменьшением их минерализации. По данным В. А. Ковды (1954), при взаимодействии высокоминерализованных растворов, концентрация сернокислых солей в которых близка к насыщению, с породами, содержащими обменный кальций, суммарная концентрация растворов уменьшается примерно на 25%.

Наконец, отметим, что новейшие данные о характере гидрохимической и гидротермальной зональности совсем не укладываются в рамки гипотезы подземного испарения. Как пишет И. К. Зайцев (1967), вследствие наблюдаемого роста температуры с глубиной во всех артезианских бассейнах можно было бы ожидать, что и процессы концентрирования подземных вод должны происходить повсеместно и тем интенсивнее, чем больше геотермический градиент, глубина залегания и возраст пород. Тем не менее сопоставление данных гидрохимической и гидротермической зональности артезианских бассейнов показывает, что в их расположении не наблюдается соответствующей зависимости.

Далее, по утверждению того же автора, «гипотеза подземного испарения противоречит также и гидродинамическим условиям артезианских бассейнов. Как известно, наиболее крепкие рассолы приурочены обычно к наиболее глубоким впадинам артезианских бассейнов, где могли бы образоваться в результате испарения только при непрерывном поступлении огромного количества инфильтрационных вод в самые глубокие части артезианских бассейнов. Однако имеющиеся данные о гидродинамических условиях бассейнов, в которых распространены рассолы, исключают возможность такой инфильтрации, так как гидростатические давления, господствующие в водоносных горизонтах на глубине, часто больше давлений в областях их питания» (стр. 40).

По поводу гипотезы подземного испарения нами были высказаны критические замечания (Посохов, 1961), на которые никаких возражений со стороны ее защитников не последовало. Альтовский придал данной гипотезе универсальное значение, хотя и в последней своей статье (1964) не привел убедительных доводов в ее пользу.

#### 4. Время и пространство

Время — весьма существенный фактор формирования подземных вод, так как тектонические движения, минералообразование и другие процессы, вызывающие изменения химического состава

подземных вод, совершаются с геологической длительностью. А. Е. Ферсман писал: «время является одной из важных координат природы» (1947, стр. 121). Значение рассматриваемых факторов подчеркивалось в работах В. И. Вернадского и К. В. Филатова, о чем подробно сказано в главе I.

Ф. И. Быднн (1963) указал на особое значение фактора времени при выяснении роли атмосферных осадков в накоплении водных ресурсов. Им выделены «эпохи» и «эры» действия осадков. В книге А. А. Коноплянцева с соавторами (1963) дано разделение основных режимобразующих факторов по продолжительности их воздействия.

Время — косвенный фактор. От него зависит действие прямых и некоторых косвенных факторов. По длительности функционирования можно различать три группы факторов. К первой группе относятся такие факторы, влияние которых сказывается на химическом составе подземных вод в течение геологического времени. Это — тектонические движения, процессы минералообразования, уплотнения и цементации горных пород, выветривания и почвообразования, изменения климатических условий, гравитационная дифференциация и др. Ко второй группе принадлежат факторы, претерпевающие изменения в многолетнем разрезе времени: периодические колебания климата и сопряженные с ними изменения гидрологического режима, интенсивность почвообразования, выветривания и пр. И к третьей группе относятся факторы, действие которых проявляется в определенные сезоны года: испарение, промерзание и пр. Наряду с перечисленными существуют факторы эпизодические: вулканизм, землетрясения и др.

Н. А. Огильви (1959) обосновал понятие об естественном гидрогеохимическом поле подземных вод. В этом поле концентрация в воде каждого вещества  $i$  будет определяться не только координатами исследуемой точки, но и временем  $t$ , т. е.  $c_i(x, y, z, t)$ . Зависимость концентрации различных веществ от времени особенно проявляется в верхних зонах интенсивного водообмена. В более глубоких горизонтах зависимость концентрации от времени значительно ослабевает и гидрохимическое поле этих глубоких вод, согласно Н. А. Огильви, может приниматься за «квазистационарное». В земной коре термодинамические условия нигде не остаются строго постоянными. Даже в глубоких слоях земной коры медленно изменяется температура и напряженное состояние горных пород под влиянием орогенических движений и более интенсивно меняется гидростатическое давление воды под влиянием режимных изменений поверхностных вод.

Тем не менее покоящиеся в недрах земли подземные рассолы в течение геологических периодов пребывают в состоянии длительного гидрохимического равновесия. Хотя при этом термодинамические условия залегания рассолов во времени не

постоянны, с чем, очевидно, связана некоторая метаморфизация рассолов, но интервал количественных изменений в соотношениях ионов, по-видимому, не выходит из тех рамок, при которых изменяется качество, т. е. первоначальный тип захороненных рассолов во многих случаях сохраняется. Следовательно, глубинные рассолы могут отражать химический состав древних морей.

Подобно тому как палеонтолог по ископаемым остаткам организмов изучает историю растительного и животного мира прошлых геологических эпох, так и гидрогеолог, всесторонне анализируя химический состав погребенных вод и учитывая физико-географические условия прошлого, литологию вмещающих воду пород, изменения характера морской седиментации и пр., может воспроизвести химическую эволюцию гидросферы.

В рассолении геологических структур, некогда пропитанных морскими водами или содержащих твердые соли, время приобретает ведущее значение. Процессы выноса солей становятся заметными в течение геологического времени. Об этом можно судить хотя бы по тому, что грунтовые воды апшеронских и хазарских отложений Прикаспийской низменности до сих пор сохраняют следы морского покрытия (Посохов, Гордеев, 1962). Конечная стадия рассоления осадочных толщ, содержащих морские соли, характеризуется иногда появлением вод типа I.

Значение пространства, или, иначе, длины путей циркуляции, вероятно, можно выразить следующим образом: чем длиннее путь движения воды, тем в большей степени при прочих равных условиях она обогащается солями. Однако в области развития скальных труднорастворимых пород и при очень длинных путях циркуляции воды могут сохранять низкую минерализацию. С гидрохимической точки зрения особый интерес представляют короткие пути циркуляции. Изучая воды в пределах начальных коротких путей, можно увидеть тесную связь состава вод с петрографическим типом породы и выяснить источники поступления в воду микроэлементов.

Для выяснения той роли, какую играет фактор пространства в формировании гидрохимических типов, сравнивают между собой составы вод какого-нибудь артезианского горизонта, пробы которых отобраны из скважин, расположенных на разном расстоянии (порядка нескольких километров) от области питания, с составом воды в самой области питания. В результате выявляются труднообъяснимые изменения как минерализации, так и химического состава. Все эти изменения относятся за счет процессов метаморфизации. Сосредоточивая внимание на пространстве, опускают из вида фактор времени. Круговорот воды в артезианских бассейнах определяется миллионами и десятками миллионов лет, а за этот период состав воды в области питания и ее местоположение могли неоднократно измениться. Следова-



тельно, сравнивается состав вод, различных по генезису. Такого рода сопоставления будут правильными, если они ведутся с учетом фактора времени и на базе палеогидрогеологического анализа.

Сторонники теории метаморфизации отрицают унаследованный характер химического состава глубинных вод типа IIIб. По их мнению, такое представление противоречит обычному строению гидрохимических разрезов. В вертикальном разрезе при переходе от верхней к нижним зонам часто наблюдается увеличение минерализации вод, повышение их хлоридности, падение сульфатности и карбонатности. В соответствии с этим гидрокарбонатные кальциевые воды с увеличением глубины переходят в сульфатные натриевые и в конечном счете в хлоридные кальциевые. Указанные превращения одних типов вод в другие объясняют растворением солей и метаморфизацией, обусловленной катионным обменом и потерей иона  $\text{SO}_4^{--}$  в восстановительной среде. Метаморфизация вод продолжается на глубине, при застойном режиме. Здесь происходит обогащение вод хлоридами кальция и бромом, сущность которого до сих пор остается неясной. Оба эти компонента используются как показатели степени метаморфизации вод.

Важно отметить, что указанный «нормальный» гидрохимический разрез присущ только замкнутым мутьеобразным структурам. В другой обстановке в зависимости от гидрогеологических условий могут иметь место совершенно иные чередования гидрохимических зон и иной ход изменения минерализации с глубиной.

Приведем критические замечания по поводу изложенной интерпретации нормального гидрохимического разреза. В нем воды нижней зоны древнее вод средней, а последние древнее вод верхней зоны. Естественно, у нас нет основания считать гидрокарбонатные воды материнскими по отношению к сульфатным, также как сульфатные по отношению к хлоридным. Впечатление же об отмеченных выше превращениях типов вод создается в результате неправильного чтения гидрохимического разреза. Его надо расшифровывать не сверху вниз, а снизу вверх, как принято в геологии. Тогда получится, что зона хлоридных вод сменяется кверху сульфатной зоной и далее гидрокарбонатной. Между этими зонами может существовать связь, тем не менее генетическая сущность формирования химического состава вод каждой зоны должна устанавливаться не с единых позиций метаморфизации, а с учетом целого ряда обстоятельств и в особенности факторов времени и пространства.

## *Глава VIII*

### **БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

К биологическим факторам относится деятельность растений и микроорганизмов. Они обуславливают, с одной стороны, биогенную метаморфизацию подземных вод, а с другой стороны, в некоторых случаях обогащают воды микрокомпонентами.

#### **1. Влияние растительности на химический состав грунтовых вод**

Влияние растительности на химический состав грунтовых вод до настоящего времени изучено слабо.

Еще 2000 лет назад древнеримские ученые Марк Витрувий Поллион и позднее Плиний заинтересовались взаимосвязью растений с подземными водами для выявления участков неглубокого залегания подземных вод. Поллион в своем знаменитом трактате «Об архитектуре» в главе восьмой называет такие влаголюбивые растения, как камыш, ива, ольха, прутьяк, тростник, плющ. Большое значение растительности как вспомогательному водоуказывающему признаку придавало население стран Ближнего Востока и Азии, где отыскание источников воды по характеру растительности представляло особое ремесло.

Стремление использовать растительный покров как показатель глубины и степени минерализации грунтовых вод нашло отражение во многих современных работах. Большой интерес в этом отношении представляют статьи В. А. Приклонского (1932, 1935, 1948). В них автор обращает внимание на тесную связь жизнедеятельности растений с наличием влаги, что особенно ярко проявляется в засушливых районах, где почти единственным источником влаги для растений являются неглубоко залегающие подземные воды. Растения в процессе своего роста потребляют огромное количество воды, испаряющейся потом

в атмосферу. Вместе с водой всасывается и часть растворенных в ней солей, что может вызвать в определенных условиях некоторые изменения в химическом составе грунтовой воды. Однако соли извлекаются растениями не только указанным путем; корневая система растений способна поглощать соли и независимо от впитывания влаги.

Среди растений, наиболее тесно связанных с высоким уровнем стояния грунтовых вод, Приклонский отмечает обширную группу, впервые выделенную в растительности засушливых степей Дальнего Запада США О. Мейнцером и названную фреатофитами. К этой группе растений относятся некоторые виды осок, камыша, рогоза, тростников, а также целый ряд древесной и кустарниковой растительности: ива, тополь, береза, дуб, сосна, крыжовник, терновники, черный саксаул, тамариск и мн. др. Представителями фреатофитов являются и многие виды культурных злаковых растений. Все виды фреатофитов обладают хорошо развитой корневой системой, проникающей иногда на глубину до 20—30 м.

О возможности использования растительности в засушливых и пустынных районах для выявления грунтовых вод и примерной глубины их залегания, а в некоторых случаях и качества воды пишет У. М. Ахмедсафин (1947, 1949). Из немногих работ, содержащих интересные сведения об использовании растительного покрова как показателя глубины залегания и минерализации подземных вод, назовем исследования И. П. Герасимова и Е. Н. Ивановой (1934) в окрестностях соляных озер Кулунды и Прииртышья. Эти исследования показали, что под разными сообществами солонцово-солончакового комплекса грунтовые воды залегают на различной глубине и обладают неодинаковым химическим составом и минерализацией.

Как известно, растения чутко реагируют на избыток или недостаток в почвах, горных породах и подземных водах тех или иных химических элементов. В результате этого появляются характерные особенности растительного покрова на почвах и горных породах, содержащих воды различного химического состава. Эти свойства растений и стали использовать как поисковый признак. На основании изучения зависимости между химическим составом горных пород, почв, подземных и поверхностных вод, с одной стороны, внешним обликом, видами, распространением и химическим элементарным составом золы растений — с другой, разработан геоботанический метод поисков подземных вод и месторождений полезных ископаемых (Ткалич, 1959; Глазовская с соавторами, 1961; Малюга, 1963).

В. А. Приклонский (1948) впервые указал на возможность использования гидроиндикационных свойств растений при гидрогеологической съемке. Применению геоботанического метода в гидрогеологии посвящены работы Е. А. Востоковой (1956),

С. В. Викторова (1955), И. Н. Бейдеман (1949), А. В. Шавыриной (1961) и др. В 1962 г. вышел справочник с описанием растений-индикаторов глубины залегания подземных вод и степени их минерализации (Востокова, Шавырина, Ларичева). Однако вопросу влияния растительности на химический состав подземных вод исследователи не уделяли внимания. В одной из статей Приклонского мы встречаем следующее высказывание по этому поводу: «Транспирационная деятельность, помимо увеличения общей минерализации грунтовых вод, обуславливает ряд специфических процессов: а) вследствие избирательного поглощения растениями определенных элементов (в первую очередь калия) она приводит к изменению состава солей в растворе и б) поглощенные растениями элементы переносит в поверхностные слои почвы или удаляет их за пределы данной области вместе с уборкой урожая культурных растений» (1948, стр. 103).

Элементарный химический состав золы растений очень сложен. Практически почти все элементы, наиболее распространенные в земной коре, обнаружены в том или ином растении. В состав всех растений входят O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Cl, P, S, Mn и N. Химический элементарный состав золы растений зависит главным образом от их избирательной способности и химического состава почв, горных пород и подземных вод. Избирательная способность растений состоит в том, что отдельные разновидности их способны поглощать из раствора и накапливать в своих тканях большое количество каких-нибудь определенных химических элементов.

К настоящему времени накоплено значительное число наблюдений над поглощением ионов отдельными видами растений. Соленаккумуляющие галофиты, относящиеся к группе фреатофитов, жизнедеятельность которых непосредственно связана с наличием грунтовых вод, обладают хорошо выраженными свойствами поглощения таких ионов, как  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ . В частности, саксаул солончаковый, солерос, сведа, сарсазан, анабазис, кермек, солончаковые виды тамариска поглощают из воды и накапливают большое количество хлоридов и сульфатов. Туранга, корневая система которой настолько хорошо развита, что достигает грунтовой воды, даже если та находится глубже 10 м, содержит до 0,7%  $Cl^-$  (в процентах на сухое вещество). Количество натрия в золе многих растений фреатофитов составляет 20—30% всех зольных веществ. На стволах растущей туранги и многих других пустынных растений можно наблюдать наплывы соли, а также солевые выцветы на листьях, которые состоят преимущественно из ионов  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ , меньше  $Ca^{++}$ .

Для нормального развития фреатофитов необходимы натрий, магний, кремний, фосфор, хлор, кальций, калий, железо и некоторые другие элементы.

Избирательная способность по отношению к ионам лучше выражена у галофитов. Если, например, кермек и полынь произрастают вместе на одной и той же почве, то первый из них поглощает преимущественно сульфаты, второй — хлориды. Петросимония накапливает сульфаты в заметно большем количестве, чем хлориды, даже в том случае, если она растет на хлоридном солончаке. Тамариск изящный характеризуется почти одинаковым содержанием хлоридных и сульфатных ионов при произрастании на резко выраженном сульфатно-хлоридном солончаке, тогда как тамариск карелини в аналогичных условиях содержит гораздо больше ионов хлора. Растения ландшафтов, приуроченных к ультраосновным породам, обогащают почву такими элементами, как никель и хром, которыми относительно богаты подобные породы. И воды, циркулирующие в ультраосновных массивах, имеют повышенные концентрации названных элементов.

Большое количество кремния содержит зола хвощей, кальция — зола древесины бука, калия — зола крапивы и т. д. Известны также растения, аккумулирующие железо, марганец, алюминий, медь и другие металлы, в золе которых мы обнаруживаем эти металлы.

Связь растительного покрова с грунтовыми водами осуществляется также через посредство почв, из которых растениями адсорбируются ионы натрия, магния, кальция и особенно калия. Е. И. Ратнер механизм этой адсорбции представляет так: «Активное поглощение растениями минеральных веществ, в частности катионов, из внешней среды реализуется в первоначальной стадии через адсорбционное связывание этих веществ на поглощающей поверхности корня. Удаление катионов с поглощающей поверхности корня осуществляется в значительной мере за счет замены их водородом, источником которого являются углекислота и органические кислоты, образующиеся в клетках растений. За счет этого водорода, постоянно подтекающего к поглощающей поверхности клеток корня, осуществляется и постоянно возобновляется первоначальный этап поглощения, имеющий черты обменной адсорбции» (1948, стр. 625).

