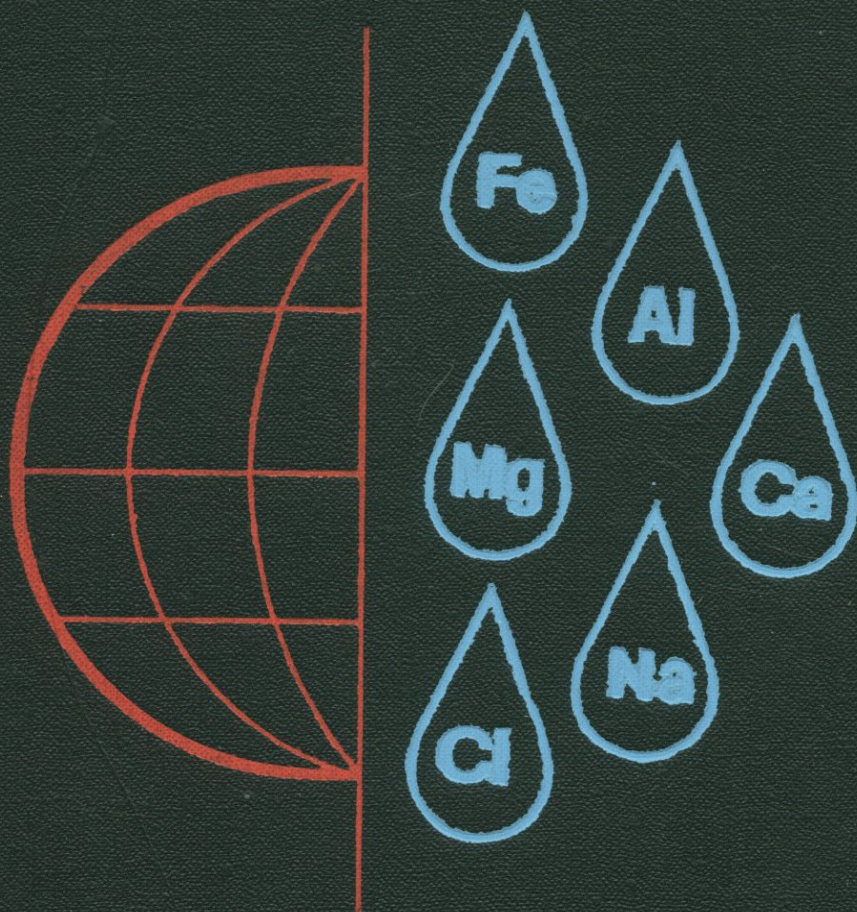


Е. В. Посохов

ОБЩАЯ ГИДРО- ГЕОХИМИЯ



Е. В. Посохов

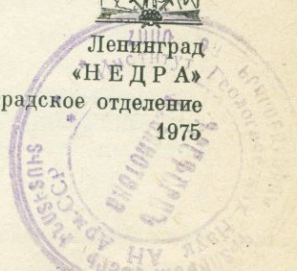
551.49:550.4

ОБЩАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

1393



Ленинград
«НЕДРА»
Ленинградское отделение
1975



Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. Л., «Недра», 1975. 208 с.

В книге излагаются характеристика макро- и микрокомпонентов в подземных водах, вопросы происхождения последних. Приведены данные об изотопном составе водорода, кислорода, серы, углерода и о процессах их фракционирования. Рассмотрены факторы формирования, гидрохимическая зональность и генезис подземных вод главнейших химических классов и типов. Дана оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей.

Книга предназначена для специалистов гидрогеологов. Она также может быть полезна для научных и инженерно-технических работников других специальностей, деятельность которых связана с исследованием и использованием природных вод.

Табл. 15, ил. 9, список лит. 115 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая монография посвящена гидрогеохимии — только что сформировавшейся, быстро развивающейся науке.

В первой главе дано определение этой науке, поскольку таковое еще окончательно не сформулировано. Говорится о взаимосвязи гидрогеохимии с другими науками, в частности с гидрохимией, геохимией и гидрогеологией, а также о теоретическом и практическом значении гидрогеохимии и о главнейших народнохозяйственных проблемах, решаемых этой наукой.

Во второй главе изложено описание химической классификации (О. А. Алекина с дополнением Е. В. Посохова), принятой в монографии за основу, дано сопоставление этой классификации с другими общеизвестными химическими классификациями (в виде таблицы), уделено внимание гидрогеохимической терминологии.

Третья глава посвящена гидрогеохимии макрокомпонентов, растворенных в подземных водах. В ней охарактеризовано поведение и происхождение в водах Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , H^+ , кремнекислоты, сероводорода, соединений азота, органических веществ.

Четвертая глава содержит описание гидрогеохимии микрокомпонентов — брома, йода, фтора, бора, молибдена, железа, алюминия, меди, свинца, цинка, фосфора, мышьяка, лития, стронция, бария, никеля, кобальта, урана и др.

В пятой главе говорится об изотопном составе водорода, кислорода, серы и углерода, которые входят в состав комплексных анионов (SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Изотопный состав указанных элементов дает нам дополнительную информацию о происхождении воды и растворенных в ней солей и газов. Приведены примеры решения сложных вопросов генезиса подземных вод по изотопному составу.

В шестой главе представлена сжатая характеристика основных факторов, формирующих

минерализацию и химический состав подземных вод. Знание этих факторов имеет большое значение для правильной постановки поисково-разведочных гидрогеологических исследований, а также при составлении производственных отчетов по проведенным гидрогеологическим работам.

В седьмой главе изложены существующие представления о генезисе подземных вод разных химических классов и типов. Эта глава органически связана с предыдущими, так как без знания гидрогеохимии макро- и микрокомпонентов, их изотопного состава и факторов формирования химического состава вод нельзя правильно решать вопросы их генезиса.

В восьмой главе дана характеристика горизонтальной и вертикальной гидрохимической зональности и сказано о причинах ее возникновения.

Наконец, в последней главе говорится о требованиях, предъявляемых к подземным водам, используемым для питьевого, бытового и технического водоснабжения, а также для орошения почв. Здесь кратко освещен вопрос о физиологическом воздействии на человеческий организм некоторых солей, растворенных в подземных водах.

Сравнительно недавно на стыке гидрогеологии, геохимии и гидрохимии сформировалась новая отрасль знания, специально посвященная изучению химического состава подземных вод, — гидрогеохимия. Некоторые авторы называют эту науку геохимией подземных вод. Возникла гидрогеохимия в связи с решением ряда практических проблем и поэтому тесно связана с актуальными запросами народного хозяйства. Контуры ее пока точно не очерчены, и рассматриваемая дисциплина находится, строго говоря, в стадии становления.

К числу главных проблем гидрогеохимии относится изучение разнообразных процессов, происходящих в подземных водах, факторов, влияющих на состав вод, взаимодействия вод с породами и происхождения растворенных в водах веществ, а также установление общих закономерностей формирования химического состава подземных вод и, наконец, выяснение генезиса вод различных химических типов. За последние годы сфера применения гидрогеохимических знаний значительно расширилась. Изучением химического состава подземных вод с различных точек зрения стали заниматься металлогенисты, рудники, литологи, почвоведы, географы и специалисты других профилей.

Гидрогеохимия введена в программу гидрогеологической специальности менее десяти лет назад. Таким образом, основная масса инженерно-технического персонала, занимающегося поисками и разведкой подземных вод, не имеет, по существу, «гидрогеохимического образования». Автор поставил перед собой конкретную цель: в возможно доступной форме осветить общие вопросы и положения гидрогеохимии и этим самым заполнить существующий пробел в литературе по данной области знаний.

В монографии описана гидрохимическая классификация, охарактеризованы гидрогеохимия макро- и микрокомпонентов, изотопный состав водорода, кислорода, серы

и углерода, образующих комплексные анионы (SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), рассмотрены факторы формирования, генезис подземных вод разных химических классов и типов и гидрохимическая зональность. В последней главе говорится о требованиях, предъявляемых к подземным водам, используемым для питьевого, бытового и технического водоснабжения, а также для орошения почв.

В монографию не включены гидрогеохимические критерии поисков месторождений полезных ископаемых и методика проведения поисковых работ, поскольку по этому вопросу имеется обширная опубликованная литература.

В основу данной книги положены разнообразие литературные источники, а также монографические работы самого автора по химии различных видов природных вод.

При обсуждении сложных вопросов происхождения подземных вод различных химических типов будет подчеркнута противоречивость взглядов, что указывает на отсутствие удовлетворительно разработанной теории формирования подземных вод. Наши сведения о многих гидрогеохимических процессах в земной коре довольно неопределенны, и поэтому существующие представления являются предварительными или умозрительными. В области гидрогеологии и гидрогеохимии все еще нет достаточного задела экспериментальных и теоретических исследований, опираясь на которые можно было бы уверенно решать вопросы генезиса подземных вод. Надо также отметить чрезвычайную сложность подобного рода проблем.

Здесь уместно вспомнить о замечательном предвидении английского астронома А. Эддингтона, писавшего свыше 30 лет назад, что легче понять процессы в звездах, чем природные явления, которые окружают нас на земной поверхности. Мы целиком присоединяемся к А. И. Перельману [77], рассматривающему поверхность нашей планеты как исключительно сложную систему, значительно более сложную, чем удаленные от нас на 150 млн. км Солнце или еще несравненно более далекие звезды.

Гидрогеохимия — молодая быстро развивающаяся наука. В ее области за последние десять лет имеются значительные достижения. Гидрогеохимические исследования ведутся как научными, так и производственными учреждениями. Большой фактический материал собран по химии подземных вод отдельных районов страны, что позволило составить региональные гидрогеохимические карты. Серьезное внимание вопросам гидрогеохимии уделяется в нефтяной, рудной и мелиоративной гидрогеологии. Следует подчеркнуть особую роль гидрогеохимии в металлогеническом анализе крупных рудных провинций, а также при поисках рудных и нерудных полезных ископаемых. Это обстоятельство, несомненно, способствовало расширению минеральной базы в СССР.

ГИДРОГЕОХИМИЯ, ЕЕ НАУЧНОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Гидрогеохимия — новая научная дисциплина, и поэтому пока нет точно сформулированного определения этой науке. Под гидрогеохимией принято понимать химию подземных вод. Она изучает химический состав подземных вод, его изменения в пространстве и времени, происходящие под воздействием естественных и искусственных факторов. Подземные воды — это сложные химические растворы, содержащие ионы (макро- и микрокомпоненты), разнообразные газы, коллоиды, органическое вещество. В подземных водах, как и во всех природных, почти всегда присутствуют микроорганизмы. В задачу данной науки входит также разработка гидрогеохимических методов поисков полезных ископаемых (поисковая гидрогеохимия) и, кроме того, изучение роли подземных вод в формировании некоторых типов рудных и нерудных месторождений. В этом отношении проблемы гидрогеохимии тесно переплетаются с геохимическими.

Гидрогеохимия возникла на стыке гидрохимии, геохимии и гидрогеологии. Какова взаимосвязь перечисленных наук? Наиболее сложным представляется взаимоотношение гидрогеохимии с созвучной с нею наукой гидрохимией. Вопрос этот дискуссионный. Высказываются две противоположные точки зрения.

Согласно одной, пропагандируемой главным образом гидрохимиками, гидрохимия — это обширная наука, изучающая химию всех природных вод вообще, т. е. атмосферных, поверхностных и подземных. Существование такой обширной дисциплины оправдывается единством гидрохимических процессов, наблюдаемой взаимосвязью между атмосферными, речными, морскими и подземными водами. Поэтому нельзя изучать химический состав указанных разновидностей природных вод

в изолированном виде. Соответственно изложенной интерпретации нет, следовательно, никаких оснований для ограничения изучения области гидрохимии лишь водами земной поверхности, а также нет причин для выделения особой науки о химии подземных вод, т. е. гидрогеохимии.

Согласно другой точке зрения, защищаемой преимущественно гидрогеологами, сфера применения гидрохимии не должна выходить за пределы изучения атмосферных и поверхностных вод. Химический состав подземных вод, ввиду особых условий их нахождения и формирования, является объектом исследования другой науки, тесно связанной с гидрогеологией и названной гидрогеохимией.

А. М. Овчинников [72] трактует гидрогеохимию как специализированную отрасль гидрогеологии. Сам же термин «гидрогеохимия» несколько в ином смысле был впервые предложен А. Е. Ферсманом. А. М. Овчинников в своей «Гидрогеохимии», опубликованной после его смерти, не дает развернутого определения этой науке. Он пишет, что гидрогеохимия, являясь отраслью геохимии и гидрогеологии, главное внимание уделяет подземным водам. Она рассматривает проблемы происхождения подземных вод и их состав, а также динамические взаимосвязи, которые существуют между водами и горными породами.

Появление новой науки обычно сопровождается оживленной дискуссией о праве ее существования. Такая дискуссия происходила, например, в конце 20-х годов нашего столетия по поводу гидрогеологии. Спорили о том, считать ли эту науку как самостоятельную или рассматривать ее как отрасль гидрологии, причем и здесь делалась ссылка на единство вод в природе. Обсуждались также вопросы: к какому циклу наук относить гидрогеологию — геологическому или гидрологическому, и в каких учебных заведениях готовить гидрогеологов?

Особенно длительные споры вызывают новые науки со сложными названиями, возникающие на стыке двух или трех наук, так называемые гибридные науки.

Подобного рода спорные проблемы, как правило, решаются самой жизнью, независимо от желания представителей того или иного направления в развитии науки. И в данном случае вопрос о необходимости выделения специальной отрасли знания, посвященной химии подземных вод, можно считать практически решенным. В ряде производственных и научных геологических учреждений уже организованы гидрогеохимические лаборатории и отделы. Устраиваются гидрогеохимические конференции и симпозиумы как в СССР, так и за рубежом. Например, в 1970 г. Гидрогеохимический международный симпозиум состоялся в Токио с участием советских гидрогеохимиков и гидрохимиков. Достоин внимания и тот факт, что наряду с гидрогеохимическими существуют и гидрохимические лаборатории, занимающиеся поверхностными водами.

Гидрогеохимия тесно примыкает, как говорит само название, к геохимии — науке о химическом составе земной коры, и некото-

рыми исследователями рассматривается как отрасль геохимии. Так, старейший гидрогеолог О. К. Ланге употребляет для обозначения изучаемой нами науки термин «геогидрохимия». Областью геогидрохимии, по О. К. Ланге, являются водные растворы или, в широком смысле слова, гидросфера. Предложенный термин не пользуется распространением. В литературе по подземным водам, особенно в области нефтяной гидрогеологии, нередко можно встретить выражение «геохимия вод», которое можно считать синонимом скорее гидрогеохимии, чем геогидрохимии.

Более подробно остановимся на взаимосвязи гидрогеохимии с гидрогеологией. Химический состав подземных вод формируется в условиях, резко отличных от условий формирования поверхностных вод; при этом ведущую роль часто приобретают геологические и гидрогеологические факторы. Состав подземных вод зависит от характера водовмещающих структур, типа тектоники, наличия вулканизма, литолого-минерального и механического состава водоносных комплексов, от особенностей динамики самих подземных вод. При решении сложных вопросов генезиса глубинных рассолов требуется знание геологической истории развития районов их залегания и необходим анализ палеогидрогеологических условий образования рассолов. Следовательно, при изучении состава подземных вод надо опираться на выводы и методы гидрогеологии. Исследование химии подземных вод должно проводиться в комплексе с гидрогеологическими исследованиями.

Смежными по отношению к гидрогеохимии являются геология, минералогия и в особенности петрохимия, а также разделы почвоведения, касающиеся физико-химии почв.

В чем заключается теоретическое и практическое значение гидрогеохимии? По своим физическим, химическим и биологическим свойствам вода занимает исключительное положение в природе. Все явления в литосфере, биосфере и атмосфере совершаются с участием воды. «Мы не знаем в природе ни одного твердого тела, которое не заключало бы в своем составе воды», — писал В. И. Вернадский. С различных точек зрения воду изучают специалисты разнообразного профиля — физики, астрофизики, химики, гидрохимики, геологи, геохимики, биологи и другие.

Одной из важнейших проблем познания природы воды является проблема происхождения ее ионно-солевого состава. С решением этой многогранной проблемы связано изучение разнообразных процессов, происходящих в подземных водах, естественных и искусственных факторов, влияющих на минерализацию и состав вод, изучение взаимодействия вод с породами, установление общих закономерностей формирования химического состава подземных вод и выяснение генезиса различных химических типов вод земной коры.

Теоретическое значение гидрогеохимии заключается также в изучении круговорота солей в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов в рудообразовании и в формировании нерудных месторождений полезных ископаемых.

Знание химического состава подземных вод имеет серьезное практическое значение для развития различных отраслей народного хозяйства. Химический состав необходимо учитывать при использовании подземных вод для всех видов водоснабжения (питьевого, бытового, технического, транспортного). При строительстве гидротехнических сооружений надо знать химический состав воды для того, чтобы предпринять предупредительные меры против коррозии бетона водой. Химический состав характеризует качество воды, используемой при орошении; по ее составу судят об интенсивности процессов засоления орошаемых массивов, о присутствии вредных солей для растений. Грандиозное гидротехническое строительство, развернувшееся в последнее время на реках, выдвигает перед гидрохимией и гидрогеохимией ряд новых вопросов. К последним относятся прогнозы качества воды и гидрохимического режима проектируемых водохранилищ, каналов, прудов, преобразуемых рек. Хотя перечисленные проблемы, по существу, являются гидрохимическими, но они не могут правильно решаться без участия гидрогеологов, знакомых с основами гидрогеохимии.

В засушливых районах нередко случался, когда в первые же годы после сооружения пруда, стоимость которого обходится в десятки и сотни тысяч рублей, минерализация его воды достигает 5—10 г/л, т. е. такой величины, при которой вода не может быть использована ни для орошения, ни для водопоя скота, не говоря уже о водоснабжении. Засоление прудов часто совершается за счет солей, вносимых грунтовыми водами, которые не были учтены при прогнозировании.

Для организации добычи солей иода, брома, бора и т. д. из подземных рассолов и минерализованных вод проводят широкие и тщательные гидрогеохимические исследования. Важное практическое значение имеет гидрогеохимия в геологоразведочном деле. В практике поисковых работ все более применяются гидрогеохимические методы. Эффективность этих методов доказана при поисках сульфидных руд, полиметаллов, нефти и газа, соляных месторождений. Эти методы находятся пока еще в стадии научной разработки. Особое значение имеет гидрогеохимия при исследовании минеральных вод. Химический состав минеральных источников в основном определяет их лечебное использование. По мере уточнения наших знаний о химическом составе подземных вод все больше будет расширяться и область практического применения рассматриваемой науки.

Гидрогеохимия возникла всего несколько лет назад, но корни ее уходят в глубокую древность. Из древнегреческих мыслителей особое внимание происхождению подземных вод уделял Аристотель. Ему принадлежит мысль, что вода такова, каковы породы, через которые она протекает. То же самое мнение высказывал римский естествоиспытатель Плиний Младший (23—79 гг. н. э.). Интерес к изучению химического состава подземных вод проявился еще в эпоху Римской империи в связи с широким использованием термальных вод. В трактатах того времени можно встретить образцы

классификации минеральных вод по химическому составу (выделялись воды щелочные, железистые, соленые и серные).

Творческая мысль крупнейших отечественных естествоиспытателей была направлена на выявление роли воды в разнообразных земных процессах.

Углубленное изучение природных вод связано с работами великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711—1765), которого можно по праву считать первым русским геохимиком и гидрогеохимиком. Созданное М. В. Ломоносовым в его работе «О слоях земных» учение о природных водах как о сложном растворе, состав которого своим происхождением обязан окружающей среде, о переносе растворенных солей в процессе круговорота воды, о химическом составе воды как средстве распознавания недр и о многом другом значительно предвосхитило позднейшие открытия в области естественных наук.

С развитием техники в XIX и начале XX в. возникла необходимость изучения химического состава воды, используемой в различных технологических процессах и в паросиловых установках, что значительно способствовало изучению химии природных вод. В 1882 г. был учрежден Российский геологический комитет, который организовал гидрогеологические исследования подземных вод артезианских бассейнов, а также Кавказских минеральных вод. Эти материалы были обобщены и опубликованы в послереволюционные годы. В развитии знаний о водных растворах громадную роль в мировой науке сыграла русская химическая школа в лице Д. И. Менделеева, Н. С. Курнакова и других. Д. И. Менделеев (1834—1907) свою фундаментальную работу «Основы химии» начал с увлекательного описания свойств и особенностей воды. «Воды рек, источников, океанов, озер, колодцев, — писал Д. И. Менделеев, — содержат в своем растворе различные вещества, по преимуществу соли, т. е. вещества, подобные обыкновенной поваренной соли и по своим физическим свойствам и по своим главным химическим превращениям».

После Великой Октябрьской социалистической революции в нашей стране были созданы особенно благоприятные условия для развития науки, а успехи, достигнутые в области изучения природных вод, сыграли решающую роль в оформлении в самостоятельные научные дисциплины гидрогеологии, гидрохимии и позднее гидрогеохимии.