Перекачивая ионы из воды и накапливая их в своем организме, растения, по-видимому, в какой-то степени изменяют состав подземных вод. Однако по мере отмирания и гумификации растения отдают в почву все те минеральные вещества, которые были взяты из грунтовой воды. Надо полагать, что часть ионов, образуя нерастворимые соединения, удерживается почвой, другая, очевидно, возвращается обратно в водоносный горизонт. Изучение зольного состава растений с точки зрения влияния их на почвообразование показало, что основная масса солей в растениях находится в воднорастворимой форме. Такие элементы, как магний, калий, натрий, хлор и соединения серы присутствуют

в виде растворимых в воде солей, обуславливая этим их высокую подвижность. Следовательно, после отмирания растений рыхло связанные воднорастворимые зольные вещества быстро вступают снова в биологический и геологический круговорот. В процессе вегетации часть солей непосредственно выщелачивается из корней растений дождями и росой (Голуш, 1954).

В связи с этим возникает вопрос, могут ли растения оказывать заметное влияние на солевой баланс питающих их грунтовых вод. Эмпирическими данными по этому вопросу мы не располагаем. Можно предположить, что в период вегетации подобное влияние скажется на водах маломощных горизонтов с замедленным водообменом. Оно будет выражаться в уменьшении концентрации некоторых макро- и микроэлементов, в изменении величины pH грунтовой воды и метаморфизации ее химического состава. После окончания вегетации, очевидно, следует восстановление первоначального химического состава грунтовой воды. Таким образом, наблюдаемые летние изменения химизма грунтовых вод в некоторых случаях можно отнести за счет транспирационной деятельности растений, хотя решение этого вопроса обычно осложняется неустойчивым водно-солевым режимом грунтовых вод.

Роль транспирации в водно-солевом режиме грунтовых вод приобретает особое значение в аридных климатических условиях. При неглубоком залегании грунтовых вод транспирационное испарение является одним из основных факторов разгрузки. В засушливых районах растения испаряют большое количество грунтовых вод, которое в течение вегетационного периода может в два раза превышать количество воды, испаряющееся за то же время непосредственно через почву. Летнее испарение растениями влаги в вегетационный период может понижать уровень грунтовых вод со скоростью 2,0—2,5 см/сутки (Приклонский, 1948).

В. Н. Островский (1962), изучавший испарение грунтовых вод фреатофитами и трихогидрофитами в районе Джезказган — Улугтау, в течение вегетационного периода наблюдал ритмические суточные колебания уровня грунтовых вод с амплитудой до 3 см.

По данным А. Г. Гаеля (Гаель и др., 1950), летнее опускание уровня грунтовых вод в песчаных пустынях Приаралья от корневой десукции (отсасывания) в сухие годы доходит до 73 см, а в дождливые не превосходит 50 см по сравнению с максимальным весенним уровнем. Опусканию уровня сопутствует повышение концентрации ионов в грунтовых водах. Например, под белополынником сухой остаток в грунтовых водах увеличивается в 5—7 раз, достигая 1,5 г/л. Вследствие сильного испарения грунтовых вод песчаных массивов Малые Барсуки, богатых злаково-солодковой растительностью, происходит осаждение кар-

бонатов кальция и магния и накопление в почве лугового мергеля. Наличие в грунтовых водах Приаралья соединений азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ) и иногда сероводорода объясняется гниением корней растений.

Корни растений не только используют почву, но и активно влияют на нее, в частности изменяют ее pH. Выделяя углекислоту, корни растений понижают pH почвы и способствуют переходу в раствор многих минеральных веществ. Концентрация ионов  $\text{HCO}_3'$  в почвенных растворах и грунтовых водах зависит от содержания  $\text{CO}_2$  в почвах. В карстовых водах бассейна реки Янцзы, где развита пышная субтропическая растительность, концентрация гидрокарбонатных ионов достигает 300—400 и даже 500 мг/л (Коноплянцев, 1960).

## ВЫВОДЫ

1. В аридных климатических условиях растительность является важным фактором формирования химического состава грунтовых вод. Транспортируя огромные количества влаги, растения понижают уровень и увеличивают минерализацию грунтовых вод, с которой связано изменение их химического состава. Ввиду избирательного поглощения ионов растениями в результате указанного процесса может измениться pH и гидрохимический тип грунтовых вод.

2. В гумидном климате в период вегетации растения могут вызывать аналогичные, но менее выраженные изменения в составе грунтовых вод маломощных горизонтов с замедленным водообменом.

## 2. Влияние микроорганизмов на химический состав подземных вод

Микроорганизмы играют важную роль в процессах метаморфизации химического состава подземных вод. На особое значение микроорганизмов в истории природных вод указывали В. И. Вернадский (1933—1936), Б. В. Польшов (1953) и О. А. Алексин (1953).

М. С. Гуревич (1958) предложил, помимо чисто химического (абиогенного) метаморфизма, различать биогенный метаморфизм подземных вод, обуславливающий преобразование солевого и газового состава воды в результате жизнедеятельности микроорганизмов. В книге С. И. Кузнецова, М. В. Иванова, Н. Н. Ляликовой (1962) имеется специальный раздел о роли микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. В предыдущих главах нами неоднократно подчеркивалась роль

рассматриваемого фактора. В частности, происхождение гидрокарбонатных ионов в водах изверженных пород объяснялось биохимическими процессами.

Одним из основных стимуляторов развития бактерий является наличие того или иного количества усвояемого растворенного в воде органического вещества. Последнее может поступать в глубинные водоносные горизонты с поверхности вместе с инфильтрующимися на глубину подземными водами или из выщелачивающихся органических веществ, заключенных в водовмещающих осадочных породах. Третьим источником может быть нефть, с которой соприкасается вода.

Исследованиями последних лет показано, что микроорганизмы способны развиваться как в неглубоких грунтовых водах, так и в водах, циркулирующих на глубине более 1 км. В пределах Апшеронского полуострова бактерии в подземных водах прослеживались до глубины 1700 м. В подземных водах Второго Баку бактериальная жизнь была установлена в пробах, отобранных с глубины 1700 м. Микрофлора в глубинных артезианских водах Западно-Сибирской низменности была прослежена до глубины 2800—3000 м (М. С. Гуревич, 1958). В общем же распространение бактерий обнаружено до глубины 4000 м (Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962).

Высокое давление не может отрицательно сказаться на существовании бактерий. Так, они переносят давление до 3000—4000 атм. (Zobell, 1950). Микробы могут существовать в довольно широком температурном диапазоне — от нескольких градусов ниже нуля до 85—90° выше нуля. Пределом, при котором может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, следует считать температуру 75—80° (Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962).

Диапазон минерализации вод, при котором обитают бактерии, также велик; существуют галофильные бактерии. Фактические данные показывают, что в подземных водах бактерии могут развиваться при высоких концентрациях хлористого натрия, например, сульфатовосстанавливающие при 18% (Апшерон) и до 20% NaCl (Второе Баку). Несмотря на то что существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей, достигающих 300 г/л, развитие этих же организмов при более низких концентрациях солей (50—60 г/л) идет более энергично. Следовательно, высокая минерализация и слишком высокая температура угнетающе действуют на деятельность бактерий.

Развитию бактерий на глубине могут препятствовать также следующие причины (М. С. Гуревич, 1958): а) снижение величины рН, происходящее в результате смещения карбонатного равновесия при интенсивном накоплении углекислоты в процессе биохимического восстановления сульфатов; б) токсизирующее влияние, оказываемое на бактерии специфическими компонен-



тами, например высокими концентрациями брома, йода и бора в отсутствии водообмена. Кроме того, катионы оказывают задерживающее действие на развитие микроорганизмов, причем катионы тяжелых металлов сильнее, чем катионы щелочно-земельных металлов, а последние сильнее, чем катионы щелочных металлов (С. И. Кузнецов с соавторами).

А. Н. Козин (1958, 1960) пришел к заключению, что десульфатизирующие бактерии живут и развиваются только при некотором минимуме сульфатов, ниже которого их деятельность прекращается. Он установил взаимозависимость содержания ионов сульфата и кальция в пластовых водах Поволжья. Оказалось, что при содержании кальция в пределах 750 и 760 мг-экв/кг и выше сульфатные ионы исчезают из пластовых вод или количество их становится очень малым. По мнению Козина, влияние повышенной концентрации кальция проявляется не только в том, что приводит к уменьшению сульфатных ионов, но и в непосредственном угнетающем действии на деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий.

В большинстве случаев подземные глубинные воды могут являться благоприятной средой для микроорганизмов. Е. Н. Дутова (1964), сопоставляя данные о распространении микроорганизмов в подземных водах некоторых нефтеносных артезианских бассейнов Советского Союза, пришла к заключению, что распределение микроорганизмов в подземных водах артезианских бассейнов зависит от гидрогеологических и гидрохимических условий. Наиболее существенное влияние на микробную заселенность и характер биоценоза микроорганизмов, обитающих в воде, оказывают интенсивность подземного водообмена, степень минерализации и pH воды.

В вертикальном разрезе Волго-Камского артезианского бассейна по мере увеличения глубины залегания и степени закрытости водоносных горизонтов наблюдается закономерное уменьшение бактериальной населенности подземных вод и активности биохимических процессов, что связано со значительным изменением состава подземных вод, увеличением их минерализации, уменьшением содержания сульфатов и другими факторами. Иная картина распределения микроорганизмов наблюдается в артезианских бассейнах, для которых типично понижение минерализации с глубиной, например в системе малых артезианских бассейнов Апшеронского полуострова. В этом случае бактериальная жизнь не затухает, а, наоборот, активнее проявляется в более глубоких частях разреза.

В Бухаро-Каршинском и Сурхандарьинском артезианских бассейнах по мере увеличения глубины залегания водоносных горизонтов и увеличения общей минерализации воды происходит уменьшение количества микроорганизмов и ослабление активности микробных процессов. В Западно-Туркменском артези-

анском бассейне, характеризующимся инверсионным типом гидрохимического разреза, подземные воды нижележащих горизонтов с повышенным содержанием гидрокарбонатного иона имеют более богатый и разнообразный бактериальный состав, чем гипсометрически выше залегающие высокоминерализованные подземные воды хлоридного кальциево-натриевого состава.

Согласно В. Л. Мехтиевой (1962), распределение микрофлоры в палеозойских водах Куйбышевского Поволжья связано с химическим составом вод. Воды хлоркальциевого типа (по В. А. Сулину), высокоминерализованные (около 800 мг-экв/100 г), бессульфатные или с очень низким содержанием сульфатов, обедненные фосфором, с высоким содержанием брома, коэффициент

$$\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} > 3, \text{ что малоблагоприятно для развития бактериаль-}$$

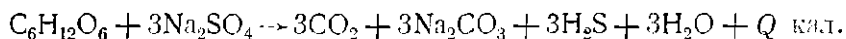
ной жизни. В водах с несколько пониженной минерализацией и коэффициентом  $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} < 3$ , обогащенных сульфатами, серо-

водородом и углекислотой, чаще всего выявлялось развитие микроорганизмов.

Под воздействием микроорганизмов изменяется состав природных вод и главным образом содержащихся в них соединений углерода и серы. Воды, обильно населенные микрофлорой, содержат в своем составе, как правило, значительно больше углекислоты и гидрокарбонатов, чем воды, в которых микроорганизмы не обнаружены, или слабонаселенные микрофлорой. Эта закономерность указывает на процесс биохимической генерации гидрокарбонатов в результате минерализации органического вещества под влиянием микроорганизмов.

Содержание в воде сероводорода и сульфатов связано с присутствием и биохимической активностью сульфатвосстанавливающих и тионовых бактерий. Наиболее благоприятные условия для деятельности этих бактерий создаются в анаэробной среде, при наличии сульфатов и органического вещества.

Схематически восстановление сульфатов изображают следующим образом:



В результате десульфатизации вода обогащается  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ; в ней понижается содержание  $\text{SO}_4^{''}$  и появляется сода, при этом тип II превращается в тип I. Если десульфатизации подвергаются сульфатные кальциевые воды, то сода не образуется. В этом случае появляется труднорастворимый карбонат кальция, обычно выпадающий в осадок.

Экспериментальные исследования Н. В. Тагеевой (1955) показали, что в ходе восстановления сульфатов накапливаются

гидрокарбонаты, происходит выпадение ионов кальция и магния и изменяется тип воды.

В подземных водах, содержащих десульфатирующие бактерии, в составе газа обычно присутствует сероводород. Однако  $H_2S$  может не сохраниться в свободном виде. В песчано-глинистых отложениях, которые всегда богаты солями и окислами железа, сероводород связывается, образуя пирит и другие сульфиды. Поэтому в песчано-глинистых породах подземные воды, даже весьма богатые сульфатовосстанавливающей микрофлорой, могут быть бессероводородными. Гораздо лучше  $H_2S$  сохраняется в подземных водах карбонатных пород, так как породы эти беднее соединениями железа по сравнению с песчано-глинистыми толщами.

Наиболее типичные щелочные воды образуются в нефтяных месторождениях, где вследствие избытка органического вещества восстановление сульфатов протекает наиболее энергично. Как известно, пластовые воды, непосредственно контактирующие с нефтью, содержат более обильную и разнообразную микрофлору, чем воды из тех же горизонтов, находящихся на удалении от водо-нефтяного контакта.

Биогенные преобразования состава воды в результате восстановления сульфатов протекают в иловых водах. Согласно О. В. Шишкиной (1964), определяющим фактором изменения химического состава вод, пропитывающих донные океанические осадки, является количество и качество содержащегося в них органического вещества. В океанических, бедных органическим веществом глинистых илах содержатся иловые воды с повышенным щелочным резервом, небольшим понижением концентрации сульфатов, кальция и магния и повышенным содержанием натрия и калия. Среди всех осадков океана особое место занимают осадки глубоководных впадин и котловин, содержащих в большинстве случаев, повышенное количество органического вещества. В подобных условиях развиваются восстановительные процессы и иловые воды метаморфизуются в «хлоридно-щелочные». Однако этот процесс, по данным Шишкиной, выражен в осадках только некоторых впадин. В ряде впадин Тихого и Атлантического океанов в пределах исследований трех-четырёх-метровой толщи осадков он совсем отсутствует.

В результате бактериального восстановления сульфатов, как известно, морская хлоридная натриевая вода типа IIIa метаморфизуется в хлоридно-натриевую воду типа I, похожую на воду некоторых месторождений нефти.

В водах нефтяных и газовых месторождений Грозненско-Дагестанской нефтеносной области наблюдается прямая зависимость между количественным содержанием органического вещества и интенсивностью развития десульфатирующих бактерий (Альтовский, Кузнецова, Швец, 1958). Вообще же в зависимости

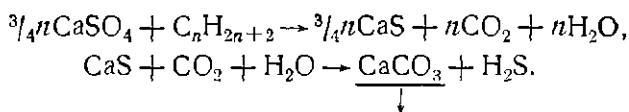
от соотношения количества сульфатных ионов к количеству растворенного вещества биохимические процессы могут завершиться либо почти полным восстановлением сульфатов при избытке органического вещества, либо полным окислением органического вещества в случае преобладания ресурсов сульфатных ионов.

Г. Н. Зайцев, Н. С. Погорельский, А. А. Смирнов, В. М. Фомин, С. А. Шагоянц (1961), касаясь генезиса кавказских минеральных вод, высказали концепцию о происхождении соляно-щелочных вод типа «эссентуки № 17»  $\left( M_{12,3} - \frac{HCO_3 60 Cl 40}{(Na+K) 90 (Ca+Mg) 10} \right)$  из

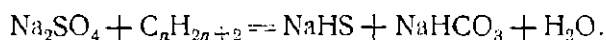
вод типа «нарзанов»  $M_{2,5} - \frac{HCO_3 59 SO_4 29 Cl 12}{Ca 60 Mg 23 Na 16}$  путем их мета-

морфизации. Из приведенных формул химического состава видно, что «эссентуки № 17» отличаются от «нарзанов» отсутствием сульфатов, значительно меньшим содержанием ионов кальция и магния и резко повышенной концентрацией гидрокарбонатных ионов. Эти различия навели авторов на мысль, что главным фактором метаморфизации в данном случае является десульфатизация. В верхнемеловых и третичных отложениях на многих участках имеются мелкие скопления углеводородных газов (в частности, метана). Авторы полагают, что именно в этих породах происходит десульфатизация нарзанов в результате взаимодействия сульфатов кальция, магния и натрия с углеводородными газами (по-видимому, при участии десульфатирующих бактерий).