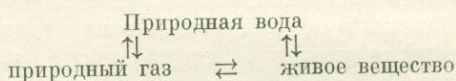
Возникновению гидрогеохимии способствовал быстрый рост смежных с нею дисциплин — химии, геохимии, геологии, гидрогеологии, почвоведения, гидрохимии и других наук. В 1921 г. в СССР (г. Новочеркасск) был создан первый в мире Гидрохимический институт, которым на протяжении ряда лет руководил П. А. Кашинский. Здесь стал издаваться единственный в мире печатный орган по гидрохимии — «Гидрохимические материалы».

Большим событием явился выпуск в свет двух книг (учебных пособий) чл.-кор. АН СССР О. А. Алекина — «Общая гидрохимия» [1] и «Основы гидрохимии» [2], на которых воспитываются многочисленные кадры молодых гидрохимиков и гидрогеохимиков. В 1970 г.

опубликовано второе, коренным образом переработанное издание книги «Основы гидрохимии». В этом издании помещена большая глава по химии подземных вод.

Поскольку в центре нашего внимания должна быть гидрогеохимия а не гидрохимия, мы не будем перечислять учреждения и научных деятелей, сделавших крупный вклад в область изучения химии рек, озер, морей и океанов. Назовем только Институт геохимии и аналитической химии им. акад. В. И. Вернадского, возглавляемый крупным геохимиком акад. А. П. Виноградовым. Геохимические исследования этим институтом ведутся в весьма широком аспекте, охватывают все оболочки земной коры, включая и гидросферу. В издаваемом им журнале «Геохимия» публикуются статьи по химии подземных вод.

Непревзойденным по глубине и размаху обобщением является фундаментальный труд В. И. Вернадского «История природных вод» (1933—1936). В этой книге подчеркнута тесная связь формирования подземных вод с историей земной коры и высказан ряд ценных идей о характере гидрохимических процессов, происходящих в разных геосферах. Многие его высказывания носят гипотетический характер. По В. И. Вернадскому, природная вода биосферы есть результат равновесия:



В земной коре и на земной поверхности под влиянием молекулярных сил устанавливается также равновесие: природная вода \rightleftharpoons природное твердое тело. В. И. Вернадским была предложена развернутая классификация природных вод, которая отличается от гидрохимических классификаций, поскольку автор рассматривает воду как природный минерал.

Изучением химического состава подземных вод занимаются многие научные и учебные институты, геологические управления и гидрогеологические тресты. С исследованием этой проблемы связаны имена таких гидрогеологов, как Ф. П. Саваренский, Г. Н. Каменский, Н. Н. Славянов, Н. И. Толстихин, А. И. Дзенс-Литовский, А. М. Овчинников, А. С. Уклонский. Всесоюзным научно-исследовательским геологическим институтом (ВСЕГЕИ) в Ленинграде была впервые составлена гидрохимическая карта СССР (И. К. Зайцев, М. С. Гуревич и Е. Е. Белякова). Сотрудниками гидрогеологического сектора ВСЕГЕИ И. К. Зайцевым, М. С. Гуревичем, Е. А. Басковым и другими выполнены оригинальные исследовательские работы по гидрогеохимии.

Более обширные и разносторонние гидрогеологические и гидрогеохимические исследования в свое время велись бывшей Лабораторией гидрогеологических проблем АН СССР им. акад. Ф. П. Саваренского и в настоящее время ведутся Всесоюзным научно-исследовательским институтом гидрогеологии и инженерной геологии

(ВСЕГИНГЕО). Этими институтами публиковались и публикуются статьи по разным вопросам, связанным с изучением подземных вод, в том числе и по гидрогеохимии. Существенный вклад в развитие гидрогеохимии был сделан сибирскими (Е. В. Пиннекер, В. Г. Ткачук и другие), украинскими (А. Е. Бабинец), казахстанскими (Ж. Сыдыков, С. Мухамеджанов), белорусскими (Г. В. Богомолов) и среднеазиатскими (Б. А. Бедер, А. Н. Султанходжаев и другие) гидрогеологами.

За последние годы по химии подземных вод публикуются монографии и статьи. Особенно много внимания уделяется вопросам формирования подземных вод (А. И. Силин-Бекчурин, А. Е. Ходьков, Л. Н. Капченко и другие). Появились оригинальные работы по теоретической гидрогеохимии (А. Н. Бунеев, К. В. Филатов, С. И. Смирнов и другие), по региональной гидрогеохимии (К. Е. Питьева, А. И. Верте). Публикуется литература по гидрогеохимическим методам поисков полезных ископаемых (А. А. Бродский, П. А. Удодов, Е. Е. Белякова, Г. С. Коновалов, С. П. Албул, С. Р. Крайнов, Г. А. Голева). Большое внимание уделяется гидрогеохимическим методам при поисках нефтяных месторождений (В. А. Сулин, В. А. Кротова, А. А. Карцев и другие). Гидрогеохимия минеральных вод освещена в трудах М. Г. Курлова, Н. И. Толстихина, А. М. Овчинникова, М. И. Врублевского, А. С. Уклонского, а термальных вод — в работах Ф. А. Макаренко, В. В. Иванова, А. В. Щербакова и других. Серьезное значение для гидрогеохимии имели трубы зарубежных ученых (Шеллера, Уайта, Эллиса и других).

Подчеркнем особую роль в развитии представлений в области формирования химического состава подземных вод коллоидно-химической теории С. А. Щукарева и теории метаморфизации рассолов, разработанной Н. С. Курнаковым и М. Г. Валяшко. Необходимо также отметить исследования П. А. Крюкова о химическом составе горных растворов, экспериментальные работы Н. И. Хитарова, В. И. Манихина о влиянии высоких температур и давлений на растворимость минералов. Для понимания химических процессов, происходящих в грунтовых водах, представляют интерес оригинальные работы А. И. Перельмана по геохимии ландшафта и эпигенетических процессов.

В природе наблюдается круговорот воды, и подземные воды — один из этапов этого круговорота. На формирование химического состава подземных вод, естественно, оказывают влияние атмосферные и поверхностные воды, которые, инфильтруясь в почвы и горные породы, пополняют запасы водоносных горизонтов. При проведении региональных гидрогеохимических исследований собираются сведения о химическом составе атмосферных и поверхностных вод. Режимные гидрогеологические станции в последнее время стали вести наблюдения над количеством и качеством выпадающих атмосферных осадков. Поэтому в данной книге приведены основные сведения о химическом составе поверхностных вод и атмосферных осадков (см. гл. 6).

**КЛАССИФИКАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ
И ВЕЛИЧИНЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ.
ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМИНОЛОГИЯ**

К настоящему времени опубликовано несколько десятков классификаций, основанных на различных принципах и имеющих разное практическое применение и значение. Всеобъемлющей универсальной классификации пока не существует. К наиболее популярным и чаще употребляемым относятся классификации Ч. Пальмера, С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, В. А. Сулина, О. А. Алекина. Для минеральных вод раньше применяли классификацию В. А. Александрова, а теперь В. В. Иванова и Г. А. Невраева. Для рассолов используется классификация М. Г. Валяшко. Описание перечисленных классификаций излагается в соответствующих учебниках. Поскольку систематизация вод в данной книге ведется на базе классификации О. А. Алекина (с дополнением Е. В. Посохова), мы ограничимся рассмотрением последней.

Классификация О. А. Алекина опубликована в 1946 г. В основу ее положены два принципа: преобладающих ионов и соотношений между ионами. О. А. Алекин преобладающими считает ионы с наибольшей концентрацией, причем за второй преобладающий принимается такой ион, содержание которого уступает первому в пределах 10%-экв. Все природные воды делятся по преобладающему аниону на три класса: 1) гидрокарбонатный, 2) сульфатный, 3) хлоридный.

Как указывает О. А. Алекин, выделенные три класса уже сразу дают в общих чертах гидрохимический облик воды. К гидрокарбонатному классу относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторых подземных вод. К классу хлоридных принад-

лежат преимущественно высокоминерализованные воды океана, морей, соленых озер, подземные воды закрытых структур и пр. Воды сульфатного класса по распространению и величине минерализации являются промежуточными между гидрокарбонатными и хлоридными. Генетически они связаны с различными осадочными породами.

Каждый класс делится О. А. Алекиным по преобладающему катиону на группы кальциевых, магниевых и натриевых вод. В пределах группы выделяются четыре типа вод.

Первый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Воды этого типа являются щелочными, мягкими, образуются при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительные количества натрия и калия. Они также могут образовываться за счет обменных реакций между кальцием вод и натрием в поглощенном комплексе пород. Воды первого типа чаще всего мало минерализованы, но в бессточных озерах могут иметь очень высокую минерализацию. К этому типу относятся также некоторые нефтяные воды.

Второй тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Воды этого типа связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород. К этому типу относится большинство вод рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации.

Третий тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или, что то же самое, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Генетически воды этого типа являются смешанными и метаморфизованными. К ним принадлежат воды океана, морей, лиманов, многих соленых озер, большинство сильноминерализованных вод.

Четвертый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- = 0$, т. е. воды этого типа кислые. Поэтому в класс гидрокарбонатных вод этот тип не входит, и его воды находятся только в сульфатном и хлоридном классах в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} , где нет первого типа. К четвертому типу относятся воды рудные, рудничные, болотные, вулканические, а также воды сильно загрязненные промышленными стоками.

Классификация О. А. Алекина обладает рядом ценных преимуществ. Она проста, легко запоминаема и удачно сочетает два важнейших принципа химического классифицирования природных вод. Типы вод позволяют судить о генезисе воды, ее химических свойствах и качествах. Однако данная классификация более пригодна для систематизации поверхностных вод. Из сферы внимания ее автора выпал очень важный тип подземных вод, названный В. А. Сулиным хлоркальциевым. Чтобы приспособить классификацию О. А. Алекина к подземным водам, без нарушения ее цельности, мы предложили тип III разделить на два самостоятельных типа — IIIa и IIIб. После такого дополнения типы О. А. Алекина будут совершенно идентичны типам В. А. Сулина.

Напомним, что для нахождения типа IIIa надо пользоваться соотношением $\text{Cl}^- < \text{Na}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, а для нахождения типа IIIб —

$\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$. Разделение третьего типа на два значительно расширяет сферу применения классификации О. А. 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 гидросиликатные ионы (HSiO_3^-). Непригодна эта классификация и к атмосферным осадкам, в которых часто преобладают из катионов K^+ , NH_4^+ , а из анионов NO_3^- .

Отметим существенные недостатки классификации О. А. Алекина:

1) не соблюден принцип соподчинения, поскольку тип является высшей систематической категорией, объединяющей классы, а не наоборот;

2) кислые воды (четвертый тип) не укладываются в рамки классификации, так как в подобных водах чаще преобладают ионы тяжелых металлов.

Несмотря на указанные недочеты, данная классификация является наиболее удачной из существующих общих химических классификаций природных вод. Выделение типов имеет значение для оценки питьевых, технических и ирригационных качеств воды.

При определении принадлежности воды к тому или иному типу достаточно помнить три следующих соотношения: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ и $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. После определения класса и группы воды надо рассматривать первое неравенство (в процент-эквивалентах или миллиграмм-эквивалентах на литр). Если оно справедливо, то вода принадлежит к третьему типу. Взяв теперь второе неравенство и увидев, что $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ (т. е. в воде имеются хлориды кальция), мы отнесем воду к типу IIIб. Если же $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, тип будет IIIа. В случае же $\text{Cl}^- < \text{Na}^+$ вода относится к первому или второму типу. При наличии между ионами соотношения $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (присутствует NaHCO_3) тип воды будет первым, при $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ — вторым.

В практике часто приходится встречаться с формальным подходом к выделению типов вод, вследствие чего искажается представление о химической природе воды и делаются неправильные выводы. В качестве примера приведем следующий состав:

$$M_{0,6} \frac{\text{HCO}_3 \ 95 \ [\text{SO}_4 \ 3 \ \text{Cl}2]}{\text{Ca} \ 70 \ \text{Mg} \ 29 \ [\text{Na}1]}$$

Такая пресная гидрокарбонатная вода по своему химическому облику должна принадлежать ко второму типу. Но так как у данной воды $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, ее относят к третьему типу, что правильно только с формальной стороны, а по существу неверно. Причина ошибки здесь чаще всего заключается в неточности анализа, поскольку содержание иона Na^+ определяется преимущественно по разности. Но если даже приведенный результат анализа выполнен точно, за основу выделения типов вряд ли можно брать компоненты с очень низким относительным содержанием, как в данном случае. Ведь

типичность воде могут придавать компоненты, присутствующие в заметных количествах.

Наиболее полная классификация вод по ионному составу была предложена Н. И. Толстихиным в 1935 г. Тогда же им были выделены пять генетических типов по соотношению ионов со следующими названиями: байкальский, тип оз. Шира, океанский — морской, уольский и улан-булакский.

В табл. 1 произведено сопоставление типов по разным классификациям. Из табл. 1 видно, что одни и те же химические типы под разными названиями присутствуют в пяти наиболее удачных классификациях, опубликованных в разное время. Это говорит в пользу того, что гидрогеохимические типы не абстракция, а существуют в природе как объективная реальность.

Перейдем к классификации вод по величине минерализации. Наблюдаемый диапазон величин минерализации вод в природе чрезвычайно велик. Так, средняя минерализация атмосферных осадков на севере всего 10 мг/л. Минерализация снега в Антарктиде еще ниже — 1—1,5 мг/л. В то же время минерализация рассолов выражается часто первыми сотнями граммов в литре. Минерализация уникальных по химическому составу подземных рассолов Ангаро-Ленского бассейна достигает 500—600 г/л.

Минерализацию пресных вод принято выражать в миллиграммах на литр или граммах на литр, соленых вод и рассолов в граммах на литр или граммах на килограмм. В нефтяной гидрогеологии минерализацию иногда выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр или грамм-эквивалентах на литр.

Существует несколько классификаций вод по величине минерализации, в которых в зависимости от практического назначения или из других соображений выделяются различные градации минерализации.

В гидрогеологии пользуется популярностью классификация А. М. Овчинникова [72]:

	Минерализация, г/л
Ультрапресные	<0,2
Пресные	0,2—0,5
Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5—1,0
Солоноватые	1,0—3,0
Соленые	3,0—10,0
Воды повышенной солености	10,0—35,0

Термин «ультрапресные» следует признать неудачным и его лучше заменить выражениями «весьма пресные» или «сверхпресные».

Е. В. Пиннекер [78] рассолы по минерализации делит на четыре группы, которые различаются по химическому составу, плотности и другим признакам (табл. 2).

Более обоснованной в научном и практическом отношении является дробная классификация Н. И. Толстихина (табл. 3).

1393



Сопоставление классов и типов вод по разным классификациям

Ч. Пальмер * (1911)	М. Г. Валяшко (1935)	В. А. Сулин (1946)	О. А. Алекин (1946)	Н. И. Толстихин (1935)	
Класс	Тип				
Первый	Карбонатный	Гидрокарбонатно-натриевый	Первый (I)	Байкальский	Содовый
Третий	Сульфатный <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> \swarrow подтип Na_2SO_4 \searrow подтип MgCl_2 </div>	Сульфатно-натриевый	Второй (II)	Оз. Шира	Мирабилитовый
		Хлормагниевый	Третий «а» (IIIа)	Океанский — морской	С наличием хлористого магния
Четвертый	Хлоридный	Хлоркальциевый	Третий «б» (IIIб)	Усольский	С наличием хлористого кальция
Пятый	Аналогов нет	Аналогов нет	Четвертый	Улан-Булакский	Железистый, кислый

* Второй класс является промежуточным и аналогов в других классификациях не имеет.

Классификация рассолов по величине минерализации (по Е. В. Пиннекеру)

Номенклатура рассолов	Минерализация		Плотность, г/см ³
	г/л	г/кг	
Слабые	36—150	35—135	1,025—1,105
Крепкие	150—320	135—265	1,105—1,220
Весьма крепкие	320—500	265—370	1,22 —1,35
Предельно насыщенные	>500	>370	>1,35

которая может быть использована как для пресных, так и соленых вод и рассолов.

Для наглядного изображения данных химического состава минеральных вод была предложена формула М. Г. Курлова. В настоящее время она используется и для систематизации пресных вод. Формула Курлова представляет собой псевдодробь, в числителе которой слева направо записываются анионы (в процент-эквивалентах) в порядке убывания. В знаменателе таким же способом записываются катионы. Количество катионов и анионов округляется до целых чисел. Слева от дроби записывается величина общей минерализации воды в граммах на литр. Слева же в миллиграммах на литр показывается содержание некоторых специфических, бальнеологических ценных компонентов (если они определялись). Справа от дроби записываются величины дебита воды в литрах в секунду или кубических метрах в сутки и температура воды в градусах.

В химической номенклатуре вод наблюдается разнობой. 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. Если в химическом составе воды преобладают анионы хлоридный и сульфатный, причем сульфатного больше, чем хлоридного, то воду следует называть хлоридно-сульфатной, а не сульфатно-хлоридной.

Приведем два примера. Химический состав вод изображен в виде формул Курлова, причем скобками второстепенные ионы отделены от главных.

$$\text{Первый пример: } M_{0,4} \frac{\text{HCO}_370 [\text{SO}_420\text{Cl}10]}{\text{Ca}50\text{Mg}40[\text{Na}10]}.$$

Здесь мы имеем пресную, гидрокарбонатную магниевую-кальциевую воду с повышенным содержанием сульфатов. По классификации О. А. Алекина данная вода принадлежит к гидрокарбонатному классу, группе кальция и магния и второму типу.

$$\text{Второй пример: } M_{6,2} \frac{\text{Cl}55\text{SO}_435[\text{HCO}_310]}{\text{Na}70\text{Mg}25[\text{Ca}5]}.$$

Разделение вод по величине минерализации (по Н. И. Толстихину)

Главные группы	Индекс	Наименование вод по величине минерализации	Минерализация, г/кг	Примечание
Пресные А	А 0,01	Сверхпресные	$< 0,01$	Ниже среднего содержания солей в атмосферных осадках Вода оз. Байкал 0,09, оз. Ладожское 0,068 Подземные воды гидрохимической зоны А, север Подземные воды гидрохимической зоны, А, лесостепь Подземные воды гидрохимической зоны А, степи
	А 0,03	Весьма пресные	0,01—0,035	
	А 0,1	Очень пресные	0,035—0,1	
	А 0,3	Особо пресные	0,1—0,3	
	А 0,5	Умеренно пресные	0,3—0,5	
	А 1,0	Пресноватые	0,5—1,0	
Соленые Б	Б 3	Слабо солоноватые	1,0—3,5	Питьевые (по необходимости) Водопойные При минерализации около 25 г/кг температура замерзания и максимальной плотности воды равны между собой Вода опресненных морей Минерализация океанов и морей нормальной солёности
	Б 10	Сильно солоноватые	3,5—10,0	
	Б 25	Слабо соленые	10,0—25,0	
	Б 35	Умеренно соленые Нормально соленые	25—35 35	
Рассолы В	В 50	Повышенно соленые весьма слабые	35—50	Вода некоторых осолоненных морей аридных областей При 131 г/кг начало садки гипса Гипсовая стадия сгущения При 274,9 г/кг начало садки галита; галитовая стадия сгущения Магнезиальная стадия сгущения Карналлитовая стадия сгущения Бишофитовая стадия сгущения
	В 130	Слабые	50—130	
	В 275	Умеренно крепкие	130—275	
	В 325	Крепкие	275—325	
	В 345	Очень крепкие	325—345	
	В 371	Весьма крепкие	345—371	
	В 371	Сверхкрепкие	> 371	

Вода солоноватая, сульфатно-хлоридная магниевонариевая. Согласно О. А. Алекину, эта вода относится к хлоридному классу, группе натрия и ко второму типу.

По мнению некоторых авторов, предложенный способ наименования вод вносит якобы путаницу, поскольку он не соответствует порядку расположения ионов в формуле Курлова и в индексах Алекина. При таком способе наименования вод пришлось бы читать формулу и индексы не справа налево, а наоборот, что создает определенное неудобство.

Приведем следующие возражения. Размеры упомянутых химических «формул» и индексов таковы, что вряд ли мгновенный процесс ознакомления с ними можно назвать «чтением», к тому же читаются только главные ионы. Кроме того, при наименовании вод чаще всего берут за основу не формулы и индексы, а процент-эквивалентную форму в таблицах результатов анализа вод, где расположение ионов совсем другое. И последнее, при другом способе наименования вод, рекомендуемом в некоторых учебных руководствах, воду, по существу, хлоридную ($\text{Cl}^- - 70$, $\text{SO}_4^{2-} - 30\%$ -экв) мы должны называть не сульфатно-хлоридной, а хлоридно-сульфатной, что не соответствовало бы действительному положению вещей.

Не существует общепринятого принципа выделения главных ионов в формуле Курлова. Иногда берут за предел цифру 20. Некоторые считают теоретически более обоснованным брать цифру 33 ($100/3 \approx 33$), причем советуют выделить еще доминирующие ионы, количество которых должно составлять не менее 66%-экв. Вряд ли есть смысл в этом отношении строго придерживаться одного правила. Гидрогеохимические условия в природе весьма разнообразны, и применительно к ним вполне допустимы различные вариации выделения главных ионов. Однако во всех случаях следует давать обоснование и в формуле Курлова желательно отделять скобками второстепенные ионы от главных. В данной книге мы называем главными такие ионы, содержание которых равно или более 25%-экв.

На примере некоторых химических классификаций мы смогли убедиться, что принцип классифицирования вод только по преобладающим ионам является недостаточным. Необходимо учитывать соотношения между ионами, дающими представление о солевом составе воды. Строго говоря, в водных растворах солей нет, а присутствуют в основном ионы. Однако если обратимся к самим солям — минералам, формирующим главным образом ионный состав природных вод (галит, гипс, мирабилит, кальцит и др.), то и здесь мы обнаружим, по существу, те же самые ионы, располагающиеся в узлах кристаллических решеток названных минералов. В процессе растворения минералов первоначальное строго упорядоченное расположение ионов нарушается. Кроме того, происходит гидратация ионов и в самом растворе ионы расположены некоординированно, находясь в динамическом состоянии. При обратном переходе солей из раствора в твердую фазу ионы снова выстраиваются в определенном

порядке в соответствии с формой кристаллической решетки того или иного минерала.

Как установлено, ионная форма свойственна в полной мере лишь водам низкой минерализации. При увеличении концентрации растворенных солей между ионами усиливается взаимодействие, причем развивается процесс, обратный диссоциации, т. е. ассоциация. В растворе образуются ассоциированные нейтральные пары CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , CaCO_3^0 или несущие заряд $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^{\pm}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^{\pm}$. По расчетам С. А. Брусилковского, в насыщенном растворе гипса при $t = 5^\circ \text{C}$ недиссоциированных молекул CaSO_4 в 2,5 раза больше, чем ионов Ca^{2+} .

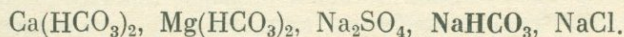
Ввиду сложности химического состава природных растворов мы во многих случаях не можем предугадать, какие соли и в каком порядке будут выпадать из данного раствора, так как на ход кристаллизации влияет температура и другие факторы. Поэтому наши пересчеты из ионной в солеую форму принято называть гипотетическими. При оценке питьевых, лечебных, технических и других качеств воды полезно принимать во внимание не только абсолютное содержание отдельных ионов, но и предполагаемые ассоциации анионов с катионами (соли). Изображение химического состава вод в виде солей следует рассматривать как очень удобную рабочую гипотезу, позволяющую лучше разобраться в химических свойствах и происхождении природных вод.

Пересчет из ионной формы в солеую производится в соответствии с растворимостью солей. В первую очередь комбинируются малорастворимые, а затем все более растворимые. Общая схема связывания следующая.

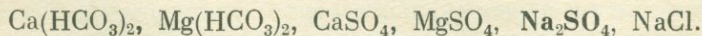
Ионы Ca^{2+} связываются последовательно с HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- в зависимости от его содержания. В такой же последовательности связываются ионы Mg^{2+} и Na^+ . Если $r\text{Ca}^{2+} > r\text{HCO}_3^-$, но $r\text{Ca}^{2+} < (r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$, то в солевой форме будут присутствовать $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 . Оставшийся избыток SO_4^{2-} связывается с Mg^{2+} (MgSO_4). В зависимости от того, что после этого остается не связанным, в солевой форме будут присутствовать MgCl_2 (избыток Mg) или Na_2SO_4 (избыток SO_4). Если же $r\text{Ca}^{2+} < r\text{HCO}_3^-$, то следующей после $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ солью будет $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а не CaSO_4 .

Используя изложенный метод, представим химические типы вод в солевой форме.

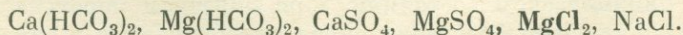
I тип ($\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$):



II тип ($\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$):



IIIa тип ($\text{Cl}^- > \text{Na}^+$, $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$):



IIIб тип ($\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$):

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl .

Отметим одно отступление от принципа растворимости солей. В типах IIIа и IIIб более растворимые MgCl_2 и CaCl_2 стоят впереди менее растворимого NaCl .

Сравнивая солевой состав химических типов, нетрудно заметить, что $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, NaCl встречаются во всех типах. Типичность водам придают так называемые «специфические соли» (выражение В. А. Сулина). В первом типе такой солью является NaHCO_3 , поэтому его называют содовым. В других типах этой соли нет. Для второго типа характерной солью является Na_2SO_4 , отсутствующая в следующих типах. Однако в первом типе Na_2SO_4 может находиться, но более типичной здесь является сода. В типе IIIа специфической солью является MgCl_2 . Набор солей в этом типе характерен для морской воды, хотя такие воды встречаются и на континенте. В типе IIIб MgCl_2 тоже имеется, но здесь присутствует более специфическая соль CaCl_2 , придающая водам типичность. Воды типа IIIб характерны для глубинных рассолов.

Всякие существенные изменения в соотношениях между ионами знаменуют появление нового качества и, следовательно, могут служить для выделения особого типа вод. Второй тип отличается наибольшей сульфатностью, в нем могут присутствовать одновременно все три сульфатные соли (CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4). При специальном изучении сульфатных вод автором [88] во втором типе были четко прослежены две генетические модификации, различающиеся по солевому составу. Одна из модификаций содержит CaSO_4 (подтип IIб) и обычно связана с непосредственным растворением гипсоносных толщ, другая же не содержит CaSO_4 и формирование ее обусловлено более сложными процессами взаимодействия вод с почвами и породами.

Солевой состав выделенных подтипов следующий.

Подтип IIа ($\text{Ca}^{2+} < \text{HCO}_3^-$):

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl .

Подтип IIб ($\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$):

$[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{CaSO}_4, \text{MgSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}]$.

В обоих подтипах фигурирует $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, в то время как в подтипе IIа имеется $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а в подтипе IIб этой соли нет. Однако эти две соли почти всегда сопутствуют друг другу, так как чистые известняки встречаются в виде исключения; в кальците часть атомов кальция изоморфно замещена атомами магния. Поэтому, строго говоря, в подтипе IIб какая-то часть ионов магния должна ассоциироваться с HCO_3^- , за счет чего соответственно увеличивается содержание CaSO_4 и уменьшается MgSO_4 . Воды подтипа IIа обычно менее минерализованы, чем подтипа IIб.

Следует иметь в виду, что при непосредственном переходе от формулы Курлова к солевой форме мы получаем приближенные значения об относительном содержании солей в воде. Чтобы получить точный солевой состав, необходимо брать за основу миллиграмм-эквивалентную форму результата анализа данной воды. При этом можно вычислить содержание солей в миллиграммах на литр и миллиграмм-эквивалентах на литр, а потом уже определить процентно-эквивалентный состав солей.

Получаемые путем комбинирования соли (NaCl , Na_2SO_4 , CaSO_4 и др.) принято называть «гипотетическими», что, конечно, неверно. Ведь гипотетическим является пересчет, а не сами соли, объективно существующие в природе.

В рукописных отчетах и опубликованных работах встречаются результаты анализа вод, вызывающие сомнения. Пересчитывая их в солевую форму, иногда можно обнаружить содержание CaSO_4 10—12 г/л или CaCO_3 100 мг/л. Максимальная растворимость этих солей значительно ниже, и поэтому такого рода водные растворы являются нереальными.

Все имеющиеся приемы наглядного изображения результатов химического анализа вод не могут быть применены к классификации О. А. Алекина, в которой учитываются не только главнейшие ионы, но и соотношение между ионами. Нами был предложен графический метод, представляющий комбинацию двух треугольников с двумя квадратами [85]. При помощи этого графика, сочетающего оба указанных принципа, можно изображать классы, группы и типы, за исключением четвертого типа, не укладывающегося в рамки классификации О. А. Алекина.

Каждый результат химического анализа изображается тремя точками, причем точка на квадрате является сопряженной с точками на треугольниках (рис. 1). На треугольниках показаны классы и группы, на квадратах — типы. Принцип нанесения точек на треугольники обычный. Для нахождения точки, определяющей тип, следует точки катионного и анионного состава той или иной воды проектировать на соответствующий квадрат, тогда точка пересечения проекции укажет принадлежность воды к определенному типу. По положению точки можно также судить о «чистоте» типа.

При проектировании точек соблюдается следующее правило. На нижний квадрат проектируются только точки химического состава с соотношением $\text{Cl}^- < \text{Na}^+$ (первый и второй типы), причем на верхний треугольник квадрата здесь попадают воды первого типа, на нижний — второго. Точки же с составом вод с соотношением $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ (третий тип) проектируются на верхний квадрат. Последний диагонально также делится на два треугольника. В левый треугольник падают воды типа IIIa (хлормagneиевого), характеризующиеся неравенством $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, а в правый — воды типа IIIб (хлоркальциевого), для которых $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$. Для подземных вод такое разделение весьма существенно, поскольку воды типа IIIб формируются в особых гидрогеологических условиях.

Далее положение точки на квадрате показывает, в каких ассоциациях (солях) находятся ионы в природном растворе. Обратимся к нижнему квадрату. В верхнюю левую четверть попадают воды с преобладанием HCO_3^- и Na^+ , и в самом верхнем углу сгруппируются чистые гидрокарбонатные натриевые воды. Правую верхнюю четверть займут главным образом гидрокарбонатные кальциевые воды, поскольку гидрокарбонатные магниевые встречаются редко.

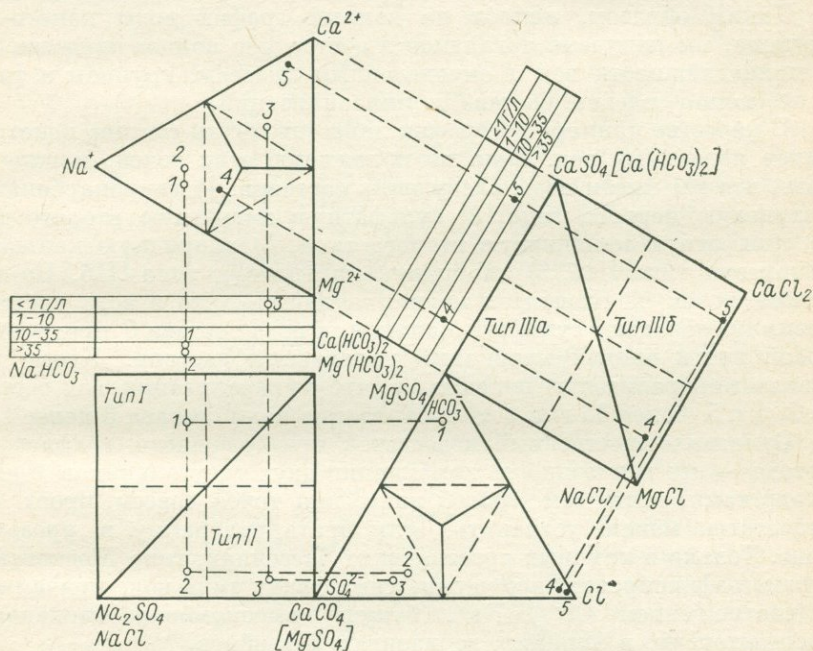


Рис. 1. График-комбинация двух треугольников с двумя квадратами.

В нижней левой четверти квадрата находятся сульфатные, хлоридные и сульфатно-хлоридные натриевые воды, причем хлоридные реже, так как они принадлежат чаще к третьему типу. В правой нижней четверти размещаются в основном воды сульфатные кальциевые, так как воды сульфатные магниевые встречаются в природе довольно редко. Что же касается вод хлоридных кальциевых и хлоридных магниевых, то они составляют принадлежность третьего типа. Центральная часть квадрата является местом средоточия вод сложного состава (четверных, пятерных, шестерных), возникающих из смешения простых (двойных) вод.

Рассмотрим теперь верхний квадрат, на котором фигурируют иные ассоциации ионов. Воды третьего типа преимущественно хлоридные, и поэтому правая нижняя четверть оказывается покрытой густой сетью точек. Сюда попадают хлоридные натриевые, реже хлоридные натриево-магниевые и еще реже хлоридные магниевые

воды. В остальных частях квадрата размещаются редко встречающиеся воды оригинального состава. В правый верхний угол попадают хлоридные кальциевые воды, в другие углы соответственно — сульфатные кальциевые и сульфатные магниевые воды третьего типа. Для отражения минерализации вод на графике имеется специальная шкала, которая не является стандартной, а видоизменяется в зависимости от желания выделить воды тех или иных градаций минерализации.

Таким образом, нанося на данный график воды какого-либо региона, мы получаем наглядное и достаточно полное представление о принадлежности вод к определенным классам, группам и типам, о их ионно-солевом составе и минерализации.

В качестве примера на график нанесены точки состава некоторых типов подземных вод. Судя по положению этих точек, можно сказать, что мы имеем воды следующих составов: 1) гидрокарбонатную натриевую первого типа, 2) сульфатную натриевую второго типа, 3) сульфатную кальциевую второго типа, 4) хлоридную кальциево-натриевую типа IIIб, 5) хлоридную кальциевую типа IIIб. По положению точек на квадратах можно заключить, что в воде состава 3 резко преобладают сульфаты кальция, а вода состава 5 представляет собой почти чистый хлоридный кальциевый раствор. Кроме того, шкала минерализации показывает, что минерализация вод составов 1, 2, 4 и 5 более 35 г/л, а минерализация воды состава 3 менее 1 г/л.

Отметим существенный недостаток предложенного графического метода — это громоздкость комбинации двух треугольников с двумя квадратами, хотя сам способ нанесения точек совсем прост. Этот недостаток можно устранить, если брать диаграмму в урезанном виде. Только в крупных артезианских бассейнах, типа Московского, можно зафиксировать все четыре химических типа вод, причем воды с соотношением $Cl^- > Na^+$, будучи высокоминерализованными, сосредоточены в нижних горизонтах бассейнов.

При изучении подземных вод принято выделять комплексы водоносных горизонтов или зоны с пресной, солоноватой и соленой водой. Динамика и химический состав вод выделенных комплексов рассматриваются отдельно. При таком подходе к изучению вод отпадает надобность в вычерчивании всей диаграммы, достаточно ограничиться комбинацией двух треугольников с одним квадратом.

МАКРОКОМПОНЕНТЫ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Соприкасаясь в своем круговороте с разнообразными по составу породами, подземные воды заимствуют из них многочисленные химические элементы. Периодическая система Менделеева насчитывает 104 элемента, из них в земной коре присутствует 92. Преобладают же в земной коре всего восемь элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. Они являются главными строителями литосферы (99,3%). Для сравнения укажем, что обозреваемая нашими астрономическими приборами Вселенная состоит примерно из 76% водорода и 23% гелия. Лишь чуть побольше 1% приходится на все остальные элементы.

Благодаря разработке высокочувствительных методов определения элементов в настоящее время в подземных водах обнаружено более 60 элементов. Однако ограниченная растворимость веществ, составляющих земную кору, значительно сокращает количество основных компонентов химического состава природных вод, и к числу главных ионов, содержащихся в них, обычно относят Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , которые образуют основную часть минерального состава Земли. Эти ионы составляют обычно свыше 90—95% всех растворенных солей (по О. А. Алекину).

Главные ионы определяют химический тип воды. Их иначе называют макрокомпонентами. Микрокомпоненты содержатся в водах в гораздо меньших количествах и не определяют химического типа вод. Ряд компонентов, растворенных в природных водах, занимает промежуточное положение между макро- и микрокомпонентами. К числу их относятся H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , H_3SiO_4 , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Перечисленные компоненты в некоторых типах вод могут приобретать преобладающее значение и поэтому будут рассмотрены в данной главе. Кроме

того, здесь также дана характеристика сульфидных соединений и органического вещества, которое в некоторых типах вод играет роль макрокомпонента.

Содержание главных ионов зависит от минерализации воды. В водах весьма пресных оно выражается первыми единицами миллиграммов на литр, в рассолах же достигает нескольких сотен граммов на килограмм.

Отнесение ионов K^+ к числу главных является спорным. В подземных водах эти ионы, как правило, занимают второстепенное положение. Только в атмосферных осадках они могут играть главную роль.

Хлоридные ионы обладают высокой миграционной способностью, т. е. способностью к перемещению, определяемой физико-химическими константами данного иона и условиями среды, в которой происходит миграция. Они не образуют труднорастворимых минералов, не адсорбируются коллоидными системами (за исключением красноземных почв влажных тропиков), не накапливаются биогенным путем. Растворимость хлоридных солей натрия, магния и кальция очень высокая. Вследствие указанных причин хлоридные ионы беспрепятственно мигрируют с водами. Характеризуемые ионы присутствуют во всех природных водах от следов до первых сотен граммов на литр рассола. В слабо- и умеренноминерализованных водах ионы хлора обычно находятся на третьем месте. С увеличением минерализации абсолютное и относительное содержание их растет. В водах повышенной минерализации ионы хлора, так же как и сульфатные, по количественному содержанию занимают первое или второе место. Доминирующее значение они приобретают, как правило, в высокоминерализованных водах и рассолах. Морская вода, рассолы глубоководных горизонтов и рапа большинства озер относятся к хлоридному классу.

В земной коре количество хлора составляет 0,017% (по А. П. Виноградову). Главным источником ионов хлора в природных водах является галит, как рассеянный в породах, так и содержащийся в них в виде пластов и штоков. Хлор также поступает в воду при выветривании магматических пород. В последних он может находиться в составе минералов хлорапатита $Ca_5(PO_4)_3Cl$, содалита $3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$, в составе жидких включений хлоридов и в рассеянном состоянии, входя в кристаллическую решетку силикатов как анион. Важным источником ионов хлора в поверхностных и подземных водах являются атмосферные осадки, содержащие то или иное его количество. В засушливых районах ионы хлора образуются при растворении солончаков. Какая-то часть хлора попадает в воду с вулканическими выбросами. Наконец, одним из источников характеризованного иона для неглубоко залегающих грунтовых вод являются хозяйственные и промышленные отходы. В. А. Ковдой вычерчены графики, наглядно показывающие прямую пропорциональность между концентрацией ионов хлора и минерализацией воды в грунтовых водах засушливых областей (рис. 2).

Сульфатные ионы также обладают хорошей подвижностью, уступая в этом отношении хлоридным. Коллоиды почв почти не задерживают SO_4^{2-} , и только во влажных тропиках возможно адсорбирование этого иона положительно заряженными гидроокислами железа и алюминия. Содержание SO_4^{2-} в природных водах лимитируется присутствием в воде ионов Ca^{2+} , которые образуют с SO_4^{2-} сравнительно мало растворимый CaSO_4 . При невысоком же содержании Ca^{2+} в минерализованных водах наблюдаются концентрации SO_4^{2-} , выражаемые десятками граммов на килограмм воды. В отсутствие кислорода (в анаэробной среде) сульфатные ионы становятся

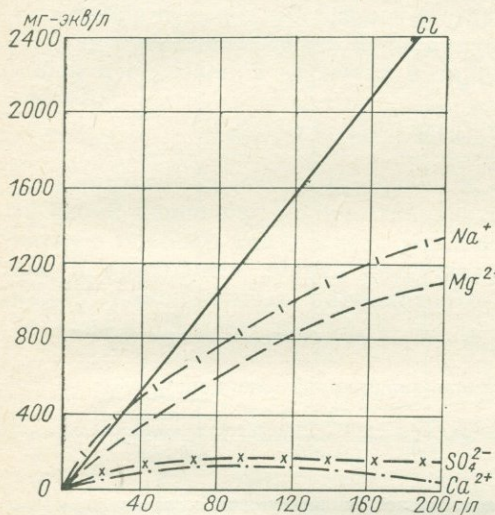


Рис. 2. Зависимость между минерализацией и составом грунтовых вод Каспийской низменности, по В. А. Ковде.

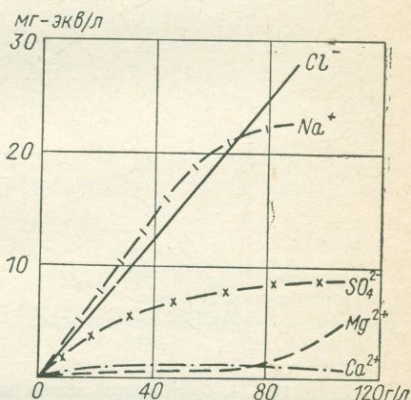
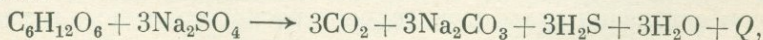


Рис. 3. Зависимость между минерализацией и составом грунтовых вод долины р. Вахша, по В. А. Ковде.

неустойчивыми и восстанавливаются до сероводорода. Основная роль в этом процессе принадлежит сульфатредуцирующим бактериям, развивающим свою деятельность при наличии органического вещества.

Схематически восстановление сульфатов изображают следующим образом:



где Q — количество тепла, кал.

В результате десульфатизации воды обогащаются H_2S и CO_2 ; в них понижается содержание SO_4^{2-} и появляется сода, при этом второй тип превращается в первый. Если десульфатизации подвергаются сульфатные кальциевые воды, то сода, по-видимому, не образуется.

Так как сера входит в состав белков и многих других органических соединений, она захватывается живым веществом. Растения

усваивают серу в форме SO_4^{2-} . С этим связано биогенное накопление серы в гумусовом горизонте почв. Таким образом, ряд протекающих процессов задерживает накопление ионов SO_4^{2-} в природных водах по мере роста их минерализации. На рис. 2—4 явственно вырисовывается отставание увеличения ионов SO_4^{2-} от роста содержания ионов Cl^- и минерализации воды.