Эти процессы авторами изображаются в виде следующих схем:



Аналогично протекает процесс и в случае взаимодействия с углеводородами сернокислого натрия



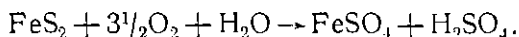
Гидросульфид натрия обычно распадается; при этом натрий идет на образование гидрокарбоната натрия, а за счет гидросульфида образуется сероводород. Последний, являясь весьма активным восстановителем, обычно реагирует с тяжелыми металлами, находящимися в растворе.

Кроме процессов десульфатизации, приводящей к восстановлению ионов  $SO_4''$  с образованием сероводорода, уголекислоты и воды, в природных водах может происходить обратный про-

цесс — сульфификация. Этот процесс заключается в окислении сероводорода до серы и серной кислоты и в появлении биогенных сульфатов в составе воды. Окисление серы и сероводорода до сульфатов в подземных водах способны осуществлять серобактерии, а также тионовые бактерии.

Примером высокой сульфатности вод в присводовой части нефтеносной структуры и низкой в ее законтурной части, как пишет М. С. Гуревич (1961), является Сураханская структура. Он указывает, что причиной высокой сульфатности может быть или подток глубинных вод по дизъюнктивным нарушениям в купольной части, или диффузия сероводорода из нижней части структуры и окисление до сульфатов тионовыми бактериями. Вторая причина, по автору, является наиболее вероятной. Последовательность изменения степени сульфатности воды хорошо прослеживается вкост простирания Сураханской структуры.

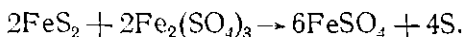
Имеющиеся в настоящее время микробиологические данные доказывают, что окисление сульфидов в зоне окисления руд и в углях может происходить не только неорганическим, но и биогенным путем. В книге С. И. Кузнецова с соавторами (1962) по результатам зарубежных исследований приводится следующая схема окисления пиритов в угольных шахтах. Первая стадия окисления пирита до сернистого закисного железа идет химически



Далее окисление сернистого закисного железа до окисного происходит при участии бактерий, поскольку в химически кислой среде сернистое закисное железо практически кислородом воздуха не окисляется



Образовавшееся окисное сернистое железо вновь химически реагирует с пиритом, образуя закисное сернистое железо и молекулярную серу,



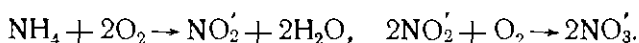
Молекулярная сера может окислиться до серной кислоты при участии бактерий и весь цикл биологических и химических реакций вновь повторится.

Аналогично происходит окисление халькопирита в гидротермальных сульфидных месторождениях меди. Процесс окисления пирита и халькопирита, по данным ряда исследователей, под действием бактерий совершается во много раз быстрее, чем чисто химическое окисление, и тотчас же прекращается после стерилизации руды или угля (Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962).

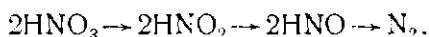
Мы кратко рассмотрели биогенную метаморфизацию вод в результате десульфатизации и сульфификации. В подземных

и нефтяных пластах установлены и другие группы бактерий. К их числу принадлежат аммонификаторы, нитрификаторы и денитрификаторы. Деятельность этих бактерий в подземных водах сказывается на условиях миграции азота. Аммонификаторы — бактерии, продуцирующие аммиак за счет разложения органических веществ, содержащих в своем составе белок. Предполагают, что другим путем образования аммиака является его генерация в глубоких зонах литосферы в условиях высокого давления за счет чисто химического соединения молекул азота и водорода (М. С. Гуревич, 1961а).

Нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов и нитратов. Реакция идет по схеме



Окисление аммиака нитрификаторами происходит в основном в верхней гидродинамической зоне наиболее интенсивного водообмена при наличии молекулярного кислорода. В зонах затрудненного водообмена и застойного режима процессы нитрификации резко сокращаются и денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты с выделением свободного азота по следующей схеме:



По данным М. Я. Дудовой (1963), наибольшим содержанием органического азота отличаются: воды нефтяных месторождений, особенно высокоминерализованные (со средним содержанием органического азота 1,4 мг/л); воды газовых месторождений (со средним содержанием органического азота 1,0 мг/л); высокоминерализованные воды зон разгрузки (со средним содержанием органического азота — 1,2 мг/л).

М. Е. Альтовский, В. И. Кузнецова, В. М. Швец (1958) обнаружили водородообразующие бактерии в подземных водах Грозненского района. Как известно, кроме микробиологических процессов источником свободного водорода может быть разложение молекул под действием  $\alpha$ -излучения.

А. С. Зингер (1962) сообщил интересный факт обнаружения значительных количеств водорода (15—43%) в составе газа пластовых вод палеозойских отложений газонефтяных месторождений Нижнего Поволжья. Он пришел к выводу, что такие высокие концентрации водорода могут образоваться только в строго специфических условиях. Характерной особенностью пластовых вод, с которыми связаны водородосодержащие газы, является исключительно высокая в их составе концентрация железа (несколько сот миллиграммов в литре) и относительно пониженное значение величины рН. Зингер считает маловероятным радиохимическое происхождение описанных им водородных газов, так как радиоактивность вод и пород, содержащих эти газы, имеет в основном

фоновые значения. С другой стороны, нельзя объяснить их генезис современными бактериальными процессами, поскольку микробиологические исследования автора показали почти полное отсутствие в водах водородоредуцирующих бактерий. Зингер полагает, что обнаруженные им оригинальные газы генетически связаны с нефтяными и газовыми месторождениями.

М. С. Гуревич (1961) «подземные воды, обладающие общностью содержания одного или нескольких химических компонентов, вызывающих биологическую реакцию обитающих в них микроорганизмов» (стр. 97), предложил выделять в биогеохимические зоны, или провинции. В качестве примера он приводит биогеохимическую зону вод нефтяных месторождений, отличительной особенностью которой является практическая бессульфатность и наличие бактерий, осуществляющих восстановление сульфатов. Биогеохимическая зона шахтных вод характеризуется повышенным содержанием сульфатов и наличием бактерий, способных окислять сульфидную серу. Соответственно имеют место биогеохимические зоны иловых вод, подземных вод, зоны окисления рудных месторождений и т. д.

Намечается зональность в распространении микроорганизмов на территории СССР как по площади, по мере передвижения с севера на юг, так и по вертикальному разрезу, по мере углубления в недра Земли, в связи с изменением геотермического режима недр. В разрезе земной коры прослеживаются три микробиологические зоны, отличающиеся друг от друга по характеру, численности микробов и специфике их биохимической деятельности. Наиболее богато населена бактериями верхняя почвенная зона глубиной от 0,5 до 1,5 м. Ниже почвенной зоны залегает зона выветривания, характеризующаяся той или иной степенью аэрации слагающих ее пород. Бактериальное население этой зоны довольно многочисленно, наряду с аэробными формами здесь присутствуют и анаэробные бактерии. Мощность этой зоны измеряется десятками, а иногда и сотнями метров. Самая нижняя глубинная зона отличается сравнительной бедностью бактериального населения. Здесь распространены преимущественно анаэробные формы.

По данным Л. Е. Крамаренко (1956), подземные воды открытых структур содержат богатую и разнообразную микрофауну. В водах полураскрытых структур развиваются преимущественно анаэробные формы (например, десульфатизирующие бактерии). Подземные воды полураскрытых структур большей частью отличаются бедностью микробным населением.

В заключение отметим, что в истории формирования любой природной воды биологические факторы играют ту или иную роль. Эта роль определяется количеством и качеством органического вещества в водах и водоносных породах, составом самих вод и пород, термическими и гидродинамическими условиями

водоносных горизонтов и поверхностных водоемов. Из изложенного следует, что наиболее интенсивную деятельность бактерии развивают в поверхностных водоемах и в самых верхних водоносных горизонтах. В указанной обстановке при наличии достаточного количества органического вещества биогенный фактор приобретает ведущее значение в формировании химического состава воды.

Например, среди камышовых зарослей дельты р. Или встречаются содовые озера, питаемые речной водой. Илийская гидрокарбонатная кальциевая вода типа II ( $\text{HCO}_3' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ), попадая в эти озера, под воздействием бактерий метаморфизуется в воду типа I ( $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ). Аналогичные преобразования происходят и в грунтовых водах, залегающих под камышами. Поднимаясь по капиллярам на поверхность и испаряясь, эти воды образуют содоносную солончаковую корку (Посохов, 1946а). Биогенная десульфатизация интенсивно протекает в мелководных заливах соляных озер, при этом часть  $\text{H}_2\text{S}$  соединяется с железом ( $\text{FeS}_2$ ), а часть улетучивается в воздух. Сернистое железо придает донным илам черную окраску.

С глубиной значение биологического фактора, как правило, уменьшается из-за повышения температуры и затрудненности водообмена. Если проследить судьбу захороняющихся в донных осадках морских вод, то можно видеть, что наибольшие преобразования в химическом составе морской воды происходят на первых стадиях диагенеза. Характер метаморфизации морской воды зависит от минералогического и механического состава осадка и от содержащегося в нем органического вещества. Диагенез может длиться десятки тысяч лет и охватывать толщу морских осадков до 250 м и выше. С отмиранием бактерий активность геохимических процессов резко падает. При захоронении значительных масс органического вещества процессы метаморфизации (десульфатизация) продолжаются и на больших глубинах. Однако течению их препятствует высокая температура и высокая минерализация вод.

Чаще всего захоронению подвергаются находящиеся в различных стадиях засоления воды и рассолы морских лагун. Этим обстоятельством проще всего можно объяснить происхождение подземных рассолов, не связанных с выщелачиванием соленых пород. Их высокая минерализация и химический состав сформировались главным образом на поверхности. В недрах земли, особенно в химически активной среде, подземные рассолы подверглись некоторой метаморфизации. Бактериальные процессы в концентрированных рассолах слабо выражены. Поэтому рассолы в большинстве случаев сохраняют свой первоначальный химический облик, и, следовательно, по их составу можно судить о составе древних морских бассейнов.



## Заключение

В книге дано описание главнейших естественных факторов формирования химического состава подземных вод. Затронуты также вопросы влияния этих факторов на состав поверхностных вод. Для удобства описания все факторы разделены на группы, характеристика их дана по каждому фактору отдельно, хотя в реальных условиях они не изолированы друг от друга, а взаимосвязаны и взаимодействуют. Любая природная вода формируется под воздействием одновременно целого ряда факторов. Однако в зависимости от характера природной обстановки одни факторы играют ведущую роль, другие — второстепенную, а третьи практически никакого влияния на состав воды не оказывают.

При изучении всякого природного явления следует отыскивать основную определяющую причину. Точка зрения о равнозначности причин приводит к ложным выводам. Это кардинальное положение диалектического материализма. Нередко для объяснения генезиса гидрохимических типов одновременно привлекается гравитация, диффузия, фильтрационный эффект и т. п. Перечисленные движущие силы обычно имеют различное направление, и поэтому действие одной из них полностью нейтрализуется влиянием другой и никакой дифференциации ионного состава вод произойти не может. Точно также возведение в ранг ведущего какого-либо второстепенного фактора дает искаженное представление о процессах формирования природных вод. По-видимому, этим страдают физико-химические гипотезы, стремящиеся с позиции одного универсального фактора трактовать гидрохимическую зональность.

Чтобы получить общее представление о том, какие факторы могут занимать доминирующее положение в той или иной конкретной обстановке, обратимся к вертикальным гидрохимическим зонам. Вертикальная гидрохимическая зональность заключается в закономерной смене по мере углубления в недра Земли более или менее выраженных гидрохимических зон,

различающихся между собой по минерализации и химическому составу, а часто и по их гидродинамическому режиму. Самое широкое распространение в артезианских бассейнах Советского Союза и других стран имеет тип зональности, характеризующийся возрастанием минерализации с приближением к кристаллическому фундаменту. Генетическая сущность формирования вертикальных гидрохимических зон до сих пор точно не установлена.

В вертикальной зональности рационально различать три основные зоны: верхнюю, нижнюю и промежуточную (Посохов, 1963, 1964). Предпосылкой для такого разделения является наличие двух совершенно различных в генетическом и историческом отношении типов вод: современных инфильтрационных и погребенных морских. К погребенным могут быть отнесены и так называемые древнеинфильтрационные континентальные воды. В результате смешения указанных типов вод образуется промежуточная зона.

В верхней зоне химический состав вод определяется главным образом материальным субстратом, гидрогеологическими условиями, составом атмосферных и поверхностных вод, питающих водоносные горизонты. Материальный субстрат и гидрогеологическая обстановка обуславливают характер гидрохимических процессов, изменяющих минерализацию и химический состав вод верхней зоны в том или ином направлении. Ведущее значение здесь приобретают факторы физико-географические, геоморфологические, литолого-минералогический состав горных пород, процессы гидrogenного минералообразования, гидродинамический фактор. Из физико-химических факторов главная роль принадлежит процессам растворения, а в глинистых породах — катионному обмену, диффузии, осмосу. Как известно, наиболее активная деятельность микроорганизмов (биологический фактор) проявляется именно в верхней зоне; в качестве ведущего этот фактор формирования химического состава вод выступает в водоносных горизонтах, богатых органическим веществом. Влияние другого биологического фактора — растительности — может сказываться на водах самого верхнего горизонта и только в специфических условиях.

Воды нижней зоны нормального гидрохимического разреза чаще всего представляют собой наследие предыдущих геологических периодов. В их формировании принимают участие главным образом воды древних морей, состав которых ввиду иных физико-географических и геологических условий в прошлом, по-видимому, отличался от современных морских вод. В нижней зоне платформенных депрессий обращает на себя внимание широкое распространение однотипных рассолов, заключенных в разнообразных породах. По поводу происхождения глубинных рассолов, принадлежащих преимущественно к типу IIIб, высказано несколько гипотез, в основу которых кладется обычно решающая

роль какого-либо одного физико-химического фактора (катионный обмен, осмос, самодиффузия, гравитационная дифференциация ионов) или физического фактора (подземное испарение).

В последнее время для выяснения генезиса подземных хлоридных кальциевых вод стали использовать реакции, которые, как полагают литологи, характерны для этапов глубинного эпигенеза (например, реакцию альбитизации). Привлекаются также гипотетические реакции, вытекающие из так называемого закона плотнейшей упаковки. В несколько иной модификации, особенно в нефтяной гидрогеологии, возрождается гипотеза ювенильного происхождения, господствовавшая в 20-х годах текущего столетия.

С точки зрения автора этой книги, подобные рассолы могли образоваться в эпохи с аридным климатом и с грандиозными масштабами соленакопления, не имеющими аналогов в современности. Следовательно, одним из ведущих факторов был климат. Другими не менее важными факторами, определяющими аккумуляцию больших масс рассолов в недрах земли, являлись геологические структуры, тектонические движения, а также геостатическое давление. Гравитационный фактор, несомненно, способствовал средоточию и сохранению тяжелых высокоминерализованных вод в нижних частях геологических структур. Роль вещественного состава среды в данном случае сводилась к обогащению рассолов некоторыми микрокомпонентами: йодом, бромом, бором и др. На отдельных участках такое обогащение осуществлялось за счет магматических процессов. Биохимические процессы заключались в деятельности десульфатизирующих и других анаэробных бактерий. В отличие от верхней зоны, действие упомянутых факторов происходило в отдаленном геологическом прошлом. Поэтому изучение закономерностей формирования химического состава вод нижней зоны должно проводиться с привлечением палеогидрогеологического фактора и с учетом факторов времени и пространства.

В промежуточной зоне химический состав вод формируется главным образом под влиянием процессов смешения вод нижней и верхней зон и воздействия материального субстрата (породы, органическое вещество и пр.). Эта зона нередко характеризуется исключительным разнообразием гидрохимических типов подземных вод. Ведущее значение здесь имеют факторы геологические (тектонические движения, геостатическое давление, литолого-минералогический состав горных пород, процессы минералообразования, местами магматизм), гидрогеологические и физико-химические факторы. При смешении подземных вод разного состава иногда наблюдается усиление бактериальных процессов.

Подводя итог всему сказанному, хочется еще раз подчеркнуть, что в рассматриваемой проблеме остается много неясного. Стремление создать стройную и внутренне законченную систему гене-

зиса подземных вод до настоящего времени не увенчалось успехом. По существу, в данной книге затронуты вопросы генетической гидрохимии и гидрогеологии, постановка которых может оказаться плодотворной в развитии учения о природных водах. Однако такие науки о воде, как гидрогеология и гидрохимия, разрабатываются пока преимущественно в утилитарном направлении. В области же научных исследований природной воды и, в частности, подземной не уделяется того внимания, какого она заслуживает по своему исключительному значению в судьбах Земли и в народно-хозяйственной жизни страны. Природная вода, по выражению В. И. Вернадского, «геологический фактор первостепенного значения». В ближайшее время она должна занять первое место в наших научных исследованиях.