Сульфатный ион является одним из важных в природных водах. Поверхностные и подземные воды неглубоких горизонтов почти всегда содержат сульфаты. На больших глубинах, в закрытых геологических структурах, нередко залегают бессульфатные воды.

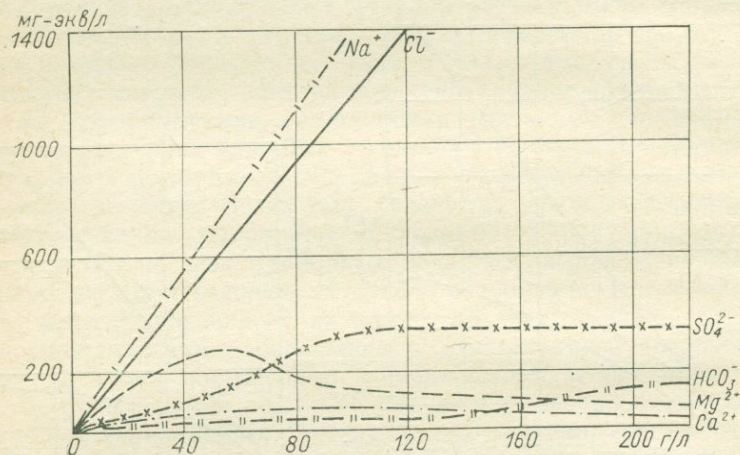
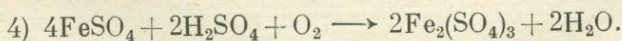
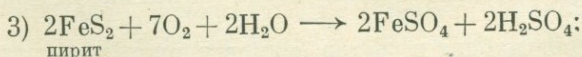
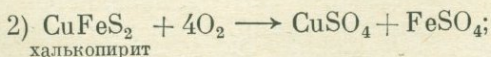
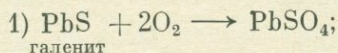


Рис. 4. Зависимость между минерализацией и химическим составом грунтовых вод Кулундинской степи, по В. А. Ковде.

Сульфатные ионы доминируют в умеренно минерализованных водах рек и озер. В слабоминерализованных водах сульфатные ионы обычно уступают свое первенство гидрокарбонатным. Умеренно-минерализованные воды артезианских бассейнов чаще всего имеют смешанный анионный состав.

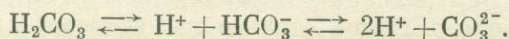
Основным источником появления в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входят гипс и ангидрит. Немаловажное значение в обогащении вод ионами SO_4^{2-} играют процессы окисления сульфидов, широко распространенные в земной коре. Этот процесс протекает по следующим уравнениям:



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

Значительное количество сульфидов и особенно H_2S выделяется при вулканических извержениях и окисляется до SO_4^{2-} . Низкие концентрации ионов SO_4^{2-} могут быть обусловлены привнесом сульфатов дождевыми водами. В пустынных условиях поверхности и грунтовые воды обогащаются сульфатами при выщелачивании солончаков, содержащих кроме галита гипс и мирабилит ($Na_2SO_4 \times 10H_2O$). Какое-то количество сульфатов попадает в воды из промышленных и бытовых отходов.

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются важнейшей составной частью химического состава природных вод. Оба эти иона, будучи производными угольной кислоты, находятся в растворе между собой и с угольной кислотой в определенных количественных отношениях:



Изменение содержания одного из членов этого равновесия влечет за собой изменение количества другого. Эти ионы образуют карбонатную систему химического равновесия, имеющую большое значение в природных водах. Теоретически рассчитанные соотношения между компонентами карбонатного равновесия в зависимости от величины рН даны в табл. 4.

Таблица 4
Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от рН воды, мол. %

Формы	рН							
	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2CO_3	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
HCO_3^-	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
CO_3^{2-}	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

В действительности не HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3 зависят от рН, а, наоборот, именно соотношение форм карбонатного равновесия определяет в большинстве случаев в природных водах значение рН, в данном случае показатель рН использован лишь как характеристика состояния равновесия. Из табл. 4 видно, что в кислых водах преобладают уголекислота или двуокись углерода, поскольку $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$.

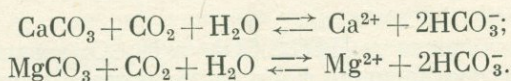
В таблицах результатов химического анализа вод приводится содержание CO_2 . При $pH < 5$ концентрация гидрокарбонатных ионов практически равна нулю; такие воды по классификации О. А. Алекина относятся к четвертому типу. В нейтральных и щелочных водах преобладают гидрокарбонатные ионы. Карбонатные ионы появляются в водах при $pH > 8$, и в сильно щелочных водах они становятся доминирующими.

Таким образом, по присутствию той или иной формы угольной кислоты можно судить о величине рН данной воды. Однако в производственных лабораториях содержание CO_3^{2-} в большинстве случаев определяется неверно, в чем можно убедиться после пересчета результата анализа в солевую форму. Получается концентрация CaCO_3 , обычно превышающая величину растворимости этой соли в воде.

Гидрокарбонатные ионы встречаются во всех природных водах, кроме кислых. Они, как правило, доминируют в водах низкой и довольно часто в водах умеренной минерализации. Пресные воды преимущественно относятся к гидрокарбонатному классу. Накопление в водах ионов HCO_3^- лимитируется присутствием кальция, образующего с HCO_3^- слабо растворимую соль. В природных водах при преобладании Ca^{2+} не наблюдается большого содержания ионов HCO_3^- . Обычно в реках и озерах оно не превышает 250 мг/л. В подземных водах при наличии больших количеств двуокиси углерода CO_2 концентрация HCO_3^- значительно повышается (Нарзан — 1,24 г/л).

Ионы CO_3^{2-} находятся в природных водах сравнительно редко. Из-за очень низкой растворимости карбонатов кальция и магния содержание CO_3^{2-} редко превышает в водах несколько миллиграммов на литр. Однако в природе известны воды (не часто встречающиеся), в которых содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- выражается граммами и даже десятками граммов на килограмм. Это так называемые содовые; щелочные воды; в них карбонатные и гидрокарбонатные ионы ассоциируются с ионами натрия, причем кальция и магния в подобных водах мало. Условия для миграции HCO_3^- в глубинной обстановке резко ухудшаются ввиду уменьшения растворимости гидрокарбонатов кальция и магния при увеличении температуры. При 100° С растворимость этих солей падает до нуля.

Считается общепризнанным, что источником HCO_3^- и CO_3^{2-} служат различные карбонатные породы (известняки, доломиты, мергели и др.) и карбонатный цемент многих осадочных пород. Растворение карбонатов кальция и магния происходит по следующим уравнениям:



Как видно из реакций, гидрокарбонатные ионы здесь имеют комплексное происхождение. Часть их получается в результате перехода карбонатов в раствор, а часть из CO_2 . Течение реакции слева направо может идти только в присутствии CO_2 , и чем больше его содержится в воде, тем интенсивнее растворяются карбонаты.

Мнения о происхождении CO_2 расходятся. Некоторые считают, что CO_2 поступает из воздуха. Однако в воздухе содержится всего 0,03% CO_2 по объему. Этому парциальному давлению соответствует содержание свободного CO_2 , растворенного в дистиллированной воде, около 0,5 мг/л и растворенного CaCO_3 около 60 мг/л, что соответствует карбонатной жесткости около 1 мг-экв. В действительности карбонатная жесткость природных вод может быть в несколько раз

больше, что соответствует и большому содержанию растворенной в воде извести.

Другие авторы (С. А. Дуров), отмечая малое содержание CO_2 в атмосфере, выдвигают в качестве его главного поставщика процессы окисления многочисленных колчеданов. Подобные процессы имеют местное значение и, конечно, не могут явиться региональным фактором обогащения природных вод CO_2 .

Повсеместным источником появления в подземных водах CO_2 , несомненно, является наземный и подземный воздух. Содержание CO_2 в подземной атмосфере в результате микробиологических процессов во много раз увеличивается. По данным почвоведов почвенный воздух или воздух вообще кластической массы продуктов выветривания содержит CO_2 до 1% и более. Содержание CO_2 в грунтовом воздухе на глубине 6 м от поверхности достигает 7%. Растворение таких количеств CO_2 и обуславливает более высокие концентрации HCO_3^- в подземных водах.

Гидрокарбонатные ионы могут образовываться в водах совершенно независимо от наличия в водоносных породах карбонатного вещества. Воды, формирующиеся в современной коре выветривания изверженных пород, относятся преимущественно к гидрокарбонатному классу. Являясь постоянным компонентом этих вод, ионы HCO_3^- имеют биохимическое происхождение, так как выветривание изверженных пород идет при обязательном участии микроорганизмов. Наконец, укажем еще на один источник происхождения угольной кислоты и ее производных, имеющий локальное значение, — это магматические процессы.

Ионы натрия по распространенности среди катионов стоят на первом месте. Все соли натрия обладают высокой растворимостью. Поэтому миграционные возможности натрия весьма широки. В этом отношении он уступает только иону хлора, так как может вступать в обменные реакции с поглощенным комплексом пород и, следовательно, выводиться из раствора. Последним объясняется наблюдаемое иногда отставание Na^+ от Cl^- в процессе роста минерализации воды (рис. 2 и 3).

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, в большинстве случаев он становится преобладающим катионом. В морской воде ионы Na^+ составляют около 84% массы всех катионов. Количество их в рассолах выражается несколькими десятками граммов на килограмм.

Большая часть ионов Na^+ уравнивается ионами Cl^- , образуя с ними весьма подвижное и устойчивое соединение, которое с достаточной скоростью мигрирует в растворе. Меньшая, но все же значительная часть Na^+ мигрирует в форме сернокислых солей и еще меньшая — в форме неустойчивых уголекислых солей.

В земной коре содержание Na^+ составляет 2,5%. Большая часть его атомов входит в состав различных силикатов. Одним из источников появления Na^+ в водах являются продукты выветривания изверженных пород — алюмосиликатов (альбит, плагиоклаз, нефелин и др.). Другим важным источником Na^+ в водах служат залежи его солей (главным образом каменной соли) и рассеянные в породах и почвах его соединения (галит, мирабилит и др.). И наконец, как одновалентный ион натрия вытесняется из поглощенного комплекса пород и почв двухвалентными ионами кальция и магния, что способствует накоплению его в подземных водах.

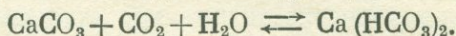
Ионы калия. Калий по химическим свойствам и величине содержания в земной коре — аналог натрия. Большая часть атомов этого элемента в литосфере связана с силикатами (ортоклаз, микроклин, мусковит, в меньшей степени лейцит и др.). Калий, так же как и натрий, образует легкорастворимые соединения с главными анионами (KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3). Однако ионы калия содержатся в подземных водах в очень незначительных концентрациях. Количество калия обычно составляет около 4—10% содержания натрия, наибольшее содержание приходится на маломинерализованные воды. Это соотношение под влиянием локальных условий часто нарушается. Причина указанного явления заключается не в химических свойствах, а в слабой миграционной способности калия, обусловленной главным образом его биологической активностью. Калий извлекается из растворов животными и растительными организмами. Кроме того, он входит в кристаллическую решетку вторичных минералов. Относительная концентрация ионов калия в атмосферных осадках значительно выше, чем в других видах природных вод. Это объясняется иными условиями формирования химического состава вод в атмосфере.

Ионы кальция. Кальций среди щелочноземельных металлов обладает наивысшим кларком (3,6); его содержание в известняках, мергелях и некоторых других породах может превышать 10% (максимум до 40%). Среднее содержание кальция в живом веществе составляет 0,5%. Этот элемент активно участвует в биологических процессах. После смерти организмов кальций быстро переходит в минеральную форму и поступает в почву. Поэтому почвенные растворы, как правило, являются кальциевыми. Кальций преобладает в поглощенном комплексе почв и пород.

Ионы Ca^{2+} часто доминируют в катионном составе слабоминерализованных вод. Гидрокарбонатные кальциевые воды пользуются региональным распространением в хорошо дренированных местностях. С ростом минерализации относительное содержание Ca^{2+} быстро уменьшается. Это объясняется сравнительно ограниченной растворимостью сернокислых и низкой растворимостью углекислых солей кальция, вследствие чего при испарительном концентрировании природных вод, имеющем место в аридных условиях, непрерывно выводятся из раствора громадные количества Ca^{2+} в виде CaSO_4 и CaCO_3 . По этой причине количество Ca^{2+} в природных водах

редко превышает 1 г/л, обычно его содержание значительно ниже. Только в глубинных хлоридных кальциевых рассолах содержание Ca^{2+} выражается десятками граммов на килограмм.

Одним из важных источников Ca^{2+} в природных водах являются известняки, доломиты и известковистый цемент горных пород, которые растворяются в воде по следующей схеме:



Значительные количества кальция переходят в воду за счет растворения гипса, широко распространенного в земной коре. Ионы Ca^{2+} освобождаются и поступают в воду в процессе выветривания кальцийсодержащих силикатов. Это весьма распространенный источник обогащения природных вод кальцием. Ионы Ca^{2+} поступают в воду при фильтрации ее через почву. Наконец, источниками кальция могут быть реакции катионного обмена и атмосферные осадки.

Ионы магния. Магний по своим химическим свойствам близок к кальцию, кларки их одного порядка (2,10 и 3,6), но миграция этих элементов протекает по-разному. Биологическая активность у магния выражена слабее, чем у кальция. В поглощенном комплексе пород магний связывается слабее, чем кальций; этот элемент входит в состав многочисленных вторичных силикатов.

Хотя ионы Mg^{2+} присутствуют почти во всех природных водах, но тем не менее очень редко встречаются воды, в которых магний доминирует. Обычно же в маломинерализованных водах преобладает кальций, в сильноминерализованных — натрий. Однако лучшая растворимость сульфата и гидрокарбоната магния по сравнению с CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ способствует концентрированию Mg^{2+} в природных водах.

В минерализованных водах содержание магния доходит до нескольких граммов, а в рассолах — до десятков граммов на килограмм. По О. А. Алекину, в природных водах гидрокарбонатного класса с общей минерализацией до 0,5 г/л соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ колеблется в большинстве случаев от 4 до 2. С повышением минерализации до 1 г/л величина $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ изменяется в интервале от 2 до 1, а при дальнейшем увеличении минерализации магний большей частью преобладает над кальцием. В водах же изверженных пород мы наблюдаем более широкое разнообразие в соотношениях кальция и магния.

Ионы Mg^{2+} поступают преимущественно при растворении доломитов, мергелей или продуктов выветривания основных (габбро), ультраосновных (дунит, перидотит) и других пород. В водах, формирующихся в перечисленных породах, даже на низких стадиях минерализации ионы Mg^{2+} занимают первое место в катионном составе или разделяют первенство с ионами Ca^{2+} .

Ионы водорода. Водород — самый распространенный химический элемент во Вселенной. Тем не менее содержание ионов водорода в природных водах очень низкое. Только в сильно кислых водах концентрация его может достигать больших значений. Величина

концентрации водородных ионов является важнейшей характеристикой природных вод, так как ионы H^+ играют исключительную роль в гидрогеохимических процессах. Многие сложные преобразования химического состава подземных вод проходят при активном участии ионов H^+ .

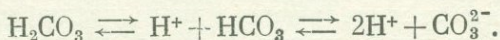
Известные свойства кислот независимо от их анионов будут характеризоваться наличием положительно заряженного иона водорода. Основания же независимо от катионов при электролитической диссоциации воды образуют гидроксильные ионы OH^- , имеющие отрицательные заряды.

Концентрацию водородных ионов выражают в виде логарифмов, взятых с обратным знаком, и обозначают символом рН. Следовательно, $pH = -\lg(H^+)$. И кислоту, и щелочную реакцию выражают концентрацией водородных ионов, так как их легче определить, чем концентрацию ионов гидроксильных. При $pH = 7$ реакция воды нейтральная, при pH менее 7 кислая, при pH более 7 щелочная.

Следует отметить, что ион H^+ как таковой не существует в водных растворах. Присоединяя одну молекулу воды, он гидратируется, образуя ион гидроксония H_3O^+ . Поэтому обычная запись диссоциации кислот, например $HCl = H^+ + Cl^-$, должна рассматриваться как удобная схематизация процесса. Размеры гидроксония (1,35 Å) по сравнению с другими гидратированными ионами (например, $Ca = 10$ Å) очень малы. В этом заключается причина высокой активности водорода. Ионы водорода способны внедряться в кристаллическую решетку минералов, вытесняя из нее другие катионы. Кроме того, водород адсорбируется коллоидами сильнее всех одновалентных и даже двухвалентных ионов.

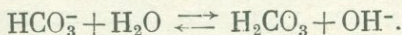
Величина рН в подземных водах зависит от содержания в них различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д.

Для большинства природных вод величина рН определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов. Угольная кислота в воде диссоциирует с образованием ионов H^+ :



Угольная кислота является слабой кислотой и в нормальных условиях диссоциирует незначительно. Так, для первой ступени диссоциации ее константа K_1 составляет всего $3,04 \cdot 10^{-7}$, а для второй ступени еще меньше — $K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11}$.

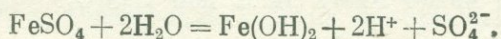
В природной воде ионы HCO_3^- образуются в больших количествах в результате диссоциации гидрокарбонатов $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, которые, увеличивая концентрацию HCO_3^- , ведут к уменьшению H^+ (увеличению рН) в сторону щелочной реакции, т. е. к появлению ионов OH^- , согласно уравнению гидролиза



Поэтому для поверхностных вод, в которых содержание двуокиси углерода небольшое, характерна слабощелочная реакция. Однако в случае наличия больших количеств двуокиси углерода и сравнительно небольших количеств HCO_3 рН может быть ниже 7,0.

Гумусовые кислоты, присутствующие в кислых почвах, в переносе лесной подстилки и особенно в болотных водах, являются источником обогащения вод ионами H^+ . Поэтому грунтовые воды лесной зоны имеют слабокислую реакцию.

Кислые воды образуются в результате гидролиза солей тяжелых металлов. При окислении сульфидов получаются сульфаты железа, меди, свинца и других металлов, которые гидролитически расщепляются. Например, гидролиз сульфата железа совершается по схеме



Подобный процесс развивается в зоне окисления сульфидов металлов и особенно характерен для шахтных и рудничных вод. Экспериментальными исследованиями доказано, что процессы окисления при участии тионовых бактерий идут в 10—20 раз быстрее, чем в стерильной среде. Поэтому образование сильноокислых шахтных вод обязано деятельности кислотопродуцирующих бактерий.

Значения рН для подземных вод колеблются от 0,45—1,0 до 8—11,5. Большинство природных вод имеет рН в пределах от 6 до 8,5.

Наиболее низкие рН (0,45—3,0) связаны обычно с присутствием свободной серной (реже соляной) кислоты. Значения рН от 3,0 до 6,5 могут быть обусловлены кроме присутствия серной кислоты влиянием органических кислот и углекислого газа. Для нейтральных и слабощелочных вод (рН = 6,5 ÷ 8,5) характерно наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. 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.

По величине рН природные воды делят на то или иное количество групп в зависимости от назначения. По мнению автора, подземные воды по величине рН рационально делить на семь групп.

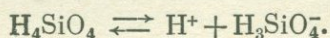
1. Сильнокислые с рН менее 3.
2. Кислые с рН от 3 до 5.
3. Слабокислые с рН от 5 до 6,5.
4. Нейтральные с рН от 6,5 до 7,5.
5. Слабощелочные с рН от 7,5 до 8,5.
6. Щелочные с рН от 8,5 до 9,5.
7. Сильнощелочные с рН более 9,5.

Как будет видно из последующего изложения, величина рН служит критерием для определения возможности существования в водных растворах многих компонентов (H_2S , SiO_2 , тяжелых металлов и пр.).

Кремниевая кислота. Кремний — второй по распространенности (после кислорода) элемент в земной коре. Он является постоянным

компонентом состава природных вод. Однако из-за очень низкой растворимости силикатных минералов, а также благодаря тому, что кремнекислые соли являются питательным веществом для многих организмов, находящихся в воде, содержание кремния в водах очень невелико.

Существующие представления о формах соединений, в которых находится кремний в растворе, до сих пор неполные и недостаточно точные. Кремний присутствует в водах в истинно растворенном состоянии в виде кремневой и поликремневых кислот, а также содержится в виде коллоидов типа $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Предполагают, что кремневая кислота имеет строение ортокремневой H_4SiO_4 . При диссоциации она образует ряд производных, из которых значение для природных вод может иметь лишь ион H_3SiO_4^- :



Содержание форм H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- находится в зависимости от величины рН раствора (табл. 5).

Таблица 5

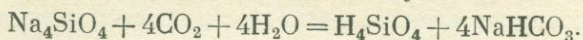
Соотношение форм производных кремневой кислоты в воде в зависимости от рН, мол. %

Формы	рН			
	7	8	9	10
$[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	99,9	98,6	87,7	41,5
$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	0,1	1,4	12,3	58,5

Табл. 5 показывает, что при значениях рН, соответствующих нейтральной и слабощелочной реакции, практически вся H_4SiO_4 , растворенная в воде, присутствует в неионизированном виде и только при значениях рН, отвечающих сильнощелочной реакции, начинает преобладать ионная форма. Следует иметь в виду, что указанные значения форм кремнекислоты, полученные расчетным путем, не вполне подтверждаются экспериментальными данными. Некоторые исследователи (Е. С. Кабанова и другие) считают, что кремнекислота находится в природных водах главным образом в истинно растворенной форме.

Повсеместное распространение в природе кремния обеспечивает и непрерывное поступление небольших количеств этого элемента в природные воды. Содержание кремнекислоты в подземных водах составляет обычно десятые доли миллиграмма на литр, реже несколько миллиграммов на литр. Относительно обогащены кремнекислотой сверххлорные воды северных рйонов, где SiO_2 нередко становится преобладающим компонентом в водах. К. В. Филатов [109] выделяет класс силикатных грунтовых вод, которые являются устойчивыми в гипергенной зоне при самых слабых концентрациях

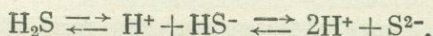
(до 100 мг/л). При повышении минерализации кремневая кислота вытесняется из раствора более сильной угольной:



Реакция грунтовой воды при этом постепенно переходит от слабокислой к нейтральной и щелочной.

Лучше кремнекислота растворяется в щелочных термальных водах, в которых содержание ее достигает 100 миллиграммов в литре и более. Очень большие количества SiO_2 обнаружены в гейзерах. Так, по данным Ф. Кларка, в гейзерах Йеллоустонского парка (США) содержание SiO_2 достигает 570 мг/л. При выходе воды гейзера на поверхность земли вследствие понижения температуры происходит выпадение SiO_2 и образование мощных кремнистых туфов вблизи гейзера.

Сульфидные соединения. К сульфидным относятся соединения сероводорода, присутствующие в водах в виде молекулярно растворенного газа H_2S , а также в виде ионов сероводородной кислоты и ее солей (сульфидов). В природных водах H_2S может присутствовать в виде растворенного газа и в виде солей диссоциированной сероводородной кислоты. Диссоциация H_2S происходит по двум ступеням:



Вопрос о системе равновесия H_2S с его солями в воде изучен недостаточно, поэтому обычно находят его суммарное содержание, пересчитывая либо на ион HS^- , либо на H_2S . Соотношение форм H_2S в воде определяется величиной рН (табл. 6). При рН меньше 10 второй ступенью диссоциации можно пренебречь, ввиду ее незначительности. Как видно из табл. 6, в кислой среде присутствует преимущественно H_2S , в щелочной — HS^- .

Таблица 6

Соотношение форм производных H_2S в воде в зависимости от рН, мол. %

Формы	рН						
	4	5	6	7	8	9	10
H_2S	99,8	98,8	78,3	43,9	7,3	0,8	0,09
HS^-	6,2	1,2	21,7	56,1	92,7	99,2	99,01

В природных водах сульфиды по сравнению с другими ингредиентами находятся в малых количествах, однако содержание их в несколько миллиграммов на литр придает воде специфические свойства (запах, вкус). В подземных водах H_2S — нередкое явление. В повышенных количествах (иногда до нескольких сотен миллиграммов на литр) он содержится в водах нефтяных месторождений и в минеральных источниках вулканических областей.

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 появление его часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. Кроме того, сероводород может быть выделен из сульфатов восстановлением в анаэробных условиях. Большие количества H_2S выделяются с вулканическими газами.

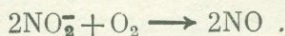
Соединения азота. Из соединений азота в подземных водах встречаются ионы аммония NH_4^+ , нитритный NO_2^- и нитратный NO_3^- . Эти ионы генетически взаимосвязаны и могут переходить друг в друга. Содержание NH_4^+ в водах обычно выражается в сотых, реже в десятых долях миллиграмма на литр. Повышенные количества NH_4^+ , доходящие до нескольких миллиграммов на литр, в неглубоких подземных водах свидетельствуют о наличии органического загрязнения воды, так как аммоний образуется главным образом при процессах бактериального разложения органических веществ растительного и животного происхождения, содержащих в своем составе белок.

В очень больших количествах (до 100 мг/л и более) NH_4^+ встречается в некоторых водах нефтяных месторождений. Например, в водах нефтяных месторождений Верхнечусовских Городков, Ишимбая, Краснокамска часто наблюдаются содержания NH_4^+ более 100 мг/л. Столь значительные количества NH_4^+ образовались в результате анаэробного разложения некогда погребенного органического вещества. Вследствие закрытости нефтеносных структур ионы NH_4^+ в застойных условиях не подвергались нитрификации и сохранились до настоящего времени.

В обычных условиях ион NH_4^+ довольно неустойчив. В верхних зонах земной коры в присутствии свободного кислорода под влиянием бактерий, называемых нитрификаторами, аммоний переходит в нитриты по следующей реакции:



На этом процесс нитрификации не заканчивается. Нитритные ионы весьма неустойчивы. В присутствии кислорода они окисляются до нитратов по реакции

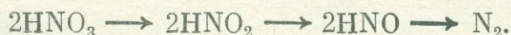


Содержание NO_2^- в подземных водах не поднимается выше сотых или десятых долей миллиграмма на литр. Подобно аммонию нитритные ионы указывают на загрязнение подземных вод, причем в отличие от NO_3^- ионы NO_2^- и NH_4^+ свидетельствуют о свежем загрязнении. Ион NO_3^- , являющийся конечным продуктом окисления азотистых соединений, указывает на старое загрязнение или на дальний источник загрязнения вод.

Несмотря на высокую растворимость нитратных солей, подвижность ионов NO_3^- весьма ограниченная, вследствие усвоения их растениями и процессов денитрификации в пути. В верхних горизонтах

подземных вод NO_3^- может содержаться в количестве до нескольких миллиграммов на литр. Только в специфических условиях (пустыни, крупные населенные пункты) нитраты способны скапливаться в грунтовых водах. В пустынях Средней Азии с подобными водами связаны нитратные солончаки. В более глубоких водоносных горизонтах нитраты либо отсутствуют, либо количества их выражаются сотыми долями миллиграмма на литр.

В зонах затрудненного водообмена и застойного режима процессы нитрификации резко сокращаются и денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты с выделением свободного азота по схеме



Железо и алюминий относятся к числу наиболее распространенных элементов в литосфере. Среднее содержание железа в земной коре составляет 4,65, алюминия — 8,05%. Концентрация железа в отдельных группах пород колеблется очень резко: глинистые породы содержат значительно больше железа (5,5—8,5%), чем пески ($\approx 1\%$); очень мало железа в известняках ($\approx 0,5\%$). В природных водах концентрация железа и алюминия настолько незначительна, что их принято относить к числу микрокомпонентов.

Валентность железа различная, в водах оно присутствует в закисном Fe^{2+} и окисном Fe^{3+} состоянии. Двухвалентное железо легко мигрирует в кислых ($\text{pH} < 5,5$) водах, слабее — в нейтральных и слабо — в щелочных.

При наличии свободного кислорода закисное железо неустойчиво и легко переходит в окисное, характеризующееся меньшей миграционной способностью. Реакция $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ широко распространена в природе и имеет огромное гидрогеохимическое значение. Процесс окисления Fe^{2+} во многих случаях протекает при участии микроорганизмов, называемых железобактериями. Образующийся при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ очень мало растворим (при $\text{pH} = 4$ около 0,05 мг/л, а при высоких pH — в тысячных и еще меньших долях миллиграмма на литр), но может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии. Для Fe^{3+} свойственна коллоидная миграция (с органическими соединениями). Коллоидное железо характерно для поверхностных вод [коллоиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$]. По миграционным способностям Fe^{3+} аналогичен Al^{3+} .

Закисное железо более типично для подземных вод, содержание его в них может доходить до 1 мг/л. Однако известны воды, в которых количество Fe^{2+} доходит до нескольких десятков и сотен миллиграммов на литр. Эти воды кислые с $\text{pH} < 4$, образующиеся преимущественно путем окисления сульфидов железа.

По данным Г. А. Соломина, в условиях восстановительной среды Fe^{2+} может присутствовать в водах в значительных количествах при любых pH . Например, в грунтовых водах аллювиальных отложений р. Волги на отдельных участках содержание его достигает 10 мг/л. Такие концентрации обусловлены восстановительной средой в грун-

товых водах. При откачке воды из скважины в подобных условиях во избежание забивания фильтров окислами железа следует устанавливать фильтры так, чтобы они постоянно находились ниже уровня воды, так как при выступании фильтров из воды под воздействием кислорода воздуха закисное железо будет переходить в окисное и заполнять отверстия фильтров.

Источниками железа служат самые различные горные породы, в которых железо распространено очень широко, хотя иногда и в малых количествах. Переход железа из пород в воду осуществляется либо под влиянием окислителей (кислород и др.), либо при действии кислот (органических, угольной и т. д.).

Отличительная черта алюминия — его постоянная валентность. Содержание алюминия в водах крайне мало, так как низкая величина рН выпадения гидроокиси алюминия определяет его слабую водную миграцию. Природные соединения алюминия имеют очень низкую растворимость.

Алюминий может присутствовать в водах в ионной и коллоидной формах. Ионный алюминий становится неустойчивым уже при $\text{pH} = 4,1$. Несколько более устойчивы коллоидные растворы алюминия (коллоиды $\text{Al}(\text{OH})_3$). Содержание алюминия в водах выражается сотыми и тысячными долями миллиграмма на литр, достигая десятков миллиграммов на литр в сильнокислых водах. Источниками алюминия служат продукты выветривания различных алюмосиликатов.

Органическое вещество. Природные воды почти всегда содержат в себе то или иное количество органического вещества; в этом их отличительная черта от искусственных растворов, приготовляемых в лабораториях путем растворения солей и газов в дистиллированной воде. Органические соединения, несмотря на разнообразие их форм, состоят в основном из углерода, кислорода и водорода и составляют (по массе) 98,5%. Кроме того, в малых количествах в них присутствуют азот, фосфор, сера, калий, кальций и многие другие элементы.

Органическое вещество по своей природе может быть подразделено на входящее в состав живых организмов, населяющих воду, и на являющееся продуктом их жизнедеятельности, а также распада отмерших организмов. Первая группа органических веществ, хотя и влияет на ионный и особенно газовый состав воды, относится к области биологии; вторая же имеет прямое отношение к химическому составу природных вод. Следует различать еще биогенные вещества, к которым принадлежат вещества, в той или иной мере связанные своим происхождением с жизнедеятельностью водных организмов. К последним относятся соединения NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.

С санитарно-гигиенической точки зрения присутствующие в водах органические вещества делят на две группы.

1. Продукты распада растительных и животных остатков, дающие начало главным образом различным органическим кислотам

и другим сложным органическим соединениям (соединения эти не ядовиты и в гигиеническом отношении безвредны).

2. Продукты разложения разнообразных отходов, попадающих в воду вместе со сточными водами. Эти вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов и поэтому в питьевых водах недопустимы. Косвенными показателями присутствия таких соединений служат азотистая и азотная кислоты, аммиак, сероводород и пр.

Химический состав органических веществ весьма сложен и зависит от их происхождения. Большая часть их находится в растворе в коллоидном состоянии, часть — в истинном растворе и часть — во взвешенном состоянии. Суммарное количество содержащегося в воде органического вещества определяют по разности между сухим остатком и потерей при прокаливании (с учетом изменения ионного состава воды). Наиболее же распространенным является метод характеристики содержания органического вещества по количеству кислорода, расходуемого на его окисление. Это так называемая величина окисляемости воды.

Для более точной оценки количества органического вещества в воде определяют суммарное содержание в ней органического углерода.

Среди природных вод более высокой величиной окисляемости отличаются поверхностные воды по сравнению с подземными. Чистые горные реки и озера имеют окисляемость 2—3 мг O_2 на литр, реки равнинные — 5—12, реки с болотным питанием — десятки миллиграммов O_2 на литр. Окисляемость в подземных водах измеряется десятками и сотыми долями миллиграмма O_2 на литр. Исключение представляют воды нефтяных месторождений, для которых характерна сравнительно высокая окисляемость, достигающая десятков и сотен миллиграммов O_2 на литр воды. Довольно высокую окисляемость имеют также грунтовые воды, загрязненные сточными водами или питающиеся за счет болот (десятки миллиграммов O_2 на литр).

Можно назвать два источника обогащения подземных вод органическим веществом:

- 1) органическое вещество, привносимое сверху поверхностными водами;
- 2) органическое вещество, заключенное в породах водоносных горизонтов.

Поверхностные воды, инфильтруясь через почвенный покров, вымывают из него часть гумусовых веществ и других промежуточных продуктов распада и гумификации. Особенно легко это протекает в тех почвах, поглощенный комплекс которых насыщен водородом (кислые почвы), поэтому грунтовые воды, залегающие под такими почвами, содержат много органического вещества. Вообще концентрация органического вещества в водах верхнего водоносного горизонта определяется величиной содержания его в почвах и зоне аэрации.

Захваченное сверху инфильтрующимися водами органическое вещество по мере погружения вод в недра Земли постепенно расходуется на окислительные и другие процессы. Поэтому воды нижних горизонтов артезианских бассейнов обычно содержат меньше органического вещества, чем воды горизонтов, лежащих выше. Однако такое распределение органического вещества в водах артезианских бассейнов может быть нарушено, если в нижних водоносных горизонтах имеются собственные местные источники органического вещества. К категории пород, богатых органическим веществом, относятся битуминозные известняки и сланцы, угленосные породы и пласты угля, а также нефтеносные отложения. Подземные воды, связанные с такими породами и отложениями, будут выделяться высокой насыщенностью органическим веществом.

МИКРОКОМПОНЕНТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Микрокомпонентами, или микроэлементами, А. П. Виноградов называет такие элементы, среднее содержание которых в водах обычно составляет менее 10 мг/л. В отдельных случаях содержание микрокомпонентов в водах может намного превышать указанную цифру. К числу микрокомпонентов относят бром, иод, фтор, бор, литий, рубидий, стронций, барий, мышьяк, молибден, медь, кобальт, никель, радиоактивные элементы, золото и др. Список микрокомпонентов по мере углубления наших знаний о химическом составе природных вод непрерывно пополняется. Благодаря внедрению гидрогеохимического метода поисков месторождений полезных ископаемых к настоящему времени накопился материал, характеризующий содержание и поведение в водах молибдена, меди, кобальта, никеля, цинка и многих других редко встречающихся металлов.

Изучение микрокомпонентов в водах представляет интерес как в теоретическом отношении, так и для решения многих практических вопросов. В период господства ювенильной теории присутствие микрокомпонентов считалось признаком, подтверждающим связь вод с магматическими очагами. Современные исследования показывают, что в обогащении подземных вод микрокомпонентами главную роль играют соли морского генезиса и протечки, протекающие в коре выветривания. Наибольшее разнообразие микрокомпонентов мы обнаруживаем в водах, связанных с корой выветривания гранитов.

Микрокомпоненты в водах исследуются при поисках месторождений нефти, газа, солей и полиметаллов. Изучаются они и с бальнеологической точки зрения, так как некоторые микрокомпоненты придают водам лечебные свойства. И наконец, особый интерес микрокомпоненты представляют в санитарно-гигиеническом

отношении. Несмотря на малое содержание роль микрокомпонентов в жизненных процессах очень велика. Многие микрокомпоненты биологически активны. Недостаток или избыток их в природных водах вызывает появление среди людей и животных местных заболеваний, называемых эндемиями. Например, эндемический зоб возникает в тех местах, где в воде, воздухе и растениях мало или совсем нет йода. Необходимо подчеркнуть, что отсутствие или недостаток микрокомпонентов в водах и почвах обуславливает отсутствие или недостаток их в растениях и овощах.

При недостатке в питьевых водах фтора наблюдается заболевание зубов — кариес, а при избытке его — другое заболевание — флюороз. Распространение подагры у людей в некоторых районах связано с высоким содержанием молибдена в водах. Известны провинции с избытком редких элементов. В районах никелевых месторождений скот слепнет от избыточного содержания никеля в кормах. Повышенное содержание бора в почвах (а следовательно, и в водах) вызывает тяжелые желудочно-кишечные заболевания у овец: повышенное содержание селена в травах — разрушение рогов, копыт и другие болезненные явления. Домашние животные болеют в районах, обогащенных молибденом, стронцием и другими редкими элементами.

Формы нахождения микрокомпонентов в растворе многообразны. Они могут присутствовать в природных водах в виде взвесей, коллоидов (гидроокислы металлов), в форме комплексов, образуемых с гумусовыми и другими органическими кислотами, в виде недиссоциированных молекул (CuSO_4), полудиссоциированных (CuCl_2^+), свободного иона (Cu^{2+}) и т. д.

Содержание микрокомпонентов в природных водах в большинстве случаев очень низкое, намного ниже 1 мг/л. Поэтому для удобства их концентрацию иногда выражают в микрограммах на литр (1 мкг = 0,001 мг).

Общей причиной ничтожных концентраций микрокомпонентов в водах является не их малая распространенность в природе, так как существуют микроэлементы (Fe^{2+} , Al^{3+}), содержащиеся в земной коре в больших количествах, а их очень слабая миграционная способность. Ряд факторов препятствует накоплению и миграции микрокомпонентов в водной среде. К числу их относятся присутствующие в водах анионы OH^- , CO_3^{2-} , реже H_2PO_4^- и HS^- . Катионы тяжелых металлов с этими анионами образуют слаборастворимые соединения. Особенно большое лимитирующее значение имеют ионы OH^- , так как большинство гидроокисей металлов труднорастворимо.

Другими факторами, ограничивающими подвижность микроэлементов, являются адсорбция глинистым веществом и извлечение их из водных растворов живыми организмами. Наибольшей адсорбционной способностью обладают глинистые минералы, гидроокись железа (особенно для марганца, никеля, кобальта) и органические вещества различной степени дисперсности.

Знакомство с микрокомпонентами начнем с рассмотрения гидroxимии брома, иода и фтора, относящихся к числу галогенных ионов.

Бром. Бром, иод и фтор принадлежат к числу элементов, встречающихся в земной коре в рассеянном состоянии и большей частью в незначительных количествах. Содержание их в природных водах во много раз меньше содержания ионов хлора. Пресные воды отличаются, как правило, наименьшими количествами брома, колеблющимися от 0,001 до 0,2 мг/л. Сравнительно много брома в водах минеральных источников (до 10—50 мг/л) и в водах некоторых соляных озер (до 900 мг/л). Максимальные количества брома обнаружены в рассолах нефтяных месторождений. Так, в нефтяных водах Кавказа, Эмбы и Ферганы брома содержится 100—300, в водах Краснокамска, Ишимбая, Туймазы — 500—800, а в Верхнечусовских Городках — 2000 мг/л. Очень высокие концентрации брома недавно установлены в подземных рассолах Восточной Сибири до 6700 мг/л и самое высокое содержание этого иона (около 9800 мг/л) найдено в рассоле Мертвого моря на глубине 300 м. Воды с высоким содержанием брома относятся к категории промышленных.

При повышении минерализации воды концентрация ионов брома, так же как и хлора, непрерывно растет. Однако в процессе садки солей (галогенеза) при наступлении галитовой стадии седиментации происходит разделение ионов хлора и брома. Ионы хлора переходят в твердую фазу, а ионы брома преимущественно остаются в водной фазе, что объясняется более высокой растворимостью бромидов по сравнению с хлоридами. В естественных условиях бром скапливается в больших количествах в остаточной (маточнике) рапе садки солей. Минералы, содержащие бром, встречаются в природе как исключительная редкость.

Как установлено советскими учеными [17], бром в отличие от хлора ассимилируется в каком-то количестве некоторыми организмами моря и сорбируется органическим веществом илов, почв и особенно торфами. Главным источником ионов брома в подземных водах являются горные породы, в которых он присутствует в рассеянном состоянии, а также океаны и моря.

Иод. Содержание иода в природных водах меньше, чем брома. В пресных подземных водах его концентрация выражается всего лишь в сотых и тысячных долях миллиграмма на литр. Вода р. Дона содержит 0,09 мг/л иода. В морской воде иода 0,05 мг/л. В рапе соляных озер иод, как правило, отсутствует. Аналогично бром иод в большом количестве скапливается в водах нефтяных месторождений. Например, в водах района Баку его содержится до 30—50, а в водах Верхнечусовских Городков — до 100—120 мг/л. Солончаки, образующиеся в пустынях на нефтеносных структурах, нередко обогащены иодом, что может быть использовано для поисков нефти (В. А. Ковда).

С недостаточностью иода в пище связано тяжелое заболевание щитовидной железы у человека и животных (зоб). Главная причина заболеваемости заключается в недостаточности иода в растительной

пище, а не в питьевой воде. Содержание же иода в грунтовой воде хорошо отражает его содержание в почве и овощах, и поэтому по нему можно судить о величине «иодного уровня» и о заболеваемости зобом. По П. С. Савченко, наибольшая заболеваемость зобом наблюдается в районах, где содержание иода в грунтовых водах менее 0,001—0,002 мг/л.