М. В. Келдыш, называя проблему воды среди важнейших научно-технических проблем, подчеркивает необходимость «серьезно заняться проблемой водных ресурсов и их рационального использования» («Коммунист», № 17, 1966).

Вследствие загрязненности поверхностных водоемов роль подземных вод как источника питьевого водоснабжения неизмеримо возрастает. Термальные подземные воды используются для теплофикации, лечения и других целей. Существуют подземные воды промышленного значения, содержащие высокие концентрации солей и ценных компонентов. Постепенно вскрываются все новые полезные качества подземных вод, и сфера их практического применения неуклонно увеличивается. В связи с этим и поле научных гидрогеологических и гидрохимических исследований должно сильно расширяться. Здесь наблюдается явное отставание теории от практики. Усилия исследований должны быть направлены к решению двух кардинальных научных проблем:

- 1) происхождения ресурсов разнообразных типов подземных вод,
- 2) формирования их химического состава.

## ЛИТЕРАТУРА

- Адабашев И. И. Покорение «Голубого континента». Изд-во «Знание», М., 1966.
- Алекин О. А. К вопросу о происхождении солевого состава вод Аральского моря. Метеорология и гидрология, № 4, 1947, стр. 65—72.
- Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеиздат, Л., 1948.
- Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, Л., 1953.
- Алекин О. А. и Бражникова Л. В. Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР. ДАН СССР. т. 114, № 5, 1957, стр. 1062—1063.
- Алекин О. А. и Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. Изд-во «Наука», М., 1964.
- Алексин А. А. Гидрогеология глубинных зон крупных тектонических впадин. Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы, т. 68, отд. геол. т. 38, вып. 2, 1963, стр. 156—157.

- Алексин А. А. и Чеховских М. М. Результаты экспериментальных исследований возможных гидрогеологических процессов недр земной коры. Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка, № 4, 1965, стр. 102—106.
- Альтовский М. Е. К вопросу о формировании химического состава подземных вод. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», сб. 13. Гостеолтехиздат, М., 1950.
- Альтовский М. Е. Значение природных условий, физико-химических и биохимических процессов в формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 34—47.
- Альтовский М. Е. Подземное испарение и формирование химического состава высокоминерализованных подземных вод. Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидрогеол. и инж. геол. новая серия, № 9, 1964, стр. 176—188.
- Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швецов В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. Гостеолтехиздат, М., 1958.
- Анианян А. Л., Капланян П. М. О метаморфизации минеральных вод и о возможности орудуения в пределах Джермукского района. Изв. АН АрмССР, серия геол. и геогр. наук, т. 2, № 4, 1958, стр. 83—88.
- Анисимова Н. П. Химический состав подземных и поверхностных вод и некоторые закономерности его изменения в районе среднего течения Лены. Изд. АН СССР, Якутск, 1959.
- Архangelский А. Д. и Залманзон Э. С. Условия образования подземных вод грозненских нефтяных месторождений. Труды Гос. нефт. исслед. ин-та. Сб. работ за 1930—1931 гг.
- Арш Я. Е. К вопросу об атмосферном засолении грунтовых вод северного окружения пустынь Советского Союза (на примере Тургайского прогиба). Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидрогеол. и инж. геол. сб. 19, 1961, стр. 33—48.
- Астапович И. С. Метеорные явления в атмосфере. Физматгиз, М., 1958.
- Ахмедсафин У. М. Новые данные о связи растительности с грунтовыми водами. Вести. АН КазССР, № 1—2 (22—23), 1947.
- Ахмедсафин У. М. Роль грунтовых вод в ползащитных лесонасаждениях. Вести. АН КазССР, № 4 (49), 1949.
- Ахмедсафин У. М. Методика составления карт прогнозов и обзор артезианских бассейнов Казахстана. Изд-во АН КазССР, 1961.
- Бабинец А. Е. О составе поровых растворов из глинистых пород кайнозоя Причерноморской впадины. Материалы совещания по исследованию и использованию гли. Изд. Львовск. гос. ун-та, май—июнь, 1957, стр. 50—74.
- Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследований юго-западных районов русской платформы). «Проблемы гидрогеологии». Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Гостеолтехиздат, М., 1960, стр. 144—150.
- Бабинец А. Е. Особенности распространения и условия формирования подземных вод в районах юго-западной части Русской платформы. Автореферат докторской диссертации. Львовск. гос. ун-т, Львов, 1961.
- Бабинец А. Е., Бурксер Е. С., Замарин П. К., Романова А. П. Засоление грунтовых и подземных вод юга УССР. Сб. «Проблема засоления почв и водных источников». Изд. АН СССР, М., 1960.
- Балашов Л. С. По поводу статьи А. Лейна «Эволюция гидросферы». Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 2, 1949, стр. 231—234.
- Балашов Л. С. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 25, 1960.
- Балашов Л. С. Роль смещения подземных вод в формировании их химического состава. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 36, 1961, стр. 95—109.
- Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефтяных месторождений. Труды Ин-та нефти АН СССР, т. 9, 1958, стр. 236—253.

- Басков Е. А. Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы. Труды Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та, т. 61, 1961, стр. 109—127.
- Басков Е. А. Подземные минеральные воды и палеогидрогеология Восточно-Сибирской артезианской области. Автореферат докторской диссертации, ВСЕГЕИ, Л., 1967.
- Бедер Б. А. Артезианские воды юго-западного Узбекистана. Изд. Среднеазиатского науч.-исслед. ин-та геологии и минерального сырья, Ташкент, 1961.
- Бейдеман И. Н. Роль растительного покрова в водно-солевом режиме почв. Почвоведение, № 7, 1949.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.
- Бирнина Л. М. О некоторых вопросах исследования осадочных пород. Советская геология, № 2, 1967, стр. 153—161.
- Блок Н. И. Качественный химический анализ. Госхимиздат, М.—Л., 1952.
- Богданова Л. Л. О роли химического состава атмосферных осадков в формировании подземных вод горных сооружений Забайкалья. Материалы 4-го совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Владивосток, 1964, стр. 88.
- Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н. и Флерова Л. И. Палеогидрогеологические условия формирования подземных вод Московского артезианского бассейна и сопредельных областей. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 45, 1962, стр. 3—22.
- Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н., Флерова Л. И. Методика составления палеогидрогеологических карт на примере Московского артезианского бассейна. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 45, 1962а, стр. 23—26.
- Богородицкий К. Ф. Некоторые данные о перегретых водах и их распространении на территории СССР. «Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры». Изд-во, «Наука», М., 1964.
- Бондаренко С. С. О динамике подземных вод западно-сибирского артезианского бассейна. Изв. высших учебн. завед., серия геол. и развед., № 4, 1961, стр. 96—106.
- Борисов А. А. Климат СССР. Учпедгиз, М., 1948.
- Боровский В. М. О солеобмене между морем и сушей и многолетней динамике суши. Почвоведение, № 3, 1961, стр. 1—11.
- Бочкарев П. Ф. Общая гидрохимическая характеристика и ионный сток рек бассейна озера Байкал. Труды Иркутск. ун-та, т. 24, вып. I, Иркутск, 1958, стр. 165—185.
- Бочкарев П. Ф. Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутское книжное изд-во, 1959.
- Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. Изд-во «Недра», М., 1963.
- Бруевич С. В. и Гудков М. П. Атмосферная пыль над Каспийским морем. (К вопросу о морском осадкообразовании). Изв. АН СССР, сер. геогр. № 4, 1954, стр. 18—28.
- Бруевич С. В., Шипкина О. В. К палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время. ДАН СССР, т. 127, № 3, 1959.
- Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 35, 1963.
- Буачидзе И. М. К вопросу формирования подземных вод в горноскладчатых областях. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 61—66.
- Бубнов С. Н. Основные проблемы геологии. Изд-во Моск. ун-та, 1960.
- Бугельский Ю. Ю. Некоторые особенности миграции цинка, свинца и меди в грунтовых водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. Геохимия, № 1, 1957.

- Бугельский Ю. Ю. Гипергенная миграция рудных компонентов в различных климатических районах. Сб. «Кора выветривания», Изд. АН СССР, 1962.
- Булиньская Н. А., Жаворонкина Т. К. О происхождении солей в атмосфере. Изв. АН СССР, серия геофиз., № 8, 1958, стр. 1006—1014.
- Бусеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, М., 1953.
- Быдин Ф. И. Методика анализа водных ресурсов. Географический сборник, VI. Вопросы изучения водных ресурсов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 5—80.
- Валяшко М. Г. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соляных озер. ДАН СССР, т. 23, № 7, 1939.
- Валяшко М. Г. Экспериментальные исследования процессов метаморфизации природных соляных вод. Труды Всесоюз. НИИ галургии, вып. 22, 1952.
- Валяшко М. Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. ДАН СССР, т. 99, № 4, 1954, стр. 581—584.
- Валяшко М. Г. Основные химические типы вод и их формирование. ДАН СССР, т. 102, № 2, 1955.
- Валяшко М. Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 127—140.
- Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. Труды геохимической конф. «Химия земной коры», посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского, т. 1, 1963, стр. 253—276.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К. Экспериментальное исследование перемещения растворов разного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрохимической зональностью. Геохимия, № 3, 1963, стр. 312—327.
- Васильев Б. В. Скорость движения и некоторые особенности химического состава вод девона юго-востока Татарии. Геология нефти и газа № 12, 1961.
- Василевский М. М. Схема основного гидрогеологического районирования Европейской части СССР. Советская геология, № 8—9, 1938, стр. 9—18.
- Вассоевич Н. Б. Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков. Новости нефтяной техники, сер. геол., вып. 4, 1960.
- Вассоевич Н. Б. О пиллистической критике теории органического происхождения нефти. Геология нефти и газа, № 7, 1964, стр. 43—47.
- Вдовыкин Г. П. Окислительно-восстановительный потенциал пластовых вод северо-западного Предкавказья и некоторых поверхностных вод. Геология нефти и газа, № 5, 1963, стр. 43—48.
- Великанов М. А. Гидрология суши. Гидрометеоиздат, Л., 1948.
- Вернадский В. И. Пластовые воды биосферы и стратисферы. Совнаучническая реконструкция и наука, вып. 2, М., 1932, стр. 52—70.
- Вернадский В. И. История природных вод. ОНТИ, 1933—1936.
- Верте А. Я. Основные черты гидрогеологического строения и формирования подземных вод Эстонского артезианского бассейна. Изв. АН ЭССР, серия биол. т. 16, № 4, 1965.
- Верте А. Я. Подземные воды Эстонской ССР и условия их формирования. Автореферат докторской диссертации. ЛГУ, 1965а.
- Веселовский Н. В. и Киряченко Т. Н. Гидрохимическая карта поверхностных вод засушливого Заволжья. Гидрохимические материалы, т. 34, 1961, стр. 19—31.
- Викторов С. В. Использование геоботанического метода при геологических и гидрогеологических исследованиях. Изд-во АН СССР, М., 1955.
- Вилениский Д. Г. Почвоведение. Учпедгиз, М., 1950.

- Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. Изменение химического состава карбонатных пород русской платформы. Изв. АН СССР, сер. геол. № 1, стр. 33—50.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция землн. Изд-во АН СССР, М., 1959.
- Виноградов А. П. Газовый режим Земли. Химия земной коры. Изд-во АН СССР, т. II, 1964.
- Виноградов А. П. Геохимические проблемы эволюции океана. Вестн. АН СССР, № 9, 1966, стр. 93—97.
- Востокова Е. А. Геоботанические наблюдения при гидрогеологических исследованиях в Темирско-Актюбинском Приуралье. Советская геология, вып. 56, 1956.
- Востокова Е. А., Шавырина А. В., Маричева С. Г. Справочник по растениям-индикаторам грунтовых вод и почво-грунтов для южных пустынь СССР. Госгеолиздат, М., 1962.
- Вотинцев К. К. Химический состав вод атмосферных осадков Прибайкалья. ДАН СССР, новая серия, т. 45, № 5, 1954.
- Вотинцев К. К. Гидрохимия озера Байкал. Труды Байкальской лимнолог. станции. Изд-во АН СССР, т. 20, М., 1961а.
- Вотинцев К. К., Мещерякова А. И. Роль золотого переноса в формировании дождевых отложений и химического состава вод Байкала. ДАН СССР, т. 141, № 6, 1961, стр. 1426—1428.
- Гаель А. Г., Коляков М. С., Малюгин Е. А., Останин Е. С. Песчаные пустыни Северного Приаралья и пути их освоения. Труды Ин-та пустынь АН КазССР, т. 2, 1950.
- Габриелян Г. К., Бозоян О. А. О химическом составе атмосферных вод вулканического нагорья Армянской ССР. Вестн. МГУ, сер. геогр. № 5, 1964, стр. 72—75.
- Гармонов И. В. Зональность грунтовых вод Европейской части СССР. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 3, 1948.
- Гатальский М. А. Палеогидрогеология и ее значение при изучении нефтеносных областей. Геол. сб. ВНИГРИ, I(IV), 1951, стр. 43—46.
- Гатальский М. А. О погребенных и застойных водах Русской платформы в связи с поисками нефти и газа. Геол. сб. ВНИГРИ, II(V), 1953.
- Гатальский М. А. Значение динамики в формировании подземных вод Русской платформы. Геол. сб. ВНИГРИ, 2, вып. 95, 1956.
- Гатальский М. А. Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтеносности. Сб. «Геология и геохимия» (доклады и статьи), № 3(IX). Изд. ВНИГРИ, 1960, стр. 33—39.
- Гедройц К. К. Избранные сочинения, т. I. Почвенные коллоиды и поглотельная способность почв. Сельхозгиз, М., 1955.
- Герасимов А. П. Минеральные воды в России. «Комиссия по изучению естественных производительных сил России», вып. 40, Петроград, 1920.
- Герасимов И. П., Иванова Е. Н. Процессы континентального соленакопления в почвах, породах, подземных водах и озерах Кулундинской степи (Западная Сибирь). Труды Почвенн. ин-та им. Докучаева, т. 9, 1934.
- Гермаиов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1955.
- Гзовский М. В. Проблемы магматизма и тектонофизика. Сб. «Вопросы вулканизма». Изд-во АН СССР, 1962.
- Гиренко А. Х. Некоторые закономерности в химии вод атмосферы. Гидрохимические материалы, т. 28, 1959, стр. 101—114.
- Гиренко А. Х. О природе атмосферных водных растворов. Автореферат диссертации. Гидрохимический ин-т, Новочеркасск, 1964.
- Гиринский Н. К. К вопросу образования рассолов и их воздействие на воды морского генезиса. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 151—154.
- Гиттерман К. Э. Термический анализ морской воды. Труды Солян. лабор. АН СССР, вып. 15, ч. 1, 1937, стр. 5—23.



- Глазовская М. А., Макунина А. А., Павленко И. А., Божко М. Г., Гаврилова И. П. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. Изд. МГУ, 1961.
- Голуш Б. М. О подвижности солей в растениях. Ботанический журнал, т. 39, № 4, 1954.
- Горбов А. Ф. О континентальном соленакоплении в Кулундинской степи. ДАН СССР, т. 71, № 5, 1950.
- Горбов А. Ф. О процессах карбонатизации нидерских боратов. ДАН СССР, т. 109, № 1, 1956, стр. 139—140.
- Горбунов Н. И. Поглощительная способность почв и ее природа. Сельхозгиз, М., 1948.
- Горбунов Н. И. Почвенные коллоиды. Изд. АН СССР, М., 1957.
- Горбунова К. А. К вопросу формирования химического состава карстовых вод. Сб. «Химическая география», вып. 1. Изд. Пермского гос. ун-та, 1961, стр. 59—63.
- Гордеев П. В. О формировании линз пресных и солоноватых вод на Черных землях. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 75, 1959, стр. 63—75.
- Гордеев Д. И. Основные этапы истории отечественной гидрогеологии. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 7, М., 1954.
- Горский Н. Н. Тайны океана. Изд. АН СССР, 1960.
- Грабовский Р. И. Атмосферные ядра конденсаций. Гидрометеиздат, Л., 1956.
- Григорьев А. А. О химической географии. В кн. «Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности». М., 1936, стр. 1231—1236.
- Губкин И. М. Учение о нефти. ОНТИ НКТП СССР, М.—Л., 1937.
- Гуляева Л. А. Йод в осадочных породах дельта. ДАН СССР, т. 80, № 5, 1951, стр. 787—789.
- Гуревич В. И. О метаморфизации подземных вод в процессе катагенеза. «Геология и геохимия» (Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол.-развед. ин-т), № 3, 1960, стр. 259—263.
- Гуревич В. И. К дискуссии о происхождении хлоридных кальциевых рассолов (ответ Е. В. Посохову). Советская геология, № 8, 1963.
- Гуревич М. С. Парагенезис подземных вод и природных газов. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 3, 1948, стр. 35—47.
- Гуревич М. С. К методике гидрогеологического опробования нефтепоисковых и опорных скважин. Материалы ВСЕГЕИ, вып. 18, 1956.
- Гуревич М. С. Некоторые факторы биогенного метаморфизма подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 245—255.
- Гуревич М. С. Нефтепоисковое значение геохимической зональности подземных вод. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. Изд-во АН СССР, 1959.
- Гуревич М. С. Гидротермальный этап формирования состава подземных вод по данным изучения жидких включений в минералах. Труды ВСЕГЕИ, новая серия, т. 61, 1961, стр. 143—192.
- Гуревич М. С. Роль микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. Труды Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 9, 1961а, стр. 86—100.
- Гуревич М. С., Зайцев И. К. и Толстихин Н. И. Региональные геохимические закономерности артезианских бассейнов СССР. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 194—210.
- Давыдов И. Я. Графоаналитический метод определения выпадения солей из грунтовых вод в процессе роста их общей минерализации. Изв. АН ТуркмССР, № 4, 1957, стр. 24—30.
- Давыдов И. Я. О роли атмосферных осадков в формировании химического состава подземных вод Туркменистана. Изв. АН ТуркмССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, № 6, 1963, стр. 79—86.
- Данилов В. П. Строение жидких растворов по рентгенографическим данным. Журнал физ. химии, т. 7, вып. 6, 1936.

- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. Изд-во «Мир», М., 1967.
- Денисов П. В. Химический состав атмосферных осадков северного Тянь-Шаня. ДАН СССР, т. 110, № 5, 1956, стр. 842—844.
- Денисов П. В., Белова О. И., Кадыров В., Дружинин И. Г. Гидрохимическая характеристика рек Иссык-Кульского бассейна. Труды Ин-та водного хозяйства и энергетики АН КиргССР, вып. 3(4) 1956, стр. 127—133.
- Дербенева М. М. Влияние температуры на выщелачивание горных пород. Геохимия, № 11, 1964.
- Дерпгольц В. Ф. К гипотезе формирования природных растворов. ДАН СССР, т. 142, № 6, 1962, стр. 1384—1386.
- Дерпгольц В. Ф. Основной планетарный первоисточник природных вод Земли. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1962а.
- Дерпгольц В. Ф. Гидросфера и хлор. «Литология и полезные ископаемые», № 1, Изд. АН СССР, 1963, стр. 43—57.
- Дерпгольц В. Ф. О глубинной гидросфере. Сб. «Проблемы происхождения нефти». Изд-во «Наукова думка», Киев, 1966.
- Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и разведки озерных соляных месторождений. Госхимиздат, М., 1957.
- Дзенс-Литовский А. И. Соляной карст СССР, гидрогеологические закономерности его развития и географические районы распространения. Сб. «Общие вопросы карстоведения». Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 80—104.
- Дзенс-Литовский А. И. Подземные воды гипсо-мирабилитовой коры выветривания межгорных впадин Тянь-Шаня. Сб. статей по вопросам гидрогеологии и ниж. геологии. Изд. МГУ, 1962, стр. 190—210.
- Дзенс-Литовский А. И. Основные типы соляных месторождений СССР. Труды Укр. НИИ соляной промышленности, вып. 4(12), 1962а, стр. 5—15.
- Дзенс-Литовский А. И. Гидрогеологические условия формирования вод и рассолов галогенных формаций СССР. Труды Всесоюз. НИИ галургии (ВНИИГ), вып. 46, 1964, стр. 3—24.
- Докучаев В. В. Русский чернозем. 1883.
- Долгов С. И. и Каменева З. И. Диффузное передвижение  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в карбонатном суглинке. Труды Всесоюз. НИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения, вып. 18, 1937, стр. 119—140.
- Долуханова Н. И. К вопросу о возможности использования химического состава подземных вод при геологическом картировании. Сб. «Вопросы геологии и гидрогеологии». Изд. АН АрмССР, Ереван, 1956, стр. 136—146.
- Дроздова В. М., Петренчук О. П., Свистов П. Ф. Некоторые данные о составе облачной воды. Труды ГГО, вып. 134, 1962, стр. 131—134.
- Дроздова В. М., Петренчук О. П., Селезнев Е. С., Свистов П. Ф. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Гидрометеониздат, Л., 1964.
- Лудова М. Я. Методы определения органического азота и его содержания в подземных водах ряда районов Советского Союза. Автореферат диссертации. Главное управление гидрометеорологической службы, М., 1963.
- Дуров С. А. Методология геометрической обработки массовых гидрохимических аналитических данных. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 98, 1960, стр. 3—26.
- Дуров С. А. Синтез в гидрохимии. Ростовское книжное изд-во, 1961.
- Дуров С. А., Пхалагова Д. М., Дробышева Т. И., Фролова Р. И. Окисление сульфида серебра как причина удаления иона хлора из воды горных рек Центрального Кавказа. Изв. высших учебных заведений, серия геология и разведка, № 11, 1959.
- Дуров С. А. и Федорова Н. Е. Источники ионно-солевого состава атмосферных осадков СССР. ДАН СССР, т. 103, № 4, 1955.
- Дугова Е. Н. Микробиологические процессы в подземных водах нефтегазоносных артезианских бассейнов запада Средней Азии и их геохимическое значение. Автореферат диссертации. ЛГУ, 1964.
- Егоров А. И. Пояса углеобразования и нефтегазоносные зоны земного шара. Изд. Ростовск. ун-та, 1960.

- Егоров В. А. Влияние ветрового режима на солевой состав атмосферных осадков северо-восточного побережья Черного моря. Труды ин-та океанологии АН СССР, № 53, 1961, стр. 93—111.
- Еременко В. Я. Растворимость карбоната кальция (кальцита) в растворах  $MgSO_4$  при  $P_{CO_2}$ , равном атмосферному. Гидрохимические материалы, т. 25, 1955, стр. 209—216.
- Жаворонкина Т. К. О химическом составе атмосферных осадков. Метеорология и гидрология, № 9, 1958.
- Жаггар К. Б. и Холодова М. И. Химический состав атмосферных осадков г. Воронежа. Гидрохимические материалы, т. 31, 1961.
- Жариков В. А., Дюжилова Т. Н., Максаква Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1962, стр. 41—65.
- Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Гидрометеоздат, Л., 1965.
- Зайцев И. К. Некоторые закономерности распределения и формирования подземных рассолов на территории СССР. Бюлл. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та (ВСЕГЕИ), № 1. Госгеолтехиздат, 1958.
- Зайцев И. К. Основные типы гидрогеологических структур на территории СССР. Советская геология, № 11, 1959, стр. 3—15.
- Зайцев И. К. Некоторые вопросы терминологии и классификации подземных вод. «Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии», ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 46, 1961.
- Зайцев И. К. и Басков Е. А. Гидрохимическая и гидротермическая зональность артезианских областей СССР в связи с критикой гипотезы подземного испарения. Материалы Пятого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Тюмень, 1967.
- Зайцев И. К. и Басков Е. А. Подземные рассолы и некоторые полезные ископаемые Сибирской платформы. Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии, ВСЕГЕИ, н. с. вып. 46, 1961.
- Зайцев Г. Н., Погорельский Н. С., Смирнов А. А., Фомин В. М., Шагоянц С. А. Новые представления об углекислых подземных водах района Кавказских минеральных вод. Советская геология, № 1, 1961, стр. 89—97.
- Замангурад Х. О передвижении воды и хлор-иона в неонасыщенных влагой однородных и слоистых почвах и грунтах. Автореферат диссертации. Агрофизический НИИ, Л., 1967.
- Затенцкая Н. П. О связи химического состава подземных вод с составом поровых вод глинистых водоупорных пород. ДАН СССР, т. 138, № 4, 1961, стр. 924—927.
- Затенцкая Н. П. Поровые воды глинистых пород. Изд. АН СССР, М., 1963.
- Захарова Н. Н. и Посохов Е. В. О влиянии растительности на химический состав грунтовых вод. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 156, 1964, стр. 87—95.
- Зверев В. П. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа. ДАН СССР, т. 142, № 5, 1962.
- Зверев В. П. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа, как один из факторов формирования состава грунтовых вод. Сб. «Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР». Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 110—118.
- Зенин А. А. Неоднородность состава волжской воды и процессы смешения ее водных масс. Гидрохимические материалы, т. 30, 1961, стр. 18—43.
- Зенин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ. Гидрометеоздат, Л., 1965.
- Зенкевич Л. А. О древности океана, о значении в решении этого вопроса истории морской фауны. Океанология, вып. 2, т. IV, 1966.

- Зингер А. С. Молекулярный водород в составе газа, растворенного в водах газо-нефтяных месторождений Нижнего Поволжья. Геохимия, № 10, 1962, стр. 890—898.
- Зонн С. В. Некоторые закономерности формирования грунтовых вод в орошаемых районах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 1, 1948, стр. 112—121.
- Иванов А. А., Левинский Ю. Ф. Геология галогенных отложений (формации) СССР. Госгеолтехиздат, 1960.
- Иванов В. В. О происхождении и классификации современных гидротерм. Геохимия, № 5, 1961, стр. 443—450.
- Иванов В. В. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма. Сб. «Химия земной коры», т. II. Труды Геохим. конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского. Изд. АН СССР, 1964, стр. 240—259.
- Иванов В. В. Гидротермы Курило-Камчатской вулканической зоны. Автореферат докторской диссертации. МГУ, 1965.
- Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. ДАН СССР, новая серия, т. 45, № 3, 1944.
- Игнатович Н. К. Гидрогеологические структуры — основы гидрогеологического районирования территории СССР. Советская геология, № 19, 1947.
- Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы. Госгеолиздат, М.—Л., 1948.
- Игнатович Н. К. Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. Вопросы гидрогеологии и ниж. геологии. Сб. 13, М., 1950, стр. 6—22.
- Илларионов И. К. Формирование плотности подземных вод в зависимости от их изотопного состава и концентрации солей в растворах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 48—60.
- Иткина Е. С. Иод и бром в палеозойских отложениях некоторых нефтеносных районов второго Баку. Труды ин-та нефти, т. 9, 1958, стр. 206—235.
- Кабанова Е. С. Материалы по растворению минералов кремнезема в водных растворах. В кн. «Кора выветривания», вып. 3. Изд. АН СССР, 1960.
- Кавеев М. С. Специфические особенности состава подземных вод продуктивной толщи девона и условия их формирования. Гидрохимические материалы АН СССР, т. 24, 1955, стр. 96—98.
- Кадыров В. К. и Казиев К. К. К вопросу о происхождении  $\text{CO}_2$  в углекислых источниках Каракиче и Джарташа. Советская геология, № 12, 1962, стр. 115—118.
- Калбаев А. К. Алюмосиликатные воды Киргизии и пути их практического использования. Автореферат диссертации. Ин-т общей и неорганической химии АН СССР, М., 1958.
- Калугин С. К., Хордикийнен М. А. Подземные воды и их экономическое значение в водоснабжении промышленных предприятий и сельского хозяйства Джезказган-Улугауского района. Сб. «Большой Джезказган». Изд. АН КазССР. Алма-Ата, 1962, стр. 297—306.
- Каменский Г. Н. Поиски и разведка подземных вод. Госгеолиздат, 1947.
- Каменский Г. Н. Принципы гидрогеологического районирования СССР. Сб. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 3—13.
- Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 7—26.
- Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. Госгеолтехиздат, М., 1959.
- Капченко Л. Н. О природе хлоридных глубинных рассолов. Советская геология, № 3, 1962, стр. 96—107.
- Капченко Л. Н. О некоторых причинах аномально высоких пластовых давлений. Геология нефти и газа, № 7, 1964.

- Капченко Л. Н. О формировании минеральных вод типа «Лугела—Окуми». Геохимия, № 7, 1966, стр. 878—882.
- Каичеико Л. Н. Современное состояние проблемы ювенильности глубоких подземных вод. Литология и полезные ископаемые, № 4, 1966а, стр. 75—87.
- Караванов К. П., Козлов А. Г. Роль атмосферных осадков в формировании химического состава Приамурья. Материалы Пятого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Тюмень, 1967.
- Каралетьяк М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
- Карцев А. А. Принципы и пути палеогеогеологических исследований (при изучении генезиса нефтяных и газовых залежей и оценке перспектив нефтегазоносности). Доклады к совещанию международной ассоциации гидрогеологов, 1960, стр. 271—276.
- Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. Гостехиздат, 1963.
- Катц М. Некоторые аспекты физической и химической природы атмосферных загрязнений. «Загрязнение атмосферного воздуха». Изд. Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1962.
- Кейльгак К. Подземные воды. Глав. редакция геолого-развед. литературы, М.—Л., 1935.
- Кесарев В. В. Движущие силы развития Земли и планет. Изд-во «Недра», Л., 1967.
- Киссин И. Г. О гидродинамических и гидрохимических особенностях водоносных горизонтов мезозойских отложений Восточного Предкавказья. ДАН СССР, т. 134, № 1, 1960.
- Кобилев А. Г. К вопросу о роли природных вод в процессе минералообразования. Гидрохимические материалы, т. 18, 1950, стр. 39—49.
- Ковалевский В. С. Некоторые закономерности влияния климатических факторов на режим подземных вод. Разведка и охрана недр, № 12, 1960, стр. 36—43.
- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Изд. АН СССР, т. 1, 1946.
- Ковда В. А. Геохимия пустынь СССР. Изд. АН СССР, М., 1954.
- Ковда В. А. Основы техники и практики мелиорации и освоения засоленных почв аридной зоны. «Проблемы засоления почв и водных источников». Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 61—86.
- Козин А. Н. Состав поглощенных оснований пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья и его отношение к их нефтеносности и формирование пластовых вод хлор-кальциевого типа. Труды ин-та «Гипровостокнефть», № 1. Гостехиздат, М., 1958, стр. 117—142.
- Козин А. Н. Вертикальная гидрогеохимическая зональность Куйбышевского Поволжья и оценка перспектив нефтеносности по гидрогеохимическим данным. Труды ин-та «Гипровостокнефть», вып. 2, 1959, стр. 90—101.
- Козин А. Н. О зависимости содержания сульфатных ионов и сероводорода от содержания кальция в пластовых водах нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья. Труды Куйбышевского НИИ НП, вып. 1, геология, геохимия, геофизика, 1960.
- Козин А. Н. и Мжачих К. И. Исследование водных растворов коренных пород, полученных методом отпрессовывания при высоких давлениях. Труды ин-та «Гипровостокнефть», вып. 1, М., 1958, стр. 110—117.
- Колодяжная А. А. и Кроль Ч. Я. Результаты экспериментальных исследований растворимости известняков при окислении сульфидов. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 20, 1958, стр. 167—172.
- Колодяжная А. А. Атмосферные осадки, как источник поступления воднорастворимых солей на сушу. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 36, 1961, стр. 58—64.

- Колодяжная А. А. Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации. Изд. АН СССР, М., 1963.
- Комарова Н. А. О диффузии солей в почвах. Проблемы советского почвоведения, № 4, 1937.
- Конюнов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. Изд-во «Наука», М., 1965.
- Конюлянец А. А. Зональность и аazonальность грунтовых вод. Советская геология, № 12, 1960, стр. 86—97.
- Конюлянец А. А. и Кнауф В. И. О некоторых закономерностях в химизме подземных вод хребта Каратау. ДАН СССР, т. 53, № 1, 1946, стр. 65—66.
- Конюлянец А. А., Ковалевский В. С., Семенова С. М. Естественный режим подземных вод и его закономерности. Гостеолтехиздат, М., 1963.
- Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. Труды геол. ин-та АН СССР, вып. 121, 1965.
- Коржинский Д. С. Филтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. Изв. АН СССР, сер. геол. № 2, 1947.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд. АН СССР, 1953.
- Королев В. Ф. Равновесное состояние в системе  $\text{CaSO}_4\text{—NaCl—H}_2\text{O}$  при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ . Труды Солин. лабор. АН СССР, вып. 15, ч. 1, 1937, стр. 25—40.
- Короткевич Г. В. О некоторых особенностях развития соляного карста. ДАН СССР, т. 136, № 1, 1961, стр. 187—190.
- Корценштейн В. Н. Гидрогеология газоносной провинции центрального Предкавказья. Гостоптехиздат, М., 1960.
- Корценштейн В. Н. К вопросу о предельной концентрации растворенных углеводородов в подземных водах меловых горизонтов Предкавказья в связи с оценкой перспектив нефтегазосности мезозойских отложений. ДАН СССР, т. 137, № 1, 1961, стр. 162—165.
- Корценштейн В. Н. О механизме разгрузки глубинных подземных вод в Каспийскую впадину. ДАН СССР, т. 142, № 3, 1962, стр. 667—669.
- Корюкин Г. П. Изменение коэффициента фильтрации пород с глубиной. Сб. статей по геологии и гидрогеологии, вып. 2. Всесоюз. гидрогеол. трест. Гостеолтехиздат, М., 1962, стр. 102—103.
- Косгычев П. А. Почвоведение. Сельхозгиз, М., 1940.
- Косыгин Ю. А. Соляная тектоника платформенных областей. Гостоптехиздат, М., 1950.
- Косыгин Ю. А. Основы тектоники нефтеносных областей. Гостоптехиздат, 1952.
- Крайнов С. Р., Корольков М. Х. Особенности распространения некоторых микроэлементов в минеральных водах Малого Кавказа. Труды ВСЕГИНГЕО, новая серия, № 9, 1964, стр. 72—93.
- Крамарецко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. «Вопросы нефтепромысловой гидрогеологии». Гостеолтехиздат, М., 1956.
- Красикова В. М. О растворимости и формах нахождения кремнекислоты в растворах при процессах выветривания. Инф. сб. ВСЕГЕИ, № 50, 1961, стр. 95—100.
- Красищева В. В. Процессы накопления йода в осадочных породах и условия перехода его в раствор. Автореферат диссертации. Ин-т геохимии и аналитической химии АН СССР, М., 1951.
- Красищева В. В. Геохимические условия образования Псекупских йодных вод. Сб. «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». Медгиз, М., 1955, стр. 97—111.

- Кривенцов М. И. Атмосферные осадки района Пролетарского водохранилища на р. Западный Маныч. Гидрохимические материалы, т. 31, 1961.
- Кротов Б. П. Дифференциация элементов во времени при выветривании и закономерности распределения осадочных рудных месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1953, стр. 57—73.
- Кротова В. А. Волжско-Уральская нефтеносная область. Гидрогеология. Госгиптехиздат, М., 1956.
- Кротова В. А. Роль гидрогеологических факторов в образовании, сохранении и разрушении нефтяных залежей. Труды ВНИГРИ, вып. 103, 1957.
- Кротова В. А. Фактор времени в формировании химического состава подземных вод. Труды ВНИГРИ. Геохимический сборник, 6, вып. 155, 1960, стр. 299—307.
- Крюков П. А. Об изучении растворов извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 115—126.
- Крюков П. А. Об исследовании растворов, пропитывающих осадочные горные породы. «Проблемы гидрогеологии». Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат, М., 1960, стр. 137—143.
- Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов. Сб. «Химия земной коры», т. 2. Труды Геохим. конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского. М., 1964, стр. 456—469.
- Крюков П. А. и Цыба Н. П. Составленные составы горных растворов и вод из скважин района строительства Сталинградской ГЭС. Гидрохимические материалы, т. 18, 1959, стр. 136—150.
- Крюков П. А., Соломин Г. А., Горемыкин В. Э., Цыба Н. П., Манухин В. И. и Лебедева Е. М. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Волжской ГЭС им. XII съезда КПСС. Гидрохимические материалы, т. 31, 1962, стр. 142—163.
- Куделин Б. И. О действительных скоростях движения воды и темпах водообмена в Днепровско-Донецком артезианском бассейне. Научн. доклады высшей школы, геол.-геогр. науки, № 1, 1958, стр. 218—221.
- Куделин Б. И. К вопросу о палеогидрогеологических условиях накопления пресных водозных вод в Днепровско-Донецком артезианском бассейне. Советская геология, № 10, 1959, стр. 113—121.
- Кузнецов А. М. Об изменении в составе подземных вод перми и карбона при их смещении. ДАН СССР, т. 52, № 8, 1946, стр. 713—715.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд. АН СССР, М., 1962.
- Кузьмин Е. Е. и Посохов Е. В. Химический состав поверхностных и подземных вод Норильского района. Гидрохимические материалы, т. 47, 1968.
- Кульман А. Г. Общая химия. Сельхозгиз, М., 1961.
- Куни В. Н. Местные воды пустыни и вопросы их использования. Изд. АН СССР, М., 1959.
- Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. II. Редакция хим. литературы, 1939.
- Кускова И. К. О зависимости состава поглощенных оснований пород от состава взаимодействующих с ними вод. Труды ин-та геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР, т. 1, 1960, стр. 308—313.
- Лауринг Г. С. Температура внутри и вблизи интрузий. Сб. «Проблемы рудных месторождений». ИЛ, М., 1959.
- Лазарев К. Г. Гидрохимический очерк равнинной части течения реки Аму-Дарья. Изд. АН СССР, М., 1957.
- Лазарев К. Г. О влиянии катионного обмена на химический состав воды при фильтрации ее через грунты. Гидрохимические материалы, т. 28, 1958.
- Ланге О. К. Геоморфология и грунтовые воды. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 2, 1949, стр. 72—80.
- Лапшин Ф. В. Сульфатные воды северной Буковины. Гидрохимические материалы, т. 30, 1960, стр. 126—137.

- Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.
- Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. Изд. АН СССР, М., 1936.
- Лебедев В. И. К теории минерализации глубинных хлоркальциевых вод. «Химия в естественных науках». Изд. ЛГУ, 1965, стр. 207—217.
- Лебедев О. П. О возможности увеличения минерализации вод с глубиной. Сб. научных статей науч.-исслед. ин-та УССР, № 7, 1960, стр. 86—94.
- Левченко В. М. О растворимости сульфата кальция. Гидрохимические материалы, т. 17, 1950, стр. 69—73.
- Левченко В. М. О растворимости карбоната кальция. Гидрохимические материалы, т. 17, 1950а, стр. 74—77.
- Летунцов П. А. Почвенно-мелиоративные условия в низовьях Аму-Дары. Изд. АН СССР, М., 1958.
- Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, М., 1961.
- Линейский В. Ф. Гидрогеологическое значение больших избыточных давлений в закрытых структурах. Труды Первого украинского гидрогеол. совещания, т. 1, Киев, 1961.
- Линейский В. Ф. Роль глин в формировании залежей нефти и газа. Сб. «Теоретические вопросы нефтяной геологии». Труды Ин-та геол. полезных ископаемых АН УССР, т. 5, 1962.
- Личков Б. Л. Основные черты классификации подземных вод. Изд. Гидролог. ин-та, вып. 2, 1933.
- Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений, т. 5, Изд. АН СССР, 1950—1959.
- Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. Зап. Ленингр. горного ин-та, т. 25, вып. 2, 1951, стр. 49—86.
- Ломтадзе В. Д. О роли процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. ДАН СССР, т. 98, № 3, 1954, стр. 451—454.
- Ломтадзе В. Д. Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 179—180.
- Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. Изв. высших учебн. заведений, серия геология и разведка, № 9, 1959, стр. 96—107.
- Маврицкий Б. Ф. История формирования подземных вод Иртышского артезианского бассейна и смежных с ним районов. Бюлл. Моск. о-ва испыт. природы, т. 62, отд. геол., вып. 32, 1957, стр. 101—108.
- Маврицкий Б. Ф. Об истории развития Западно-Сибирского артезианского бассейна и перспективах его нефтегазоносности. Геология нефти, № 4, 1958, стр. 38—44.
- Маврицкий Б. Ф. Классификация подземных вод по температурному признаку. «Вопросы геохимии подземных вод». Труды ВСЕГИНГЕО, новая серия № 9, 1964, стр. 198—205.
- Магницкий К. П. и Малков В. К. Влияние реакции почвы на вымытие магния. Почвоведение, № 10, 1949.
- Макаренко Ф. А. О генезисе сероводородных вод Магистры. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 2, 1949, стр. 3—44.
- Макаренко Ф. А. и др. Труды Сочинской экспедиции, т. III. Ин-т геол. наук АН СССР, 1937—1939.
- Маков К. И. Подземные воды Причерноморской впадины. ГОНТИ, 1940.
- Маков К. И. К вопросу о путях формирования подземных вод в Днепровско-Донецкой впадине. ДАН СССР, т. 44, № 9, 1944, стр. 415—417.
- Маков К. И. Основные принципы теории формирования подземных вод. Вестн. АН УССР, № 4 (122), 1946, стр. 63—69.
- Маков К. И. Подземные воды Украинской ССР. Изд. АН УССР, Киев, 1947.
- Маков К. И. О методе структурно-гидрогеологического анализа. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 3, 1948, стр. 16—18.



- Максимович Г. А. Основные типы миграции воды на земле. Природа, № 2, 1943.
- Максимович Г. А. О роли атмосферных осадков в переносе растворенных веществ. ДАН СССР, т. 92 № 2, 1953, стр. 401—403.
- Максимович Г. А. Химическая география вод суши. Географиздат, 1955.
- Малинин С. Д. Система  $H_2O-CO_2$  при высоких температурах и давлениях. Геохимия, № 3, 1959.
- Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. Изд. АН СССР, М., 1963.
- Малихин В. И. Изменение растворимости тенардита под влиянием высокого давления. Труды 4-й научной аспирантской конференции РГУ, Ростов-на-Дону, 1962.
- Малихин В. И. К вопросу о растворимости сульфата кальция при высоких давлениях. Гидрохимические материалы, т. 42, 1965.
- Малихин В. И. Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит—тенардит и гипс—ангидрит. Автореферат диссертации. Ростовский гос. ун-т, Новочеркасск, 1967.
- Маринов Н. А., Попов В. Н. Гидрогеология Монгольской Народной Республики. Гостоптехиздат, 1963.
- Мархинин Е. К. О количестве ювенильной воды, участвующей в вулканических взрывах. ДАН СССР, т. 119, № 3, 1958, стр. 537—539.
- Маслов Н. Н., Науменко В. Г. Условия устойчивости напорных сооружений на загипсованных толщах. Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород». Изд. ВОДГЕО, 1957, стр. 71—83.
- Масуренков Ю. П. Выделение воды магматическим расплавом. «Вопросы гидрогеологии центрального и восточного Предкавказья». Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 48, 1962, стр. 33—41.
- Матвеев А. А. Химический состав снега в Антарктиде по наблюдениям на профиле Мирный—Восток. Гидрохимические материалы, т. 34, 1961, стр. 3—11.
- Матвеев А. А., Башмакова О. И. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов СССР. Гидрохимические материалы, т. 42, 1966, стр. 3—16.
- Меликов П. Об условиях образования природной соды. Журнал Русского физико-хим. о-ва, т. 28, вып. 3 и 6, 1896.
- Мехтисва В. Л. Распространение микроорганизмов в пластовых водах Куйбышевского Поволжья и сопредельных районов. Геохимия, № 8, 1962, стр. 707—719.
- Милаушкин П. Ф. Изменение плотности и общей пористости глинистых пород с глубиной их залегания. Труды ВНИГРИ, вып. 155, геохимический сборник, 6, 1960, стр. 285—294.
- Миркин Г. М. Рельеф местности и водоносность известняково-мергельных и меловых пород. Водоснабжение и санитарная техника, № 11, 1960, стр. 12—14.
- Мишина И. А., Авдеева О. Л., Божковская Т. К. Растворимость газов в природных водах в зависимости от температуры, давления и солевого состава. Материалы Всесоюз. науч. геол. ин-та, вып. 46, 1961, стр. 93—110.
- Мун А. И., Бехтуров А. Б. Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Чуль-Адыр. Изв. АН КазССР, отд. хим., вып. 10, 1956.
- Мухамеджанов С. М. и Муртазин Ж. В. К вопросу о влиянии транспирации на режим подземных вод. Вестн. АН КазССР, № 8, 1962, стр. 62—67.
- Мухин Ю. В. О гидрогеологической роли глинистых отложений. Сб. «Вопросы геохимии нефтегазоносных областей». Изд. ГОСИНТИ, 1962.
- Мухин Ю. В. Историко-геологический метод изучения уплотнения глинистых осадков и его приложение к некоторым вопросам изучения гидрогеоло-

- гии больших глубин. Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы, т. 67, отд. геол., т. 37, вып. 6, 1962а, стр. 120.
- Мятлев А. Н. Напорный комплекс подземных вод и колодцы. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9, 1947, стр. 1069—1088.
- Набоко С. И. Вулканические эффузии и продукты их реакций. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 16, 1959.
- Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961, стр. 12—33.
- Немерюк Г. Е. К вопросу изучения аэрохимии главных гидрохимических ионов. Труды Северо-Осетинского с.-х. ин-та, т. 22. Орджоникидзе, 1964, стр. 115—120.
- Николаев А. В. К вопросу о речном сульфатном накоплении. Сб. «Караганда — третья угольная база СССР». Изд. АН СССР, 1936.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР, М., 1947.
- Никольская Ю. П. Процессы селеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Изд. Сибирского отд. АН СССР, Новосибирск, 1961.
- Никольская Ю. П., Мошкина И. А. К вопросу образования соды в природе химическим путем. Труды Химико-металлург. ин-та Западно-Сибирского филиала АН СССР, вып. 12, 1958, стр. 17—28.
- Номикос Л. И. Горные растворы осадочных отложений района Кавказских минеральных вод. Автореферат диссертации. Гидрохимический ин-т, Новочеркасск, 1965.
- Нотаров В. Д. Трещинные воды кристаллически-сланцевой толщи криворожской серии пород и возможная роль их в рудообразовании. Сб. «Геология и генезис руд Криворожского железорудного бассейна». Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 202—216.
- Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Изд. АН УССР, Киев, 1961.
- Овчинников А. М. Геологические структуры районов минеральных вод. Труды Первого Всесоюз. гидрогеол. съезда, сб. 5. Минеральные воды, М., 1934.
- Овчинников А. М. Современное состояние вопроса о формировании подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 1, 1948, стр. 35—51.
- Овчинников А. М. Условия формирования мацестинских сероводородных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 2, 1949, стр. 65—71.
- Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных» водах. Вопросы петрографии и минералогии, т. 1. Изд. АН СССР, 1953.
- Овчинников А. М. Основы учения о процессах формирования подземных вод. Изв. Высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 1, 1958, стр. 61—70.
- Овчинников А. М. Полеогидрогеологический анализ месторождений минеральных вод на примере Кавказа, Карпат и других горных сооружений альпийской области. (Тезисы доклада к сессии гидрогеологов Грузинской ССР в 1958 г.), Тбилиси, 1958а.
- Овчинников А. М. Водонапорные системы земной коры. Изв. высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 8, 1961, стр. 85—90.
- Овчинников А. М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961а, стр. 45—52.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолтехиздат, М., 1963.
- Овчинников Н. В. Концентрация и закономерности распределения йода и брома в подземных водах Азово-Кубанского прогиба. Бюлл. Моск. о-ва испытателей природы, т. 64, отдел геол., т. 34, вып. 5, 1959, стр. 159.

- Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников. Труды Бальнеологич. ин-та на Кавказских минеральных водах, т. 2, 1925.
- Огильви Н. А. Одна из возможных причин связи карстовых явлений с тектоническими зонами. Тезисы докл. на совещании по изуч. карста. Изд. АН СССР, вып. 7, М., 1956.
- Огильви Н. А. К вопросу о методике расчета равновесного состава подземных вод. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 160—178.
- Огильви Н. А. Некоторые вопросы теории гидрохимических полей. Изд. ВСЕГИНГЕО, вопросы гидрогеол. и инж. геологии, сб. 18, 1959, стр. 3—25.
- Опарин А. И. Возникновение и развитие жизни на земле. Вопросы философии, № 1, 1958.
- Орфаниди К. Ф. Гидрохимическая зональность артезианских вод и ее связь с палеоклиматическими условиями. ДАН СССР, т. 144, № 15, 1962, стр. 1140—1143.
- Орфаниди К. Ф. Свободная углекислота в подземных водах. Бюлл. Моск. о-ва исп. природы, отд. геолог., т. 37 (3), 1962а, стр. 80—88.
- Орфаниди К. Ф. О некоторых закономерностях пространственного размещения месторождений углекислых вод Северного Кавказа. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 1965, стр. 120—125.
- Островский В. Н. О влиянии транспирации растительности на разгрузку и режим грунтовых вод. Изв. АН КазССР, сер. геол., вып. 2 (47), 1962.
- Отоцкий И. К. Схема залегания грунтовых вод на равнине Европейской России. «Почвоведение», 1914.
- Палей П. Н. О генезисе глубоких рассолов. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 3, 1948, стр. 48—49.
- Пантелеев И. Я. Ессентукские соляно-щелочные воды в системе Кавказских минеральных вод. Изд. АН СССР, М., 1963.
- Панченко А. С. Подземные воды мезозойских отложений юго-востока и центра Каракумского артезианского бассейна в связи с нефтегазоносностью. Автореферат диссертации. Всесоюз. науч.-исслед. геологоразвед. нефтяной ин-т (ВНИГНИ), М., 1966.
- Панченко А. С. Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени. Изв. Высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 2, 1966а, стр. 103—105.
- Пельш Г. К., Валяшко М. Г. Экспериментальное изучение процесса метаморфизации насыщенных растворов хлоридного типа. Труды Всесоюз. НИИ галургии, № 27, 1953, стр. 241—248.
- Перельман А. И. Следы бывших водоносных горизонтов в осадочных породах. Природа, № 6, 1958, стр. 95—97.
- Перельман А. И. Катагенез. Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 1959, стр. 10—19.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд-во «Высшая школа», М., 1961.
- Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Изд-во «Высшая школа», М., 1966.
- Петрулис Л. Значение гидрогеологического метода при стратиграфическом расчленении ледниковых толщ и установление разрывных нарушений. Сб. статей для XXI сессии междунар. геологич. конгресса АН Литовской ССР, 1960, стр. 246—248.
- Петрулис Л. Зональные и интразональные подземные воды Литвы. Сб. статей для XXI сессии Междунар. геологич. конгресса АН Литовской ССР, 1960а, стр. 410—414.
- Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. Изд. АН СССР, М., 1937.
- Шиннекер Е. В. Предельно насыщенные рассолы. Советская геология, № 8, 1964, стр. 144—148.

- Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Изд-во «Наука», 1966.
- Планин Ю. Г. О химическом составе атмосферных осадков в Вахшской долине как источнике поступления солей. ДАН ТаджССР, № 7, 1965.
- Погребинский М. А. Грунтовые воды. В кн. «Илийская долина, ее природа и ресурсы». Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 269—295.
- Полынов Б. Б. Изменения растворов солей при их перемещениях в почве. Природа, № 8, 1932.
- Полынов Б. Б. Кора выветривания, ч. I. Изд. АН СССР, М., 1934.
- Полынов Б. Б. О геологической роли организмов. Вопросы географии, № 33, 1953, стр. 45—64.
- Полынов Б. Б., Быстров С. А. Об изменении растворов солей, циркулирующих в почвах. Почвоведение, № 3, 1932.
- Пономарев В. М. Подземные воды территории с мощной толщей многолетнемерзлых горных пород. Изд. АН СССР, М., 1960.
- Пономарев В. М. и Толстухин Н. И. Подземные воды территории с многолетнемерзлыми горными породами. «Основы геокриологии». Изд. АН СССР, т. I, М., 1959.
- Посохов Е. В. Новые данные по гидрогеологии Мын-Булакского бассейна. Вестник АН КазССР, № 3, 1944.
- Посохов Е. В. О засолении озера Балхаш и о мерах опреснения западной его части. Вестник АН КазССР, № 7—8, 1946, стр. 20—23.
- Посохов Е. В. Соловые озера Илийской впадины. Изв. Каз. филиала АН СССР, серия геол., № 8, 1946а.
- Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1947.
- Посохов Е. В. Об опреснении соляных озер Северного Казахстана. Вестник АН КазССР, № 3, 1947а, стр. 31—33.
- Посохов Е. В. О процессах накопления солей в минеральных озерах Казахстана. Гидрохимические материалы, т. 23, 1954, стр. 75—78.
- Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1955.
- Посохов Е. В. К проблеме терм Тянь-Шаня. Гидрохимические материалы, т. 25, 1955а, стр. 189—195.
- Посохов Е. В. О происхождении ионного состава подземных вод изверженных пород Центрального Казахстана. Изв. АН КазССР, № 10, 1956, стр. 98—100.
- Посохов Е. В. О формировании химического состава подземных вод Центрального Казахстана. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 75, работы кафедры инж. геологии и гидрогеол. Новочеркасск, 1959.
- Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1960.
- Посохов Е. В. О хлоридных водах низкой минерализации. Гидрохимические материалы, т. 30, 1960а.
- Посохов Е. В. По поводу взглядов И. К. Зайцева на происхождение подземных рассолов. Изд. ВСЕГЕИ (подземные воды). Информ. сб., № 31, Л., 1960б.
- Посохов Е. В. О гипотезе подземного испарения. Гидрохимические материалы, т. 33, 1961, стр. 88—94.
- Посохов Е. В. Гидрохимия низовьев р. Чу. Гидрохимические материалы, т. 32, 1961а.
- Посохов Е. В. Гидрохимия вод современной коры выветривания изверженных пород. Гидрохимические материалы, т. 33, 1961б, стр. 95—109.
- Посохов Е. В. Теория метаморфизации природных вод иgenesis глубоких рассолов хлор-кальциевого типа. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 128, 1962, стр. 43—81.
- Посохов Е. В. О причине образования основных вертикальных зон подземных вод. Научно-техническое совещание по гидрогеол. и инж. геол. секция геохимии. 1963, Москва—Ереван, стр. 16—19.

- Посохов Е. В. По поводу статьи Л. Н. Келченко «О природе хлоридных глубинных рассолов». Советская геология, № 7, 1963а.
- Посохов Е. В. По поводу статьи В. И. Гуревича «О метаморфизации подземных вод и процессе катагенеза». Советская геология, № 8, 1963б.
- Посохов Е. В. О роли катионного обмена в формировании химического состава природных вод. Гидрохимические материалы, т. 35, 1963в.
- Посохов Е. В. О причинах образования некоторых вертикальных гидрохимических зон. Гидрохимические материалы, т. 34, 1964, стр. 134—147.
- Посохов Е. В. Роль литолого-минералогического состава горных пород в формировании гидрохимических типов подземных вод. Гидрохимические материалы, т. 38, 1964а, стр. 106—116.
- Посохов Е. В. Минералообразование как фактор метаморфизации природных вод. Гидрохимические материалы, т. 38, 1964б, стр. 91—105.
- Посохов Е. В. Факторы формирования химического состава подземных вод. Материалы XVIII гидрохимич. совещания (тезисы докладов). Новочеркасск, 1964в, стр. 8—12.
- Посохов Е. В. Роль динамики в формировании химического состава подземных вод. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 156, 1964д, стр. 23—53.
- Посохов Е. В. Гидрохимия. Новочеркасский политехн. ин-т. Изд. Ростовск. ун-та, Ростов-на-Дону, 1965.
- Посохов Е. В. О некоторых физико-химических факторах формирования химического состава подземных вод. Гидрохимические материалы, т. 39, 1965а.
- Посохов Е. В. Физико-географические факторы формирования химического состава подземных вод. Гидрохимические материалы, т. 40, 1965б.
- Посохов Е. В. Факторы формирования химического состава атмосферных осадков. Гидрохимические материалы, т. 46, 1968.
- Посохов Е. В., Гордеев П. В. Гидрохимия грунтовых вод Черных земель. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 128, работы кафедры ниж. геологии и гидрогеол., 1962, стр. 85—95.
- Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк Мильской степи. Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна, вып. 10, Тифлис, 1930.
- Приклонский В. А. Гидрогеологический очерк низменности Восточного Закавказья. «Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна, вып. 6, Тифлис, 1932.
- Приклонский В. А. Растительность и грунтовые воды. Гидрогеология и инженерная геология, № 1, 1935.
- Приклонский В. А. Некоторые закономерности формирования грунтовых вод в засушливых областях. Труды лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 1, 1948, стр. 97—111.
- Приклонский В. А. Грунтоведение, ч. I. Госгеолтехиздат, М., 1955.
- Приклонский В. А. Основные вопросы экспериментальных исследований при изучении формирования подземных вод. Труды лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 86—105.
- Приклонский В. А., Окина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Принци Е. и Кампе Р. Гидрогеология, т. II. Источники. Сельхозгиз, М., 1937.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Госоптехиздат, М.—Л., 1940.
- Пустовалов Л. В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. Труды Геологич. ин-та АН СССР, вып. 5, 1956, стр. 3—52.

- Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых глинистых отложений в разрезах скв. 8в, 8а, 4 (Южный Каспий). Автореферат диссертации. Геол. ин-т АН СССР, М., 1964.
- Пчелин Н. С. Минеральные воды Московской области. Труды Моск. геол. гидрогеодез. треста, вып. II, 1935.
- Пэк А. А. К вопросу о причинах движения гидротермальных растворов. Геология рудных месторождений, № 3, 1965.
- Пэк А. А. О динамике ювенильных растворов. Автореферат диссертации. Ин-т геологии рудных месторождений АН СССР, М., 1966.
- Ранкама Г. Геологические данные о химическом составе докембрийской атмосферы. В сб. «Земная кора» (пер. с англ.), ИЛ, М., 1957.
- Ратнер Е. И. Распределение воды и минеральных веществ в растениях и поглотительная деятельность корней. Почвоведение, № 10, 1948.
- Рельтов Б. Ф. и Новицкий Н. А. Осмотическое давление в связанных грунтах при неравномерном их засолении. Изв. НИИ гидротехники (ВНИИГ), т. 51, 1954.
- Роговская Н. В. Грунтовые воды северной части Таримской впадины и ее мелиоративное освоение. Советская геология, № 10, 1960, стр. 112—117.
- Роза С. А. Результаты экспериментального изучения начального фильтрационного градиента в плотных глинах. Труды Всесоюз. НИИ гидротехники и сан-техн. работ, 1953.
- Роза С. А. О роли начального градиента в процессах фильтрации через растворимые горные породы. Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород». Всесоюз. НИИ водоснабжения, канализации, гидротехн. сооруж. и ниж. геологии (ВОДГЕО), М., 1957.
- Ронов А. Б. История осадконакопления и колебательных движений в Европейской части СССР. Изд. АН СССР, М., 1949.
- Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. Геохимия, № 8, 1964.
- Рубейкин В. З. Химический состав атмосферных осадков Средней Азии и их роль в формировании состава подземных вод. Материалы Пятого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Тюмень, 1967.
- Рухин Л. Б. Основы общей палеогеографии. Гостоптехиздат, М., 1959.
- Саваренский Ф. П. Роль лиманов в гидрогеологии Заволжских степей. Водное хозяйство и мелиорация, № 4—12, 1922.
- Саваренский Ф. П. Сыровые глины Заволжья в бассейне рек Б. и М. Узень. Бюлл. Моск. о-ва испытат. природы, т. 35 (1), 1927, стр. 67—80.
- Саваренский Ф. П. Обзор гидрогеологических исследований в Закавказье. Материалы к общей схеме использования водных ресурсов Куро-Араксинского бассейна, вып. 9, Тифлис, 1930.
- Самарина В. С. Формирование химического состава подземных вод (на примере Прикаспийской низменности). Изд. ЛГУ, 1963.
- Самойлов О. Я. и Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 3, 1957, стр. 257—262.
- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворах. Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 1957а, стр. 72—80.
- Сапожников Д. Г., Виселкина М. А. Современные осадки озера Иссык-Куль и его заливов. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Изд. АН СССР, т. 36, 1960.
- Сауков А. А. Эволюция факторов миграции элементов в геологической истории. Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1961, стр. 3—16.
- Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение. «Химия земной коры» (тезисы

- докладов). Геохимич. конференция, посвященная столетию со дня рождения В. И. Вернадского. Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 40—42.
- Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Изд. ЛГУ, 1967.
- Свиствова П. Ф. Исследование состава и некоторых физико-химических свойств атмосферных аэрозолей над разными районами. Автореферат диссертации. ГГО, Л., 1967.
- Селиванов Л. С. О происхождении хлора и брома в соляной массе океана. *Бюлл. вулканол. станции*, № 11, 1947.
- Семихатов А. Н. О гидрогеологических циклах. *ДАН СССР*, т. 56, № 6, 1947, стр. 625—628.
- Сердобольский И. П. Химия почвы. Изд. АН СССР, 1953.
- Силин-Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. *Труды Лабор. гидрогеол. проблем*, т. 4, 1949, стр. 1—159.
- Силин-Бекчурин А. И. К вопросу формирования химического состава грунтовых вод в аридных областях. *Уч. зап. МГУ*, вып. 176, 1956.
- Силин-Бекчурин А. И. Зоональные и азональные процессы формирования подземных вод. *Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, т. 16, 1958, стр. 181—186.
- Силин-Бекчурин А. И. Гидродинамические и гидрохимические закономерности на территории Прибалтики. *Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, т. 20, 1958а, стр. 3—28.
- Силин-Бекчурин А. И. Условия формирования солевых вод в аридных зонах земли. «Проблема засоления почв и водных источников». Изв. АН СССР, М., 1960, стр. 24—34.
- Славянов Н. Н. Учение В. И. Вернадского и природных водах и его значение. Изд. Моск. о-ва испытателей природы, 1948.
- Смирнов А. А. О природе углекислоты в углекислых подземных водах. *Советская геология*, сб. 44, 1955.
- Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности химических элементов в природных водах. *Гидрогеохимические материалы Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР*, 1963, стр. 5—56.
- Смоленцев Ю. К. Гидрогеология юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна и его палеозойского обрамления. Автореферат диссертации. Томский политехн. ин-т, Томск, 1967.
- Соколов В. А. Миграция газа и нефти. Изд. АН СССР, 1956.
- Соколов В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. Изд-во «Недра», М., 1966.
- Соломин Г. А. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Сталинградской ГЭС. Автореферат диссертации. Гидрохимический институт, Новочеркасск, 1960.
- Спиро Н. С., Бонч-Осмоловская К. С. Состав поглощенных оснований глины в случае равновесия с водами различного типа. *Труды Ин-та геологии Арктики*, т. 98, 1959.
- Стадников Г. Л. Глинистые породы. Изд. АН СССР, М., 1957.
- Станкевич Е. Ф. О подземных водах хлоркальциевого типа с повышенным содержанием  $\text{CaSO}_4$  в Урало-Волжской области. *ДАН СССР*, т. 124, № 4, 1959.
- Столяров Ю. М. Колчеданные месторождения Кривоградского района на Среднем Урале и некоторые вопросы их генезиса. Автореферат диссертации. Новочеркасский политехн. ин-т, Новочеркасск, 1964.
- Столяров Ю. М. Гипогенный ангидрит в Алексеевском месторождении медных руд на Среднем Урале. *ДАН СССР*, т. 155, № 5, 1964а, стр. 1085—1087.
- Страхов Н. М. Факты и гипотезы в вопросе «Об образовании доломитовых пород». Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1958, стр. 3—22.

- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Изд. АН СССР, т. 1, 1960; т. 2, 1962; т. 3, 1962.
- Страхов Н. М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования в истории земли. Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1962а, стр. 3—22.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, М., 1963.
- Страхов Н. М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений. «Литология и полезные ископаемые». Изд. АН СССР, № 1, 1963а, стр. 7—27.
- Страхов Н. М., Ризживина А. Н. и Житова Е. С. Осадкообразование в озерах засушливой зоны СССР. Содовые озера кулундинской степи. В кн. «Образование осадков в современных водоемах». Изд. АН СССР, М., 1954.
- Сули В. А. Воды нефтяных месторождений СССР. Главная редакция горно-топливной литературы, М.—Л., 1935.
- Сули В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Изд. АН СССР, М., 1948.
- Сунцев М. А. О фильтрации воды в структурных глинистых породах. Гидрогеохимические материалы Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1963, стр. 62—76.
- Сурков В. Н. О генезисе Ессентукских соляно-щелочных вод. Уч. зап. гос. и-и. бальнеологического ин-та на Кавказских мин. водах, т. II(30), Ставрополь, 1959, стр. 450—458.
- Сухарев Г. М. и Крumbольд Т. С. К вопросу об условиях формирования подземных вод в Терско-Дагестанской нефтегазоносной области. Изв. высш. учебн. заведений, серия нефть и газ, № 6, 1962, стр. 3—7.
- Сыдыков Ж. Подземные воды Мугуджар и примугуджарских равнин. Изд-во «Наука». КазССР, Алма-Ата, 1966.
- Сыроватко М. В. Гидрогеология и инженерная геология при освоении устьевых месторождений. Госгостехиздат, 1960.
- Татеева Н. В. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов. Сб. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геол. процессов». Изд. АН СССР, 1955, стр. 99—121.
- Тарасов М. Н. Гидрохимия озера Балхаш. Изд. АН СССР, 1961.
- Теодорович Г. И. Аутигенные минералы осадочных пород. Изд. АН СССР, 1958.
- Теодорович Г. И. О происхождении осадочного доломита. Сов. геология, № 5, 1960.
- Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.
- Толстухин Н. И. Провинции минеральных вод СССР. Проблемы советской геологии, № 3, 1938, стр. 240—243.
- Толстухин Н. И. Гидрохимическая зональность артезианских бассейнов. Зап. Ленинград. горного ин-та, т. 32, вып. 2. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». Углетехиздат, 1955, стр. 3—9.
- Толстой М. П. О некоторых вопросах гидрогеологии палеозоя Русской платформы. Геология нефти, № 10, 1958, стр. 54—61.
- Толстой М. П. О роли гравитации в формировании подземных вод. Изв. высших учебн. заведений, серия геология и разведка, № 3, 1963.
- Торгованова В. Б., Дуброва Н. В., Кругликов Н. М., Лозовский М. Р., Помарицкий М. А. Воды и газы палеозойских и мезозойских отложений Западной Сибири. Труды ВНИГРИ, вып. 159. Госгостехиздат, Л., 1960.
- Тугаринов А. И., Войткевич Г. В. Докембрийская геохронология материков. Изд-во «Недра», М., 1966.
- Тхостов Б. А. Начальные пластовые давления в нефтяных и газовых месторождениях. Госгостехиздат, М., 1960.



- Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», М., 1965.
- Файф У., Тернер Ф. и Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, М., 1962.
- Ферсман А. Е. Геохимия, ч. I—IV. ОНТИ, 1933—1938.
- Ферсман А. Е. Периодический закон Менделеева в свете современной науки. В кн. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение», М., 1947.
- Фетт В. Атмосферная пыль (пер. с нем.), ИЛ, М., 1961.
- Фивег М. П. Методика поисков калийных солей. Изд-во «Наука», Новосибирск, 1967.
- Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Изд. АН СССР, М., 1956.
- Филатов К. В. К вопросу об основных процессах формирования подземных вод. Изв. высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 2, 1960, стр. 115—118.
- Филатов К. В. Силикатные воды и их место в горизонтальной геохимической зональности. ДАН СССР, т. 138, № 3, 1961, стр. 663—666.
- Филатов К. В. Ответ критикам гравитационной концепции. Изв. высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 10, 1966, стр. 129—131.
- Фомичев М. М. Минеральные воды Кытырма-Сарай в Крыму. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 3, 1948, стр. 286—300.
- Фотиади Э. Э. Геологическое строение Русской платформы по данным региональных геологических исследований и опорного бурения. Гостехиздат, М., 1956.
- Фурман И. Я. Возможности и ограничения образования подземных вод инфильтрационного и седиментационного типов. Труды Воронеж. ун-та. Геологический сборник, т. 62, 1963, стр. 95—103.
- Хасанов А. С. О химическом составе атмосферных осадков Голодной степи. ДАН УзССР, № 5, 1962.
- Хирокава, Суяма А. Химические изменения в вулканических породах при выветривании. Реферативный журнал «Геология», № 1, 1957, стр. 324.
- Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. Геохимия, № 6, 1957.
- Хитаров Н. И. О взаимодействии олигоклаза с водой в условиях повышенных температур и давлений. Труды V совещания по эксперимент. и технич. минер. и петрографии. Изд. АН СССР, М., 1958.
- Хитаров Н. И. О соотношениях между водой и магматическим расплавом. Геохимия, № 7, 1960.
- Хитаров Н. И. Некоторые новые экспериментальные данные в области петрогенеза. Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 35, вып. 4, 1960а.
- Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов. Труды Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961, стр. 34—44.
- Хитаров Н. И., Иванов Л. А. и Ротман Л. Э. К познанию критических явлений в природных процессах. «Советская геология», т. 9, № 2, 1939, стр. 98—105.
- Ходьков А. Е. О формировании подземных вод седиментационного происхождения и о геохимической роли их миграции. Труды Всесоюз. н.-и. ин-та геолургии, вып. 35, 1959, стр. 452—470.
- Ходьков А. Е. О динамике подземных вод уплотняющихся морских осадочных толщ и ее структурообразующей роли. Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1962, стр. 85—94.
- Хргиан А. Х. Физика атмосферы. Физматгиз, М., 1958.
- Церцвадзе Н. В. Гидрогеология бассейна реки Гуджаретис-пахали. Автореферат диссертации. Грузинский политех. ин-т, Тбилиси, 1960.
- Черников А. А. Об условиях образования пикротеита. Сб. «Вопросы геологии урана». Атомиздат, 1957, стр. 78—82.

- Черняев А. М., Черняева Л. Е. Некоторые вопросы геохимии подземных вод зоны гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения. Геохимия, № 10, 1962, стр. 904—916.
- Черняев А. М., Черняева Л. Е. Гидрохимия подземных вод ультраосновных массивов Бурибай-Гайской структурной зоны. Изв. высш. учебн. заведений, серия геология и разведка, № 1, 1964, стр. 109—115.
- Чирвинский П. Н. Сводный геологический и гидрогеологический очерк бассейна рек Терека и Кумы. Труды Северо-Кавказской ассоциации н.-п. ин-тов, № 56, 1929.
- Чирвинский П. Н. Палеогидрогеология. Проблемы советской геологии, № 8, 1933, стр. 107—122.
- Чихелидзе С. С. К вопросу содообразования в подземных водах. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 16, 1958, стр. 141—146.
- Шавырина А. В. О возможности прогноза минерализации подземных вод по содержанию хлора в растениях — фреатофитах. Советская геология, № 3, 1961, стр. 111—113.
- Шагоянц С. А. Палеогидрогеологическая схема формирования подземных вод Центральной и Восточной частей Северного Кавказа. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 6, 1949, стр. 33—45.
- Шагоянц С. А. Терско-Кумской артезианский бассейн. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, № 2, 1949а, стр. 122—143.
- Шагоянц С. А. Подземные воды Центральной и Восточной частей Северного Кавказа. Гостеолиздат, 1959.
- Шагоянц С. А. и Черненко И. М. О роли испарения в формировании эксплуатационных ресурсов грунтовых вод на примере аридных зон Казахстана. ДАН СССР, т. 173, № 1, 1967, стр. 179—180.
- Шинкина О. В. Хлоридно-натриево-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря. ДАН СССР, т. 116, № 2, 1957.
- Шинкина О. В. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза. Труды Океанограф. комиссии АН СССР, т. 10, вып. 2, 1960, стр. 13—20.
- Шинкина О. В. Химический состав океанических илов. Геохимия, № 6, 1964, стр. 570—572.
- Шинский В. П. Аналитические и графические методы исследования сложных равновесных систем. Изв. Ин-та физико-химич. анализа АН СССР, т. 3, в. 1, 1926.
- Штейн М. А., Лейбошиц А. Ш., Мельникова Л. П. К вопросу формирования подземных вод на Сахалине. Материалы Четвертого совещания по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Владивосток, 1964, стр. 117.
- Штернина Э. Б. Растворимость гипса в водных растворах солей. Изв. сектора физ.-хим. анализа, т. 17. Изд. АН СССР, 1949.
- Штільмарк В. В. Краткий очерк гидрохимических полей минеральных вод Европейской части РСФСР. Сб. трудов Горьковск. физико-терапевт. ин-та, вып. II, Горький, 1938.
- Шурыгина Е. А. Исследования старения гелей гидроокисей железа и алюминия термическим методом. Труды почв. ин-та АН СССР, т. 53, 1958, стр. 104—112.
- Щелкачев В. Н. Упругий режим пластовых водонапорных систем. Гостоптехиздат, 1948.
- Щербаков Д. И. Пучины океана. Изд-во АН СССР, 1962.
- Щукарев С. А., Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. Журнал Русского физико-химич. о-ва, часть хим., т. 62, вып. 4, 1930, стр. 777—816.
- Щукарев С. А., Пастак С. А. Сульфатообразование путем обменной адсорбции. Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». Биомедгиз, 1937, стр. 159—168.
- Энгельхардт, Тунн. О фильтрации жидкостей через песчанник. Реферативный журнал «Геология», № 3, 1955.

- Эллис А. и Уилсон С. Районы распространения горячих источников кислых сульфатно-хлоридных вод. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», М., 1965.
- Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. Изд-во «Мир», М., 1965.
- Яковлев Б. И. Закономерности распределения нефтяных и газовых залежей в Западно-Кубанском прогибе в связи с гидрогеологическими факторами. Сб. «Условия формирования нефтяных и газовых месторождений ряда нефтеносных областей СССР». ВИНТИИ, М., 1963.
- Якубов Т. Ф. К изучению влияния ветровой эрозии на физические и химические свойства почв. Почвоведение, № 5, 1957, стр. 41—47.
- Янатьева О. К. Действие на доломит водных растворов гилса в присутствии углекислоты. ДАН СССР, т. 101, № 5, 1955, стр. 70—75.
- Янишин А. Л. Тектоника и использование артезианских вод в пустынной зоне Южного Казахстана. Вестн. АН СССР, № 4, 1952.
- Яснопольский С. Л. Влияние химического кальматажа на работу дренажных сооружений и меры борьбы с ним. Изв. высших учебных заведений, серия геология и разведка, № 5, 1960, стр. 117—124.
- Ясько В. Г. Типы подземных вод в различных морфологических группах мезозойских впадин. Забайкалья и особенности их зональности. Советская геология, № 1, 1967, стр. 120—126.
- Athy I. F. Compaction and oil migration. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. 1930. Jan., vol. 14, No 1, pp. 25—35.
- Behrend F. und Berg G. Chemische Geologie. Stuttgart, 1927.
- Chebotarev I. I. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 8, No 1—4, 1955.
- Chepil W. S. Sedimentary characteristics of dust storms. III. Composition of suspended dust, Amer. J. Sci., 255, 206 (1957).
- Chillingar G. V. Relationship between Ca/Mg ratio and geological age. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. No 3, 1956.
- Cheney M. G. Geology of North Central Texas. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. Jan., vol. 24, No 1, 1940, pp. 65—118.
- Day A. L. a. Allen E. T. The volcanic activity of hot springs of Lassen Peak. Carnegie Inst., Washington, Publ., No 360, 1925.
- Garrels R. M., Thomson M. E. a. Siever R. Stability of some carbonates at 25° C. and one atmosphere total pressure. American Journal of Science, vol. 258, No 6, 1960, pp. 402—418.
- Gibson R. E. On the effect of pressure on the solubility of solids in liquids. American Journal of Science, vol. XXXV—A, 1938, pp. 49—69.
- Gilluy I. The water content of magmas. Am. J. Sci. 33, 1937, pp. 430—441.
- Gorham E. Soluble salt in a temperate glacier. Tellus, 10, No 4, 1958.
- Hudson F. S. and Taliaferro M. L. Calcium chloride waters from certain oil field in Ventura Country, California. Bull. Am. Petr. Geol., No 7, 1925.
- Krauskopf K. B. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. Geochim. et cosmochim. acta. 10, No. 1, 2, 1956.
- Lane A. C. The evolution of the hydrosphere. American Journal of Science, v. 243, 1945.
- Legend H. E. Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Carolina. Economic Geology, vol. 53, 1958, pp 178—189.
- Livorsen A. I. Geology of Petroleum. 1954.
- Matsuo S. On the origin of volcanic gases. J. Earth Sci. Nagoya Univ., vol. 8, No 2. 1960.
- Meinzer O. E. Compressibility and elasticity of artesian agnifers. Economic Geology, No 23, 1928.
- Milenco Bulian. Deep submarine volcanism and chemistry of ocean. Bull. Volcanolog., ser 11, t. XVII, Napoli, 1955.

- Ogivarva S. a. Okita. Electron-microscope study of cloud and fog nuclei. *Tellus*, No 4, no. 3, Sweden, 1952.
- Okamoto I., Takeshi O., Ratsumi I. Properties of silica in water. *Geochim. et Cosmochim. acta*, 12, 1957.
- Petrenchuk O. P. a. Drozdova V. M. On the chemical composition of cloud water. *Tellus*, XVIII, 2, 1966, pp. 280—286.
- Potvliege. Les eaux des lacs d'altitude du Ruvenzori et Visoke. *Étude chimique*, n° II, ser. 2, 1961.
- Ringier K. Rapports et procès — verbaux des réunions, XLVII, 226, 1928. *Verhandelingen Rijks Instituut voor het Onderzoek der Zee*, 1, 1906, 3—55.
- Russel W. Subsurface concentration chloride brines. *Bull. Am. Petr. Geol.*, No 10, 1933, pp. 1213—1228.
- De Sitter L. V. Diagenesis of oil — field brines. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, v. 31, No 11, 1947.
- Skinner H. C. Precipitation of calcian dolomites and magnesian calcites in the southeast of South Australia. *Am. J. Sci.*, vol. 261, No 5, 1963, pp. 449—472.
- Suess E. *Über heisse Quellen*. Leipzig, 1903.
- Suess E. *Das Anlitz der Erde*, III. Wien, 1909.
- Sugawara K. Effect of sea breeze on the chemical composition of coastal fresh-water lakes. *Verhandl. Internat. Verein theoret. und angew. Limnol.* 14, Nr 2, 1961.
- Terzaghi C. The origin of artesian pressure. *Econ. Geol.*, No 1, 1929.
- Viemeister Peter E. Lightning and the origin of nitrates found in precipitation. *J. Met.*, 17, No 6, 1960, pp. 681—683.
- White D. E. Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, No 12, 1957.
- Winchester Dean E. Natural gas in Colorado, northern New Mexico and Utah. *Geolog. of natural gas*, AAPG, 1935.
- Zobell C. E. a. Oppenheimer C. H. Some effects of hydrostatic pressure on the multiplication and morphology of marine bacteria. *J. Bacteriol.*, v. 60, 1950, pp. 771—781.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| Предисловие ко второму изданию . . . . .                          | 3   |
| Введение . . . . .                                                | 5   |
| Глава I. Краткий исторический обзор . . . . .                     | 8   |
| Глава II. О химической классификации подземных вод . . . . .      | 29  |
| Разделение факторов на группы . . . . .                           | —   |
| Глава III. Физико-географические факторы . . . . .                | 33  |
| 1. Рельеф . . . . .                                               | —   |
| 2. Гидрографическая сеть . . . . .                                | 37  |
| 3. Климат . . . . .                                               | 40  |
| 4. Выветривание . . . . .                                         | 66  |
| 5. Почвы . . . . .                                                | 72  |
| Глава IV. Геологические факторы . . . . .                         | 81  |
| 1. Геологические структуры . . . . .                              | —   |
| 2. Тектонические движения . . . . .                               | 83  |
| 3. Геостатическое давление . . . . .                              | 91  |
| 4. Геоморфология . . . . .                                        | 96  |
| 5. Литолого-минералогический состав . . . . .                     | 98  |
| 6. Экзогенное минералообразование . . . . .                       | 113 |
| 7. Магматические процессы (ювенильный фактор) . . . . .           | 139 |
| 8. Газовый фактор . . . . .                                       | 153 |
| Глава V. Гидрогеологические факторы . . . . .                     | 166 |
| 1. Гидродинамический фактор . . . . .                             | —   |
| 2. Палеогидрогеологический фактор . . . . .                       | 195 |
| Глава VI. Физико-химические факторы . . . . .                     | 219 |
| 1. Химические свойства элементов . . . . .                        | —   |
| 2. Окислительно-восстановительные условия природных вод . . . . . | 222 |
| 3. Растворимость солей . . . . .                                  | 225 |
| 4. Диффузия . . . . .                                             | 232 |
| 5. Осмос . . . . .                                                | 238 |
| 6. Гравитационная дифференциация . . . . .                        | 242 |
| 7. Смещение вод . . . . .                                         | 247 |
| 8. Катионный обмен . . . . .                                      | 249 |
|                                                                   | 333 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава VII. Физические факторы . . . . .                                 | 267 |
| 1. Температура . . . . .                                                | --- |
| 2. Давление . . . . .                                                   | 273 |
| 3. Внутрипородное испарение . . . . .                                   | 277 |
| 4. Время и пространство . . . . .                                       | 288 |
| Глава VIII. Биологические факторы . . . . .                             | 290 |
| 1. Влияние растительности на химический состав грунтовых вод . . . . .  | —   |
| 2. Влияние микроорганизмов на химический состав подземных вод . . . . . | 295 |
| Заключение . . . . .                                                    | 305 |
| Литература . . . . .                                                    | 308 |

**ПОСОХОВ ЕФИМ ВАСИЛЬЕВИЧ**  
**Формирование химического состава**  
**подземных вод**

Редактор Л. А. Челепкина  
Художник В. П. Леонов  
Технический редактор И. К. Пелипенко  
Корректор З. Т. Тимченко

Сдано в набор 16/IX 1968 г. Подп. к печати  
2/I 1969 г. Бумага 60×90<sup>1/16</sup>. Бум. л. 10,5.  
Печ. л. 21. Уч.-изд. л. 22,25. Тираж 1450 экз.  
М-09703. Индекс ГЛ-94  
Гидрометеорологическое издательство  
Ленинград, В-53, 2-я линия, дом 23  
Заказ 696. Цена 1 р. 53 к.

---

Ленинградская типография № 8  
Главполиграфпрома Комитета по печати  
при Совете Министров СССР  
Ленинград, Прачечный пер., 6