Одной из особенностей геохимии иода является связь его с живым веществом, выраженная гораздо более ярко, чем у брома. Поэтому иод концентрируется в почвах и илах, в образовании которых участвуют организмы. Много иода содержится в тонкодисперсных породах, богатых органическим веществом. Установлено, что абсолютное содержание иода в нефтяных водах не зависит ни от химического типа вод, ни от величины их минерализации и, очевидно, исключительно обусловлено наличием органического вещества в недрах. Однако обогащенность их иодом различная, и наблюдаемые высокие концентрации иода в подземных водах, по всей вероятности, связаны с определенным типом органического вещества.

Известно несколько малораспространенных минералов иода, не образующих скоплений в земной коре. Большие количества иода, как сказано, приурочены к органическому веществу и, кроме того, иод, как и бром, рассеян в виде следов во всех горных породах. Следовательно, и органическое вещество, и горные породы могут быть источниками поступления иода в природные воды. Важным источником иода в почвах и водах являются дождевые осадки, захватывающие иод из атмосферы, в которую он приносится ветром со стороны моря.

Фтор. Гидрогеохимия ионов фтора изучена более полно, поскольку этот компонент оказывает большое влияние на питьевые качества воды. Слишком малое (менее 0,01 мг/л) содержание фтора в питьевых водах, а также повышенные количества его (более 1,5 мг/л) вызывают заболевание зубов. Содержание ионов фтора в воде рек, озер и артезианских скважин колеблется в сравнительно узких пределах — от 0,04 до 0,3 мг/л. Так, в водах р. Невы содержание фтора около 0,04—0,087, р. Волги — 0,1—0,3, р. Дона — 0,3, р. Москвы — 0,12—0,16, р. Енисея — 0,09 мг/л. Изредка в подземных водах количество фтора доходит до 1—1,5 мг/л и очень редко до 5—6 мг/л. В морской воде фтора содержится около 1 мг/л. Его концентрация достигает большой величины в некоторых минеральных источниках (Аахеп — 31,8 мг/л), а также в рапе соляных озер (Баскунчак — 23,4, Индер — 37,8 мг/л).

Одним из источников повышенного содержания ионов фтора в подземных водах являются фторсодержащие минералы. Например, на Украине в водах бучакского и альб-сеноманского горизонтов обнаружено содержание фтора до 5—6 мг/л, что объясняется присутствием в водоносных породах фосфорита. Воды с повышенным количеством фтора, приуроченные к фосфоритовым породам, встречаются также в кимериджских отложениях Англии, Африки и Северной Америки. Концентрацию ионов фтора до 6 мг/л в водах ка-

менноугольных отложений Подмосковной впадины относят за счет присутствия в породах флюорита.

Еще более высокое содержание фтора (6—9 мг/л) установлено в водах некоторых источников Центрального Казахстана, вытекающих из щелочных гранитов, а также в термальных источниках северных цепей Тянь-Шаня. Факторами, способствующими здесь накоплению ионов фтора в водах, являются, с одной стороны, щелочной тип вод (первый тип, по О. А. Алекину), в которых лучше мигрирует фтор, а с другой — породы с повышенным содержанием фтора. Породы же гранитной магмы как раз более богаты фтором, и в них же формируются воды с высокими значениями рН.

Важным источником ионов фтора в природных водах служат продукты разрушения горных пород, в состав которых входит апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, турмалин, слюды и другие минералы. Подвижность ионов фтора весьма ограничена ввиду его способности давать с Ca^{2+} труднорастворимое соединение CaF_2 . Исследования показали, что фтор подобно иоду и бромю аккумулируется живым веществом, но накопление его происходит в виде CaF_2 . Отмечаемое некоторыми исследователями повышенное содержание фтора в нефтяных водах, по-видимому, связано с аккумуляцией его живыми организмами. В районах современной вулканической деятельности фтор может иметь ювенильное происхождение. Так, некоторые источники Камчатки содержат фтора 70—80 мг/л.

Бор. Бор принадлежит к числу рассеянных элементов. По-видимому, он присутствует в природных водах повсеместно, правда, в незначительных количествах. В пресных подземных водах содержание бора составляет тысячные и десятитысячные доли миллиграмма на литр. В морской воде количество бора равно 1,5—4,4 мг/л. Высокие содержания этого иона порядка 100—150 мг/л установлены в рапе соляных озер. Встречаются озера и с более высокой концентрацией бора.

Выходы борных вод на поверхность являются вообще большой редкостью. Много бора в водах нефтяных месторождений, причем особенно много в щелочных водах, где его содержание составляет иногда сотни миллиграммов на литр.

Бор в подземных водах имеет различное происхождение. Он может поступать в воду при выщелачивании морских осадков. В последних иногда присутствуют боросодержащие минералы, выпадающие из морской воды при некоторых стадиях ее сгущения. Кроме того, растительные и животные организмы ассимилируют бор из морской воды, переводят его в морские илы и тем самым обогащают им осадочные породы. Особенно богаты бором подземные воды, непосредственно омывающие экзогенные месторождения боратов. Бораты подобного генезиса обладают сравнительно хорошей растворимостью. Эндогенные месторождения бора представлены боросиликатами (датолит, данбурит) и алюмоборосиликатами (турмалин, аксинит). Эти минералы труднорастворимы, но воды, соприкасающиеся с продуктами их выветривания, содержат повышенные

концентрации ионов бора. Наконец, поставщиком бора служат вулканы. При вулканической и поствулканической деятельности соединения бора выносятся на поверхность вместе с парами воды и другими продуктами извержения. Поэтому обычно в районах развития вулканизма горные породы обогащены различными борными минералами, а подземные воды содержат растворенные соединения бора. Воды с высоким содержанием бора имеют лечебное значение.

Молибден. Молибден распространен в природе в виде эндогенного молибдена MoS_2 , который близ земной поверхности в зоне окисления отдает серу и превращается в ряд экзогенных минералов. Миграция молибдена в водах происходит наиболее часто в виде иона MoO_4^{2-} . Не исключена возможность переноса этого элемента и в виде коллоидов, так как продукты окисления молибденита представляют собой рыхлые тонкодисперсные вещества. Ввиду высокой чувствительности спектрального определения молибдена и заметной растворимости его соединений, образующих комплексные анионы с кислородом в условиях как нейтральной, так и кислой среды, этот элемент сравнительно часто обнаруживается в водах.

Спектральным анализом молибден был обнаружен во всех исследованных водах Заилийского и Джунгарского Алатау. Среднее содержание этого элемента в водах термальных источников составляет 15 мкг/л, для холодных источников и рек оно уменьшается в десять раз и более.

Ж. Сыдыков [97] приводит следующие средние данные о содержании молибдена в трещинно-грунтовых водах, мкг/л: Уралтау-Сакмарская зона — 0,2, Зеленокаменная — 1,3 и Урало-Тобольская — 2,7. Повышенные концентрации (до 17 мкг/л) молибдена связаны с водами, залегающими в основных изверженных породах.

В природных водах Джунгаро-Балхашской металлогенической провинции содержание молибдена независимо от величины рН изменяется в широких пределах — от 0 до 10 мг/л [28]. Наиболее высокие его содержания в целом по названному региону приходится на воды нейтральные и слабощелочные (рН от 7 до 7,6). В кислых (рН < 7) и щелочных (рН \approx 8,5) растворах содержание молибдена снижается.

Данные по исследованию районов Сибири [103] показали, что этот ион обладает слабой распространенностью: только 3,7% проб воды от общего их количества содержат молибден. Максимальное встреченное содержание этого элемента в водах 60 и минимальное 0,1 мг/л («следы»). Среднее содержание элемента в водах для районов Сибири 0,4 мг/л.

Миграция ионов молибдена изучена недостаточно. Н. И. Долуханова подчеркивает, что в природных водах редкометалльных месторождений Армении наблюдается прямая связь между содержанием в водах молибдена и их сульфатностью. Е. Е. Белякова на основании своих данных отмечает отсутствие указанной закономерности. Оба эти автора указывают на существование обратной зависимости между содержанием в водах молибдена и гидрокарбонатов кальция.

На миграцию молибдена в водной среде оказывают влияние процессы сорбции его из водных растворов различными породами. Считается, что особая роль в сорбции молибдена принадлежит гидроксидам железа. На основании произведенных экспериментов А. А. Бродский [13] утверждает, что сорбция анионов может идти только в кислой среде ($pH < 5$), поскольку коллоиды гидрата окислов железа несут положительный заряд; при больших величинах pH коллоиды гидрата окислов железа перезаряжаются и, неся отрицательный заряд, сорбируют из подземных вод катионы.

Источником молибдена в водах являются сульфидные руды и разнообразные горные породы. Из изверженных пород наиболее богаты молибденом основные и кислые породы (базальты, габбро, граниты), меньше всего молибдена в ультраосновных породах. Осадочные породы содержат больше молибдена, чем изверженные; особенно им богаты глины, глинистые сланцы, покровные и валунные суглинки; мало молибдена в песчаных и супесчаных породах. Аномально высокие концентрации молибдена в водах связаны с продуктами окисления сульфидных молибденовых руд, образующихся в условиях окисления под воздействием кислородсодержащих грунтовых вод.

Медь. Законы миграции меди довольно сложны и слабо изучены. Разная валентность меди Cu^+ и Cu^{2+} определяет большое влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию этого элемента. Соединения одновалентной меди нерастворимы, в то время как среди солей двухвалентной меди имеются как легкорастворимые ($CuSO_4$), так и труднорастворимые. Важнейшими осадителями меди являются Co_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , H_2S , SiO_2 . Медь легко сорбируется отрицательно заряженными коллоидами, что также ограничивает миграцию этого элемента. Важнейшими рудными минералами меди являются халькопирит $CuFeS_2$, ковеллин CuS , борнит Cu_5FeS_4 и другие сульфиды.

Количество меди в водах лимитируется величиной pH . Медь становится неустойчивой и выпадает из растворов уже при $pH = 5,3$. Поэтому в водах, имеющих нейтральную или близкую к нейтральной реакцию, содержание меди выражается весьма малыми величинами (1—100 мкг/л). Повышенные и высокие ее содержания наблюдаются лишь в непосредственной близости от меднорудных месторождений. В кислых рудничных водах количество меди может составлять десятки и сотни миллиграммов на литр. При удалении от рудного тела благодаря взаимодействию вод с вмещающими породами, происходит резкое уменьшение кислотности воды, что приводит к выпадению меди из раствора.

Химическая активность горных пород оказывает, вероятно, влияние на миграцию меди в природных водах только при повышенных ее содержаниях. Однако при небольших содержаниях, которые чаще всего встречаются в природных водах (единицы микрограммов на литр), медь может свободно мигрировать. Как полагают, pH выпадения гидроокиси меди при содержании 1 мкг/л равно 8,0,

что не часто встречается в природных водах. Кроме сульфатов меди, обладающих высокой растворимостью, медь может переходить в раствор и из карбонатных соединений при действии на них гидрокарбонатных вод со значительным содержанием CO_2 . В Змеиногорском районе Рудного Алтая в водах с $\text{pH} > 7,2$ зафиксирована высокая концентрация ионов меди (20,7 мг/л), что объясняется наличием ионов хлора, очевидно способствующих растворению и миграции меди в виде хлоридов [103].

А. А. Бродский приводит примеры повышения устойчивости меди в воде, богатой органическими веществами, и резкое снижение ее содержания при выпадении окислившегося органического вещества. Выпадение меди из раствора обычно происходит в виде карбонатов и гидроокисей. Медь может, как сказано, сорбироваться высокодисперсными частицами почв и пород. Результаты сорбции более заметны при низких концентрациях меди в водах.

Источником меди в подземных водах являются горные породы. Высокие концентрации этого компонента связаны с интенсивно окисляющимися рудными телами (медноколчеданными и др.). Наибольшие количества меди наблюдаются в основных изверженных породах, прочие типы пород содержат близкие, относительно невысокие количества меди.

Из осадочных пород больше всего меди в покровных и лессовидных суглинках, меньше ее в моренных суглинках и карбонатных породах, еще меньше — в песчаных.

Почвы, лежащие на продуктах выветривания основных изверженных пород, на покровных и лессовидных суглинках, могут быть обогащены медью [47].

Свинец. Широкому распространению ионов свинца в природных водах способствует то, что этот элемент в форме двухвалентного иона в содержаниях, которые обыкновенно встречаются в водах (единицы микрограммов на литр), может находиться при весьма высоких значениях pH (до 10,5). Однако концентрация свинца при прочих равных условиях резко снижается в нейтральных и слабощелочных растворах (при $\text{pH} \geq 7$). В таких растворах даже при непосредственном контакте с рудами концентрация свинца не превышает содержания, соответствующих региональному гидрохимическому фону. Максимальные количества свинца обычно обнаруживаются в водах кислых с $\text{pH} < 5,5$. Миграционная способность свинца усиливается в присутствии ионов хлора (растворимость PbCl_2 — 14,9 мг/л), а также в гидрокарбонатных водах с высоким содержанием CO_2 .

Горные породы по отношению к свинцу проявляют большую сорбционную способность, чем к меди и цинку. По данным исследований в Сибири среднее содержание ионов свинца в водах 1,5 мкг/л, т. е. почти в 10 раз меньше содержания ионов цинка. Максимальное встреченное содержание свинца в водах 2,07 мг/л (Змеиногорское месторождение, Рудный Алтай), минимальное, улавливаемое применяемым методом, 0,1 мкг/л. Наиболее высокие концентрации

свинца встречены в водах полиметаллических месторождений Рудного Алтая, Салаира, Сихотэ-Алиня (сотни микрограммов на литр). Особенно высокие содержания свинца зафиксированы в водах угленосной толщи Кузнецкой котловины (до 100 мкг/л).

Ж. Сыдыков [97] приводит следующие средние значения содержания свинца по Западному Казахстану в трещинно-грунтовых водах, мкг/л: Зеленокаменная зона — 13, Урало-Тобольская — 7,6. В повышенных концентрациях (20—90 мкг/л) свинец установлен в подземных водах гранитоидов.

Исследования в Центральном Казахстане показали, что на месторождениях с хорошо развитой зоной окисления содержание свинца в водах рудных тел колеблется от 40 до 400 мкг/л, а на месторождениях со слабо развитой зоной окисления от 40 до 100 мкг/л. Как в том, так и в другом случае свинец обнаружен во всех отобранных пробах. Содержание свинца в водах, циркулирующих во вмещающих породах, изменяется соответственно от 2 до 20 и от 2 до 7 мкг/л при встречаемости 60—80%.

Свинец рассеян в земной коре в большей степени, чем медь. Источником его в водах являются как эндогенные минералы (галенит PbS), так и экзогенные (англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$ и ряд других). Растворимость природных соединений свинца очень низкая. Наиболее растворимы $PbSO_4$ (42 мг/л) и $PbCO_3$ (1,1 мг/л). Слабая растворимость вторичных минералов способствует устойчивости сульфидов свинца в зоне окисления.

Цинк. Эндогенный минерал цинка — сфалерит ZnS — в воде растворяется лучше, чем другие сульфиды. В зоне окисления сфалерит сравнительно быстро разлагается с образованием сульфатов и карбонатов. Почти все соединения цинка, кроме фтористого цинка ZnF_2 , относительно хорошо растворимы в воде. Вследствие этого в отличие от меди и свинца цинк широко распространен в водах нередко в высоких концентрациях. В сероводородной восстановительной среде он образует практически нерастворимый сульфид. Миграционная способность у цинка более высокая, чем у меди и свинца.

Согласно Е. Е. Беляковой с соавторами [28], максимальные содержания цинка отмечаются в слабокислых водах рудных тел (рН от 5,5 до 6,5). В области щелочных растворов содержание этого элемента резко снижается по мере возрастания щелочности.

На месторождениях Центрального Казахстана с хорошо развитой зоной окисления цинк обнаруживается во всех пробах; количество его в водах рудных тел 300—1400 мкг/л; на месторождениях же слабо развитой зоной окисления количество цинка в водах рудных тел не превышает 300 мкг/л. Содержание цинка в водах пород, вмещающих рудные тела, изменяется от 0 до 500 мкг/л в зависимости от размеров зоны окисления, близости рудных тел и условий подземного стока вод.

Согласно П. А. Удодову с соавторами [103], ионы цинка в повышенных количествах встречаются в водах при рН от 5,4 до 8, т. е.

цинк может мигрировать как в кислых, так и в щелочных водах. При содержании цинка 10 мкг/л рН выпадения его гидроокиси равняется 9,5. Максимальное встреченное содержание цинка в водах Сибири 5770 мкг/л, минимальное, улавливаемое применяемым методом, 0,1 мкг/л; среднее — 13 мкг/л. Встречен цинк в водах кислых, средних и основных интрузий и эффузивов, различных метаморфических и осадочных толщ.

По данным Ж. Сыдыкова [97], в трещинно-грунтовых водах Уралтау-Мугоджарской горноскладчатой области содержание цинка колеблется от единиц до 3000 мкг/л. При прочих равных условиях содержание его увеличивается с ростом минерализации подземных вод, что видно из следующих цифр, мкг/л: Зеленокаменная зона — 30 (минерализация 0,5 г/л), Уралтау-Сакмарская — 47 (минерализация 0,7 г/л), Урало-Тобольская — 53 (минерализация 1,0 г/л). Аномальным для цинка является содержание более 100 мкг/л.

Из изверженных пород наиболее богаты цинком основные породы. Меньше цинка содержится в кислых и особенно в ультраосновных породах. Относительно богаты им глинистые породы, особенно поровые и лессовидные суглинки, мало его в песчаных и супесчаных породах.

Фосфор. Фосфор присутствует в водах главным образом в виде $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} , причем первая форма преобладает в кислых водах, а вторая в нейтральных и щелочных. Основным источником фосфора являются различные формы фосфата кальция (апатита) $Ca_5(PO_4)_3Cl$ и $Ca_5(PO_4)_3F$, которые распространены широко как в изверженных, так и в осадочных породах. В природных водах фосфор содержится в ничтожных количествах вследствие низкой растворимости его соединений и поглощения их живыми организмами. Содержание различных соединений фосфора составляет обычно сотые и десятые доли миллиграмма на литр и лишь в некоторых минеральных водах достигает единиц и даже десятков миллиграммов на литр. Повышенное количество фосфора в водах иногда указывает на их загрязнение, так как соединения фосфора относятся к числу продуктов разложения сложных органических веществ.

Мышьяк. Мышьяк в природных водах распространен незначительно, что объясняется низким средним содержанием его в горных породах. Миграция его в водах происходит, наиболее вероятно, в форме ионов $HAsO_4^{2-}$ и $HAsO_5^-$. Максимальное (из зафиксированных) количество мышьяка доходит до 40 мг/л (минеральные источники Южного Тироля). На Кавказе в источниках Нахичивани содержание мышьяка составляет 17 мг/л, причем в районе около выхода источника отмечаются жилы реальгара AsS и аурипигмента As_2S_3 . В источнике Зуби (Грузия) содержание $HAsO_4^{2-}$ 13 мг/л. Выход этого источника приурочен к коре выветривания порфиритового массива, обогащенного железистыми и мышьяковистыми соединениями.

По данным Г. А. Голевой [29], распространение мышьяковистых вод в западных областях Украины совпадает с районами мышьяковистого оруденения и связано с палеогеновыми осадочными пес-

чано-глинистыми отложениями. Воды здесь обычно углекислые, минерализация их не превышает 3,0 г/л, содержание мышьяка составляет 1,0—1,6 мг/л.

Согласно П. А. Удодову с соавторами, мышьяк в Сибири встречается только на участках зон минерализации полиметаллического, медно-кобальтового и вольфрамового типов. Наибольшее содержание этого элемента отмечено на медно-кобальтовом Бутрахтинском месторождении — 499 мкг/л; минимальное в водах Сибири — 0,2 мкг/л; среднее — 2 мкг/л.

Литий. Литий в природных водах присутствует обычно в малых концентрациях. В морской воде его содержится около 0,1 мг/л. В подземных водах палеозойских отложений Московского артезианского бассейна содержание лития достигает значительных величин (44 мг/л), особенно в водах с повышенной минерализацией [81]. В рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна концентрация лития колеблется от 0,1 до 30 мг/л, среднее его содержание 0,6 мг/л [78].

Методом спектрального анализа этот элемент совсем не обнаружен в водах холодных источников и рек северных цепей Тянь-Шаня, в термальных же источниках его содержание достигает 0,2 мг/л [82].

Наиболее обогащены литием воды некоторых минеральных источников. За рубежом известны источники с содержанием лития 122 мг/л. В некоторых соляных озерах земного шара содержание лития достигает промышленных концентраций. Таково, например, оз. Сёрле в Калифорнии, являющееся крупным источником получения этого элемента.

Источниками обогащения природных вод ионами лития могут быть изверженные породы. В процессе образования магматических пород литий концентрируется в кислых их разновидностях, особенно в последних стадиях кристаллизации магмы, образуя при этом литиевые минералы: сподумен, лепидолит и др. Одновременно с этим концентрируются щелочные металлы и особенно калий. Подобные концентрации лития в породах развиты локально.

Стронций. Обычно низкая концентрация стронция в природных водах объясняется слабой растворимостью его сернокислых соединений: в 1 л воды при 18°С растворяется 114 мг SrSO_4 . Главные минералы стронция — целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 — обладают ничтожной растворимостью (десятые доли миллиграмма на литр). Стронций называют «спутником» кальция по водной миграции, но для него характерна меньшая биологическая аккумуляция.

На миграцию стронция оказывает влияние химический состав вод. Стронций лучше мигрирует в хлоридных и гидрокарбонатных водах. Высокие концентрации его отмечены в глубинных хлоридных рассолах. В рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна стронций накапливается параллельно с кальцием, что указывает на парагенезис этих элементов. С увеличением минерализации концентрация этих двух компонентов возрастает, и в предельно насы-

ценных хлоридных кальциевых рассолах содержание стронция достигает 6—8 г/л [78].

В пресных водах содержание стронция обычно намного ниже 1 мг/л и выражается в микрограммах на литр. Однако встречаются районы с повышенной концентрацией этого иона в водах. Так, в Прикаспийской низменности в речных водах содержание Sr^{2+} колеблется от 0,5 до 2,5 мг/л (среднее содержание 1,0 мг/л), в пресных и солоноватых грунтовых водах оно достигает 4,5 мг/л (среднее 1,2 мг/л), увеличиваясь вместе с ростом минерализации воды. Причина такого обогащения речных и грунтовых вод стронцием заключается в том, что Прикаспийская низменность представляет собой морскую аккумулятивную низменность, которая в антропогенный период неоднократно заливалась морем.

В подземных водах Московского артезианского бассейна концентрация стронция весьма разнообразна, но наблюдается тенденция к повышению его содержания в глубинных водах с одновременным возрастанием общей минерализации. Так, при минерализации воды до 10 г/л концентрация стронция составляет 8, при минерализации до 60 г/л — 14, при 60 г/л — 215 мг/л [81].

Источниками стронция в природных водах являются горные породы. В изверженных породах наиболее высокие количества связаны с образованиями остаточной магмы, прежде всего со щелочными породами (сиенитами), затем гранитами. Из осадочных отложений наибольшие количества стронция содержат гипсоносные породы; высоко его содержание и в глинисто-карбонатных породах, а в глинах меньше. В доломитах содержание стронция очень мало в результате выноса его при доломитизации магниезиальными растворами.

Стронций обогащает осадки, выпадающие при испарении насыщенных рассолов замкнутых водоемов в условиях жаркого и сухого климата. Вхождение стронция в эти осадки регулируется, по-видимому, содержанием кальция.

Изучение распределения стронция в природных водах представляет специальный интерес для бальнеологии, биогеохимии, для выяснения фациальных условий осадконакопления, корреляции геологических разрезов и других целей.

Барий. Содержание бария в природных водах еще ниже, чем стронция. Растворимость $BaSO_4$ в воде при нормальных условиях всего 2,3 мг/л. Основные минералы бария — барит $BaSO_4$ и витерит $BaCO_3$ — очень слабо растворимы.

Среднее содержание бария в реках и грунтовых водах бассейна р. Бухтармы (Алтай) соответственно 24—107 и 55—83 мкг/л. Такие концентрации бария в пресных водах значительно повышенные, что объясняется развитием горнорудной промышленности в Зырянском районе [10].

По данным П. А. Удодова с соавторами [103], распространенность бария в природных водах Сибири сравнительно высокая. Максимальное содержание его (2,64 мг/л) отмечено на Змеиногорском месторождении Рудного Алтая; минимальное — 0,1 и среднее — 5 мкг/л.

Высокие концентрации бария встречаются в некоторых глубинных хлоридных натриево-кальциевых (тип IIIб) рассолах. Несмотря на высокую чувствительность спектрографического определения бария, этот элемент не отмечен в соляных озерах Казахстана.

Никель. В кислых и слабокислых водах никель может мигрировать в форме Ni^{2+} . Согласно А. И. Перельману [76], рН выпадения гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$ равно 6,7. Согласно же П. А. Удодову с соавторами [103], выпадение гидроокиси никеля при содержании 1,0 мкг/л наблюдается при рН = 12. Никель легко адсорбируется глинами и образует растворимые комплексы с органическими соединениями. Сульфид никеля практически нерастворим, с чем связано выпадение никеля из раствора в восстановительной обстановке.

Никель широко распространен в природных водах. В речных водах в среднем никеля содержится 3 мкг/л, причем эта величина колеблется в зависимости от условий (р. Москва — 1, р. Дон у г. Ростова — 6, р. Волга у г. Горького — 10 мкг/л). В подземных водах, связанных с ультраосновными породами, содержание никеля, так же как кобальта и хрома, увеличивается, достигая 300 мкг/л.

По данным Ж. Сыдыкова [97], содержание никеля в трещинно-грунтовых водах Уралтауской зоны (Казахстан) изменяется от следов до 1100 мкг/л, аномальной считается величина более 60 мкг/л.

Кобальт. В природных водах кобальт обнаруживается реже, чем никель, что можно объяснить меньшей его миграционной способностью и низким содержанием в горных породах.

Вследствие способности кобальта менять валентность (Co^{2+} и Co^{3+}) его подвижность зависит от окислительно-восстановительных условий среды. Экспериментальными работами показано, что подвижность кобальта растет с падением окислительного потенциала [17]. Двухвалентный кобальт мигрирует в составе истинных растворов в виде хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов. Наибольшую растворимость имеет сульфат двухвалентного кобальта, но в почвах Co^{2+} быстро переходит в Co^{3+} , который прочно связывается органическим веществом почвы.

По имеющимся данным, содержание ионов кобальта в водах рек СССР выражается в микрограммах на литр и долях микрограмма на литр. Так, в речных и колодезных водах г. Киева содержание кобальта колеблется от 1,6 до 3,4 мкг/л; в поверхностных и грунтовых водах бассейна р. Бухтармы — от 0 до 13 мкг/л, причем более высокие значения, возможно, связаны с влиянием Зырянского рудника. В речных водах Приморья (Дальний Восток) кобальта содержится от 0,04 до 0,9, в колодезных — от 0,02 до 0,4 мкг/л. В трещинно-грунтовых водах основных и ультраосновных пород Уралтауской зоны содержание кобальта колеблется от следов до 25 мкг/л. Аномальным для указанной зоны считается содержание кобальта более 10 мкг/л. В водах Бутрахтинского медно-кобальтового месторождения (Сибирь) установлено 368 мкг/л кобальта.

Кобальт распространен в тех же породах и месторождениях, что и никель, и встречается с ним всегда в парагенетической ассоциации.

Из изверженных пород максимальное количество кобальта содержат ультраосновные и основные породы, наиболее бедны им кислые породы. Осадочные породы (глины, сланцы) по содержанию кобальта занимают промежуточное положение между основными и кислыми изверженными. Очень мало его в песчаных породах, известняках и доломитах. Более обогащены кобальтом осадочные породы, образовавшиеся в восстановительных условиях в присутствии H_2S ; в таких породах кобальт находится в форме малорастворимого сульфида.

Кобальт относится к числу биологически активных элементов. С недостаточным содержанием его в почвах связано недостаточное содержание его в растениях, что способствует развитию малокровия у животных. Таежно-лесная нечерноземная зона как раз характеризуется как зона с недостаточным содержанием общего и подвижного кобальта в почвах [47].

Уран. Уран — редкий металл, относится к числу радиоактивных элементов. По распространенности он стоит в той же группе, что свинец, медь и молибден. Уран хорошо мигрирует в окислительной обстановке. В верхних частях земной коры под действием свободного кислорода происходит переход урана из первичных и частично вторичных минералов в подземные воды. В результате этого около урановых месторождений и рудопроявлений, омываемых подземными водами, образуются водные ореолы рассеяния, обогащенные ураном, а также радоном, радием и другими спутниками урана. В подземных водах зоны интенсивного обмена, не встречающих на своем пути урановых руд, содержание урана составляет 0,1—1, реже 10 мкг/л и лишь в исключительных случаях 100 мкг/л. В ореолах рассеяния количество урана поднимается до 0,1—1 и очень редко до 50—100 мг/л.

Как установлено, на содержание урана в водах в значительной мере влияет климат. Концентрация урана в водах возрастает в направлении от областей с влажным климатом к областям с более сухим климатом.

В ряде районов мира обнаружены в последние годы термальные воды с высоким содержанием тяжелых металлов. Содержание последних достигает десятков миллиграммов в литре. Колонны эксплуатационных труб иногда забиваются пробками металлического свинца. Как показывают накопленные сведения, металлоносными являются термальные рассолы типа IIIб (хлоркальциевые), характерные для большинства нефтеносных провинций. Внимание исследователей было направлено на выявление условий формирования этих потенциально рудообразующих гидротермальных растворов. Изученным в этом отношении объектом является скважина в Южной Калифорнии. С помощью изотопных исследований показано, что свинец и стронций в рассоле этой скважины извлечены из терригенных вмещающих пород, по которым циркулировали воды.

К аналогичному выводу пришли исследователи в отношении генезиса металлоносных терм Челекена. Тяжелые металлы не выносятся глубинными термальными водами из нижних горизонтов. Накопление их связано с формированием и циркуляцией самих хлоридных кальциево-натриевых вод Челекена.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА, СЕРЫ И УГЛЕРОДА

Изотопный состав элемента в природных водах отражает характер реакций, которые привели к появлению в них этого элемента. Следовательно, правильная расшифровка изотопных данных может обеспечить исследователей дополнительной ценной информацией о генезисе ионов и вообще о процессах формирования подземных вод. Значительные достижения в этом направлении имеются в области геохимии.

Нами взяты четыре элемента — водород, кислород, сера и углерод, поскольку первые два образуют воду, а остальные входят в состав главных комплексных ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- . В природе более эффективное фракционирование наблюдается в системах с участием газовой фазы, когда в них происходит непрерывная дистилляция, сопровождаемая разделением изотопов. Поэтому широко распространено фракционирование изотопов элементов, образующих газообразные соединения (H, O, S, C).

Анализ изотопного состава перечисленных элементов осуществляется главным образом на масс-спектрометре — приборе, основанном на принципе разделения ионов по массе в электромагнитном поле. Созданы десятки типов масс-спектрометров, отличающихся характером анализирующего поля, а также конструкцией ионного источника, способом регистрации ионных токов и т. д. К категории точных современных методов относится также фотонейтронный, позволяющий производить прямые определения дейтерия в пробе воды с точностью около 3%. Существуют и менее точные методы, например «плотностной» для установления суммарного изотопного состава воды без определения содержания дейтерия.

Изотопный состав вод

Под термином «изотопный состав вод» понимают изотопные составы водорода и кислорода, входящих в состав молекулы воды. Вначале мы дадим характеристику «суммарного изотопного состава» воды, а потом раздельно изотопного состава водорода и кислорода.

Изотопный состав вод изучался главным образом с помощью плотностных методов, сводящихся к определению плотности различных видов природных вод, предварительно освобожденных от солей, иногда называемой «частной плотностью». Однако, с одной стороны, таким методом можно установить только суммарный изотопный состав воды без определения содержания дейтерия, поскольку утяжеление воды может происходить за счет тяжелых изотопов как водорода, так и кислорода. С другой стороны, плотностные методы нельзя считать точными. При подготовке пробы для изотопного анализа вода подвергается многоступенчатой очистке от солей. Этот процесс таит в себе опасность изотопного фракционирования, которое нельзя проконтролировать в ходе измерений.

При изотопном анализе физические константы исследуемой воды сравниваются с константами пресной речной, принимаемой за эталон. Обычно за последний берется вода московского водопровода. При оценке суммарного изотопного состава той или иной воды поступают так: если исследуемая вода тяжелее стандартной, то перед разностью плотностей, выражаемой в гаммах, ставят плюс, если легче — минус. Гамма же определяется в единицах плотности: 1γ равна $0,000001$ единиц плотности и эквивалентна $9,3 \cdot 10^{-4}$ мол. % дейтерия или избыточному его содержанию сверх стандартного на $6,1\%$.

Согласно данным различных авторов, суммарная изотопная плотность природных вод испытывает колебания от -23 до $+21\gamma$. Значения плотности от 0 до $-3,5\gamma$ свойственны подземным водам вблизи области питания и на небольших глубинах. Утяжеление подземных вод в зоне свободного водообмена невелико. С увеличением закрытости недр количество тяжелых изотопов в воде при прочих равных условиях обычно возрастает, достигая $+7$, $+8\gamma$. Большое уплотнение свойственно поровым водам (горным растворам) и капельно-жидким включениям в минералах. У них отмечается плотность $+8$, иногда $+14,4\gamma$ [3, 104].

По суммарному изотопному составу различают следующие типы природных вод [105]: 1) легкие воды, снеговые и ледниковые (-3 , -23γ); 2) нулевые воды больших рек Русской равнины ($\pm 0\gamma$); 3) тяжелые воды озер и морей ($+2$, $+3\gamma$); 4) собственно тяжелые воды нефтяных месторождений ($+3$, $+16\gamma$ и выше); 5) смешанные воды сложного генезиса (0 , ± 1 , $\pm 2\gamma$).

Воды Антарктиды (снег и фирн) относятся, по-видимому, к самым легким на Земле. Суммарный изотопный состав большинства их проб оказался ниже -13 и достигает $-23,1\gamma$. Предполагают, что льды Антарктиды образовались в результате многократных фракционных перегонок атмосферных осадков, сформировавшихся над

океаном, которые проникли в глубь Антарктиды на значительных высотах. Большая плотность холодного воздуха нижних горизонтов препятствовала проникновению паров воды непосредственно из океана.

Рассмотрим существующие представления о процессах фракционирования изотопов водорода и кислорода. А. И. Бродский [12] в своей фундаментальной монографии по химии изотопов указывает, что большинство элементов в природных условиях существует в виде механических смесей изотопов. Соответственно этому атомная масса таких элементов является средним арифметическим из атомных масс их изотопов. Эти средние атомные массы отличаются большей частью замечательным постоянством. Казалось бы, в геологическом масштабе времени подобное постоянство не должно сохраняться, но изменению изотопного состава противодействуют природные фракционирующие процессы. Последние недостаточно односторонне направлены для того, чтобы вызывать значительное разделение изотопов.

Нарушения постоянства атомных масс наблюдаются в двух случаях: 1) если тот или иной изотоп является продуктом радиоактивного распада; 2) если элементы в природных условиях подвержены интенсивному направленному круговороту или односторонней миграции, как, например, водород и кислород воды, углерод органического мира, сера и т. д. В первом случае наблюдаются резкие различия в изотопном составе, во втором — незначительные.

Какие же природные процессы вызывают фракционирование изотопов? К числу их относятся повторяющиеся процессы растворения и кристаллизации, испарения и конденсации, диффузия, различные реакции химического взаимодействия, в частности реакции изотопного обмена и ряд других. Особая роль в разделении изотопов принадлежит процессам, происходящим при участии живых организмов (фотосинтезу, дыханию и пр.). В оценке этих процессов мнения исследователей расходятся. Как считает А. И. Бродский, все это ведет к незначительному разделению изотопов, так как в непрерывном круговороте веществ одновременно происходят процессы перемешивания, сглаживающие различия в изотопном составе. Например, при испарении влаги из водоема последний обогащается менее летучей тяжелой водой, но это обогащение частично или полностью компенсируется конденсацией в тот же водоем влаги, обогащенной более летучей легкой водой.

И тем не менее различия в плотностях природных вод чаще всего связаны с фракционированием в процессе испарения. Произведенные более поздние исследования [96] доказывают существование симбатности в изменении концентрации дейтерия D и кислорода ^{18}O при испарении воды, т. е. одновременно с накоплением тяжелых изотопов водорода идет накопление тяжелых изотопов кислорода. Это обстоятельство усиливает процесс фракционирования, и поэтому испарению отводится главная роль в разделении изотопов. Другие факторы имеют второстепенное значение, и эффективность их изучена недостаточно.

В последнее время особое внимание уделяется изучению изотопного состава водорода с целью использования его для решения некоторых теоретических и практических вопросов гидрогеологии. Результаты определения изотопов водорода выражаются по-разному: в молекулярных процентах D_2O , атомных процентах D, гаммах (1 γ эквивалентна 0,000927 ат. %), в виде относительной величины, причем за стандарт, приравненный 1, принимается обычно вода московского водопровода, абсолютная концентрация дейтерия в которой составляет $0,0147 \pm 0,005$ мол. %.

По данным многочисленных определений воды рек средней полосы европейской территории СССР характеризуются содержанием дейтерия, близким к 1. Меньше дейтерия в поверхностных водах Сибири: р. Иртыш — 0,96, оз. Байкал — 0,95, р. Слюдянка — 0,94, р. Енисей — 0,93, что объясняется, по всей вероятности, уменьшением эффекта фракционирования при испарении с понижением температуры. В водах морей и бессточных озер аридных областей концентрация дейтерия намного превышает принятый стандарт: Каспийское море — от 1,08 до 1,09, Японское — 1,10, Черное — 1,11, Красное — 1,13.

Приведем сведения о концентрации дейтерия в подземных водах Украинского кристаллического щита и верхнего палеозоя Центрального Казахстана [45]. Воды Украинского щита представлены пластово-поровыми и трещинными типами. Среди первых наибольшим распространением пользуются воды с содержанием дейтерия 0,0143—0,0148 мол. % D_2O или в относительном выражении 0,97—1,01. В ряде проб пластово-поровых вод отмечалось повышенное содержание дейтерия — 0,0153—0,0173 мол. % D_2O (1,04—1,18), вероятно обусловленное повышенным содержанием органического вещества в породах.

Трещинные воды имеют наибольший диапазон значений в содержании дейтерия. Аномально низкие содержания дейтерия (0,0131—0,0118 мол. % D_2O или в относительном выражении 0,90—0,80) зафиксированы в подземных водах, залегающих в породах с повышенной концентрацией радиоактивных элементов.

Воды палеозойского прогиба Казахстана представлены в основном трещинным типом. Прогиб расположен в аридном районе с резким преобладанием испарения над осадками. Здесь наиболее распространены воды с содержанием дейтерия $0,0148 \pm 0,0003$ мол. % D_2O (около 1,0). Повышенные содержания дейтерия (выше 0,0157 мол. % D_2O или выше 1,07) приурочены к водам высокой минерализации. Пониженные содержания (0,0116—0,0138 мол. % D_2O или 0,80—0,93) отмечены в водах с минерализацией менее 5 г/л и с повышенным содержанием свинца и урана (более 1 и 100 мкг/л соответственно).

В подземных водах изученных районов Западно-Сибирской низменности наблюдается с глубиной закономерное увеличение содержания дейтерия и минерализации [39]. Воды верхних горизонтов (глубина до 50 м) характеризуются содержанием дейтерия от $-0,9 \gamma$ (0,9) до $+0,9 \gamma$ (1,0). Это воды с минерализацией 0,3—0,4 г/л, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые, с pH 6,2—7,2; обстановка оки-

слительная. Содержание дейтерия в глубинных водах достигает $+2,2 \text{ ‰}$ (1,08), что близко к морским водам. Глубинные воды имеют минерализацию до 40 г/л; для них свойственна щелочная среда (рН до 8,9) и восстановительная обстановка.

Однако в отдельных случаях наблюдается отклонение от указанной закономерности. Так, в районе нефтяного месторождения Советское в интервале 1662—2169 м и на Северо-Колпашевской площади в интервале 1795—2436 м обнаружены пониженные (до $-1,9 \text{ ‰}$) содержания дейтерия в подземных водах. Такое обеднение дейтерием глубинных вод В. Г. Иванов предположительно объясняет изотопным обменом между водой и углеводородными газами [39].

Интересные данные получены по изотопному составу подземных хлоридных рассолов юга Сибирской платформы [71]. Во всех частях геологического разреза этой платформы рассолы содержат очень мало дейтерия: от 0,93 до 0,97. Более того, по содержанию дейтерия рассолы почти не отличаются от поверхностных вод данного района. На основании такого сходства Е. В. Пиннекер отрицает морское происхождение исследованных хлоридных рассолов. Одинаковые концентрации дейтерия указывают, по его мнению, на генетическое родство рассолов с поверхностными водами.

Изложенный вывод нельзя считать окончательным, так как процессы дифференциации изотопного состава водорода изучены пока еще далеко не достаточно.

Разнообразные данные о концентрации дейтерия в водах некоторых артезианских бассейнов СССР получены В. С. Брезгуновым с соавторами [41]. Был использован фотонейтронный метод для изучения содержания дейтерия. Распределение дейтерия в водах артезианского бассейна наглядно показано на рис. 5.

Вариации изотопного состава водорода подземных вод из водоносных горизонтов различного возраста неодинаковых по геологическому строению артезианских бассейнов не выходят за пределы изменений дейтерия в поверхностных водах. Лишь в некоторых пробах найдено содержание дейтерия, более свойственное морским водам. Воды артезианских бассейнов Средней Азии характеризуются низкими концентрациями дейтерия, что можно поставить в связь с питанием их талыми водами высокогорных снегов, тоже содержащих относительно мало дейтерия (0,91—0,93). В водах артезианских бассейнов Азербайджана, Поволжья, Краснодарского края больше дейтерия, поскольку в области питания развиты воды с концентрацией дейтерия, близкой к 1.

Наблюдается закономерное изменение концентрации дейтерия в водах артезианских бассейнов в зависимости от интенсивности водообмена. Так, в Азово-Кубанском бассейне в зоне свободного водообмена, где залегают воды с низкой минерализацией, содержание дейтерия равно 0,99—1,00. В зоне затрудненного водообмена этого же бассейна, содержащей воды повышенной минерализации, концентрация дейтерия в среднем равна 1,03 и, наконец, в зоне наиболее глубоко погруженной, с весьма затрудненным водообменом,

ных условиях морские воды иногда проникают в верхнюю зону свободного водообмена и тогда там фиксируются повышенные концентрации дейтерия.

Надо иметь в виду, что минерализованные воды континентального засоления, образовавшиеся путем испарительного концентрирования, будут всегда обогащены дейтерием независимо от того, в какой гидродинамической зоне они будут находиться.

Обратимся к изотопному составу кислорода. Обогащение вод тяжелыми изотопами кислорода приписывается одному изотопу ^{18}O , хотя в значительно меньших количествах существует еще один тяжелый стабильный изотоп ^{17}O . В последние годы резко повысилась точность измерения концентрации ^{18}O в воде. При этом весьма существенно, что о ней судят не косвенно, а на основании прямых измерений масс-спектрометрическим методом. Найдено, что изотопный состав кислорода в природных водах может быть различным. Например, разность плотностей воды Мертвого моря и одного из глетчеров Канады за счет различия концентрации ^{18}O достигает 10 γ.

Колебания в изотопном составе кислорода в значительной мере объясняются фракционированию его изотопов при испарении и конденсации. При испарении воды ^{18}O , так же как и дейтерий, концентрируется в остатке.

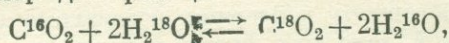
Как показали обширные исследования, изотопный состав кислорода пресной воды подвержен гораздо бóльшим колебаниям, чем соленых морских вод. Были проанализированы пробы вод рек, атмосферных осадков и ледников, отобранных в разных частях света — от тропиков до Арктики, и результаты анализа систематизированы по климатическим зонам. Полученные данные наглядно свидетельствуют о том, что при переходе от тропического к умеренному и полярному климату концентрация ^{18}O в пресной воде значительно уменьшается. Различия в концентрации могут достигать 0,0006 ат.%. Наибольшим постоянством изотопного состава отличаются воды равнинных рек умеренного климата ($0,01970 \pm 0,00003$ ат.% ^{18}O и $0,0149 \pm 0,00002$ ат.% D).

Наиболее устойчивы в отношении изотопного состава кислорода, так же как и водорода, воды океанов. Концентрация ^{18}O в них равна 0,1991 ат.%, т. е. она ниже, чем в кислороде воздуха, и выше, чем в кислороде речной воды.

Некоторое повышение содержания ^{18}O на поверхности океанов по сравнению с их глубинами объясняется разделением при испарении. Поскольку особенно интенсивно испарение происходит в тропических зонах, тогда как при холодном климате пары в большей мере конденсируются, имеются зональные отличия в изотопном составе кислорода воды океанов.

Следует иметь в виду, что коэффициент фракционирования изотопов при испарении существенно зависит от температуры. При изменении температуры от -20 до $+100^\circ\text{C}$ коэффициент фракционирования по дейтерию изменяется соответственно от 1,146 до 1,029,

по ^{18}O — от 1,0135 до 1,0033 (для равновесных процессов). В случае неравновесных процессов коэффициент фракционирования увеличивается вследствие кинетического эффекта. Точно также для реакции между молекулами, содержащими различные изотопы какого-либо элемента, например для реакции



фракционирование уменьшается с повышением температуры. Рассчитанные значения коэффициента разделения для этой реакции составляют соответственно 1,055, 1,047, 1,027 и 1,017 при 0, 25, 127 и 227° С; экспериментально определенные значения констант согласуются с этими значениями [69].

Приведем примеры решения некоторых сложных гидрогеохимических проблем на основании данных изотопного состава вод. Известный американский специалист по термальным водам Д. Е. Уайт [102] исследовал изотопный состав термальных вод районов активного вулканизма — Исландии, Новой Зеландии, в гейзерах Йеллоустонского парка и в источниках Стимбот Спрингс (штат Невада, США). Одновременно в этих же районах изучался изотопный состав поверхностных вод и атмосферных осадков. Оказалось, что в каждом изученном районе и термальные и метеорные воды характеризуются своими особыми отношениями изотопов кислорода $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ и водорода H/D . Однако направления, в которых изменяются эти соотношения от района к району, хорошо согласуются для термальных и метеорных вод, т. е. наиболее «тяжелым» по кислороду или водороду термальным водам соответствуют и наиболее «тяжелые» метеорные воды. Больше того, периодичность изменения изотопного состава кислорода и водорода дождевых вод, связанная с сезонными изменениями климата, хорошо согласуется с периодичностью в изменении изотопного состава термальных вод. Все это позволило Д. Е. Уайту сделать вывод, что изученные им горячие воды районов активного и недавно потухшего вулканизма имеют метеорное происхождение. Примесь ювенильной (магматической) воды, если и есть, не может превышать нескольких процентов.

К такому же выводу пришел Е. В. Пиннекер [79] в отношении генезиса термальных источников Саяно-Тувинского нагорья на основании данных об изотопном составе водорода и кислорода. За стандарт, приравненный к единице, взята вода равнинных рек; содержание дейтерия дано в относительном выражении (в скобках указано число определений): в азотных термах — 0,87—0,93 (четыре), углекисло-азотных и азотно-углекислых — 0,95 (два), углекислых — 0,90—0,96 (два), метановых — 0,95 (одно), углекислых холодных водах — 0,93—0,97 (два) и водах области питания — 0,92—1,01 (пять).

Приведем данные о содержании ^{18}O в рассматриваемых термах. Для сравнения был взят тот же стандарт, который был приравнен не к единице, как в предыдущем случае, а к нулю: в азотных термах от —0,96 до —1,06 (два), углекислых холодных водах —1,0 (одно), водах области питания от —0,72 до —1,03 (четыре).

Как явствует, все разновидности термальных вод близки друг другу по изотопному составу. Аналогичная концентрация обоих тяжелых изотопов установлена в метеорных водах из предполагаемой области питания. На основании всего этого Е. В. Пиннекер пришел к заключению об атмосферном происхождении термальных вод. Примесь в них магматических и седиментационных вод, если есть, то чрезвычайно мала и количественно не поддается определению.

Изотопный состав серы

Вопрос о генезисе ионов SO_4^{2-} в природных водах с той или иной точностью удастся в некоторых случаях решить на основе изучения изотопного состава серы. В области геохимии с помощью изотопного анализа серы был установлен генезис месторождений серы, урана и получены интересные сведения о миграции нефти и газа.

Как известно, из четырех стабильных изотопов серы наиболее распространенные имеют атомную массу 32 (^{32}S) и 34 (^{34}S). Соотношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в различных природных объектах может отличаться друг от друга, что отражается на атомной массе серы из разных источников. В настоящее время установлено, что для серы метеоритов соотношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ является весьма устойчивым. Согласно гипотезе А. П. Виноградова, сера верхней мантии аналогична по изотопному составу сере метеоритов. Последняя поразительно постоянна по соотношению изотопов ^{32}S и ^{34}S , которое в ней равно 22,22. Именно от этого уровня происходит разделение изотопов верхней части земной коры. Здесь встречается вторичная сера как обогащенная, так и обедненная легкими изотопами серы. В СССР в качестве стандарта применялась сера троилита Сихотэ-Алинского метеорита, отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ для которого было принято равным 22,22. В 1962 г. в США на симпозиуме по биогеохимии изотопов серы было принято решение: для удобства и простоты сравнения результатов принять за отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ для метеоритного стандарта величину 22,220 ($\delta^{34}\text{S} = 0,000/_{00}$). С этого времени расчет найденных отношений ведется от данного уровня.

Знак плюс перед величиной $\delta^{34}\text{S}$ указывает на обогащенность образца тяжелым изотопом ^{34}S по сравнению с серой метеоритного троилита, знак минус — на обогащенность легким изотопом ^{32}S .

Какие же процессы приводят к фракционированию изотопного состава серы? Встречающиеся в земной коре элементы характеризуются различной степенью окисления. Интересующая нас сера может находиться в виде двухвалентного отрицательного иона, элементарной серы, в виде соединений шестивалентной серы. Окисление сероводорода кислородом до серы или сульфата обычно не приводит к существенному фракционированию изотопов. Поэтому продукты окисления сероводорода (S , SO_2 , SO_3) в близповерхностных условиях окажутся близкими по изотопному составу серы исходного сероводорода.

Переход пирита в сульфат идет без заметного фракционирования. Но в течение геологического промежутка времени, вероятно, может совершаться изотопный обмен между серой сульфата и пирита, если они находятся в тесном контакте.

При кристаллизации гипса из морской воды фракционирования изотопов серы не наблюдается. Как свидетельствуют эксперименты, при обратном процессе, т. е. при переходе гипса из твердой фазы в жидкую (при растворении), тоже не происходит фракционирования изотопов серы. Исследования соотношения изотопов серы в природных объектах показали, что эвапориты и сульфаты океанической воды обогащены изотопами ^{34}S по сравнению с метеоритами и магматическими породами.

В ходе биохимической редукции сульфатов, сопровождаемой образованием сульфидов, «извлекаются» преимущественно легкие изотопы серы. Одновременно образуются «тяжелые» по изотопному составу серы сульфаты. Сероводород обычно сильно обогащен легкими изотопами серы, причем степень этого обогащения отражает особенности локальных условий его образования. По данным А. П. Виноградова и В. А. Гриненко [21], изотопный состав биогенного сероводорода и продуктов его превращения зависит от глубины процесса редукции и избытка сульфата в сфере деятельности сульфат-редуцирующих бактерий. Наибольшее разделение изотопов серы происходит при медленной редукции неограниченного количества сульфата; с ростом интенсивности этого процесса степень фракционирования уменьшается. Иначе говоря, чем медленнее идет процесс, тем больше коэффициент фракционирования. Максимальное фракционирование, отмечавшееся при бактериальном восстановлении сульфатов, составляло около 6%; минимальное практически сводится к нулю; в среднем в лабораторных опытах оно колеблется от 1 до 3%.

При ограниченном количестве сульфатов в среде первые порции образующегося сероводорода обогащены легким изотопом; по мере потребления сульфата изотопный состав серы сероводорода все более и более утяжеляется. Все восстановленные соединения серы — сероводород, гидротроилит, пирит, свободная сера обычно сильно обогащены ^{32}S .

Как уже упоминалось, изотопный состав серы сульфатов «тяжелее», чем у сульфидов, но и здесь нередко обнаруживаются отклонения от общего правила. Кроме того, содержание ^{34}S у первичных сульфидов должно быть иным, чем у вторичных. Следует также различать гипс первичный и вторичный.

При интерпретации изотопного состава природных вод обычно исходят из следующих предпосылок. Если сульфаты в воде появились в результате растворения гипса, то содержание тяжелых изотопов серы в них будет примерно такое же, как и в самих гипсах, поскольку при растворении фракционирования изотопов серы не наблюдается. Однако такое совпадение имеет место только при отсутствии заметного проявления бактериального восстановления сульфатов. Если десульфатизация в той или иной мере осуществля-

лась, то в зависимости от ее скорости и отношения образовавшегося количества сероводорода к невосстановленной части SO_4^{2-} будет происходить фракционирование изотопного состава серы. Допустим, что в подземной воде накопилось путем десульфатизации много сероводорода и в то же время сульфаты присутствуют в значительных количествах, тогда сероводород будет обогащен легкими изотопами серы, за счет убыли которых сульфаты несколько «утяжеляются» по сравнению с источником их накопления в водах.

Сульфаты в водных растворах, образовавшиеся вследствие окисления сульфидов, очевидно, будут обладать преимущественно «облегченным» составом серы. И наконец, примешивание поверхностных и грунтовых вод к водам глубоко залегающих водоносных горизонтов способно «облегчить» изотопный состав серы сульфатов.

Обратимся к изотопному составу серы сульфатов океанической воды, поскольку последний часто используется для сравнения при генетических построениях. Сульфаты современного океана весьма постоянны по изотопному составу серы. В общем же за среднюю величину $\delta^{34}\text{S}$ для океанической воды и воды морей, не находящихся под влиянием речного стока, принимают $+20\text{‰}$. Однако в течение геологических эпох изотопный состав серы сульфатов морей и океанов существенно менялся.

По косвенным доказательствам в докембрии сера океанического сульфата была обогащена по ^{34}S . Максимальное известное обогащение серы сульфатов по ^{34}S отмечено в раннем палеозое (до $+30\text{‰}$). Предполагают, что обогащение сульфатной серы по ^{34}S охватывает период от кембрия до силура. В перми наблюдается наибольшее «облегчение» серы морских сульфатов; в среднем $\delta^{34}\text{S}$ для серы эвапоритов изменялось от $+9$ до $+11,5\text{‰}$. После перми величина $\delta^{34}\text{S}$ возрастает. Для триаса она колебалась от $+17,5$ до $+21\text{‰}$, для верхней юры — от $+18$ до $+19\text{‰}$. Начиная с третичного периода и по настоящее время, значения $\delta^{34}\text{S}$ морской воды почти не изменились.

Как предполагают, указанные колебания в изотопном составе серы обусловлены тем, что в ранние геологические эпохи происходили изменения в интенсивности таких процессов, как бактериальная редукция сульфатов океана, выветривание горных пород, вулканическая деятельность.

Рядом авторов установлено, что сульфаты пресных вод и атмосферных осадков по сравнению с океаническими содержат значительно больше ^{32}S . Поэтому в заливах Черного моря, в Азовском и Каспийском морях, в которых на формирование солевого состава вод сильно влияет речной сток, изотопный состав сульфатов заметно отличается от океанического. Так, вода Черного моря у побережья имеет $\delta^{34}\text{S} = +18,9\text{‰}$ в отличие от величины $+19,3\text{‰}$, свойственной морю в целом, а вода Азовского моря у г. Керчи имеет $\delta^{34}\text{S} = +15,5\text{‰}$. Для Каспийского моря, не имеющего сообщения с океаном, величина $\delta^{34}\text{S}$ составляет $+8,4\text{‰}$. Изотопный состав серы в воде Каспия вблизи Челекенского побережья был равен $+10,1\text{‰}$.

Очевидно, в этой части моря в меньшей степени сказывается влияние речного стока.

Изотопный состав серы сульфатов, растворенных в речных водах, изучен пока недостаточно. Измерение величины $\delta^{34}\text{S}$ (около 200 проб) было произведено Гидрохимическим институтом для 53 рек европейской территории СССР [44, 70]. Величина $\delta^{34}\text{S}$ колеблется от $-5,3$ (р. Кума) до $+17,20/_{00}$ (р. Андийское Койсу). Средняя величина $\delta^{34}\text{S}$ для 53 рек составляет $5,80/_{00}$ [91]. Следует отметить, что соотношение стабильных изотопов серы в сульфатах речных вод изменяется как по длине реки, так и в одном и том же створе данной реки. Например, в р. Дон у р. Аксая $\delta^{34}\text{S}$ изменяется от $+1,9$ до $+7,20/_{00}$.

На величину $\delta^{34}\text{S}$, очевидно, мало влияет географическое положение реки. Так, $\delta^{34}\text{S}$ р. Невы ($+5,60/_{00}$) совпадает с $\delta^{34}\text{S}$ р. Чучкан ($+5,50/_{00}$), хотя расположены они в разных географических зонах. Главными факторами формирования изотопного состава серы речных сульфатов, очевидно, являются состав горных пород в области питания реки, состав поступающих в реку грунтовых вод и происходящие в самих реках процессы.

Изучение изотопного состава серы — трудоемкая и поэтому дорогостоящая процедура. Пока имеется ограниченное количество данных об изотопном составе серы сульфатов в подземных водах. Эти данные относятся преимущественно к минеральным и термальным водам.

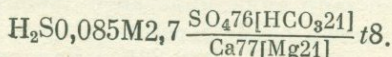
Р. Г. Панкиной с соавторами [41] исследовано распределение серы в сульфатах и сульфидах подземных вод Кавказских Минеральных Вод (КМВ). Авторы исходили из того положения, что когда сульфатность пластовых вод обусловлена выщелачиванием сульфатов, должна наблюдаться аналогия в изотопном составе их серы.

Суммарная сера пластовых вод юрских отложений КМВ по изотопному составу резко отличается от вторичных сульфатов пород и аналогична сере древних эвапоритов. Стало быть, главная роль в обогащении вод сульфатами принадлежит первичным сульфатам, эвапоритам, а вторичные сульфаты глинистых отложений имеют второстепенное значение. Так, в водах минеральных источников Кисловодска (в том числе сульфатного Нарзана) значения $\delta^{34}\text{S}$ колеблются от $+11,4$ до $+12,00/_{00}$, т. е. близки к средним значениям $\delta^{34}\text{S}$ (от $+17,1$ до $20,00/_{00}$) осадочных гипсов и ангидритов. Величина $\delta^{34}\text{S}$ юрских гипсов Пятигорска равна $+12,50/_{00}$. Высокие содержания ионов SO_4^{2-} ($1,52$ — $1,76$ г/л) в источниках Кисловодска и отсутствие в них сероводорода свидетельствуют, что сульфаты этих вод не подвергались вторичным изменениям.

Воды Мацесты и Хосты содержат очень низкие количества сульфатов ($3,4$ — 12 мг/л) и много сероводорода. Значения $\delta^{34}\text{S}$ у сероводорода колеблутся от $+8,8$ до $+11,80/_{00}$. Столь необычное обогащение сероводорода тяжелым изотопом серы, по мнению Р. Г. Панкиной с соавторами, может быть связано с большой интенсивностью

процесса бактериального восстановления сульфатов и с ограниченным поступлением последних в воды.

Р. Г. Панкина и В. М. Мехтиева [74] исследовали изотопный состав серы сульфатов и сероводорода Сергиевских минеральных сероводородных источников (Куйбышевская область). Водоносный горизонт, питающий эти источники, приурочен к сводовой части антиклинали, которая сложена гипсоносными доломитами и известняками и прикрыта сверху водоупорными породами, вследствие чего здесь создается анаэробная среда. Состав сероводородной воды следующий:



По изотопному составу серы сульфаты источников близки между собой, $\delta^{34}\text{S}$ колеблется незначительно — от +12,4 до +13,8‰. Сопоставление величины $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов источников с $\delta^{34}\text{S}$ эвапоритов пермского возраста на этой территории (от +8,2 до +10‰) показывает, что сульфаты воды несколько обогащены по ^{34}S по сравнению с серой эвапоритов. Утяжеление серы сульфатов вод на 2,8—4,2‰ является результатом процесса бактериальной сульфат-редукции, при котором легкие изотопы ^{32}S концентрируются в H_2S , а тяжелые ^{34}S в SO_4^{2-} . Значение $\delta^{34}\text{S}$ для сероводорода источников колеблется от -29,8 до -25,2‰.

В генетическом отношении представляет интерес исследование В. И. Виноградовым [22] изотопного состава серы сульфатов 8 азотных терм Тянь-Шаня:

	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$		$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$
Граниты	+3,2	Алтын-Арасан, средний . .	+6,0
Алма-Арасан	+8,7	Алтын-Арасан, южный . .	+10,5
Карабалты	+7,3	Аксу	+17,1
Иссык-Ата	+14,7	Бузукчук	+12,8
Чон-Кызылсу	+17,4		

Как известно, изверженные породы характеризуются тяжелой серой по сравнению с серой троилита метеоритов. Еще более утяжелена сера сульфатов термальных источников, причем здесь наблюдается значительный разброс значений $\delta^{34}\text{S}$. Причину этого явления В. И. Виноградов усматривает в бактериальном восстановлении сульфатов, в процессе которого происходит изотопное фракционирование серы. Образующийся при восстановлении сульфата сероводород обогащается легким изотопом серы, а оставшаяся невосстановленная сульфатная сера утяжеляется. В ходе реакции восстановленная степень фракционирования различная, чем, очевидно, и объясняются колебания $\delta^{34}\text{S}$ по источникам от +6 до +17‰. Изложенная трактовка вполне согласуется с высказанным ранее предположением [82], что сероводород образуется в результате восстановления находящихся в термальных водах сульфатов.

Весьма сложной представляется проблема генезиса сульфатных ионов в термальных источниках (гидротермах) вулканических районов. Делаются попытки решить эту проблему путем изучения

изотопного состава серы. Если сера в термальные воды поступает из мантии, т. е. имеет ювенильный генезис, то изотопный состав серы сульфатных ионов должен теоретически быть близок к изотопному составу сульфидной серы вулканического происхождения. Если же отсутствия в изотопном составе нет, то, стало быть, сульфатные ионы нельзя рассматривать как продукт окисления магматической серы и генезис их иной.

Согласно В. И. Виноградову [23], изучавшему изотопный состав серы в гидротермах Камчатки и Курильских островов, $\delta^{34}\text{S}$ образцов сульфидной серы вулканического происхождения варьирует от $-7,2$ до $+9,4^0/_{00}$, тогда как $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов термальных источников колеблется от $+9,6$ до $+28,8^0/_{00}$. Сопоставляя эти данные, можно видеть, что сера сульфатов характеризуется, во-первых, более высоким содержанием тяжелых изотопов и, во-вторых, широким диапазоном значений $\delta^{34}\text{S}$, свидетельствующим о неоднородном источнике серы.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфатов, близкие к нижнему пределу, могут служить доказательством того, что сульфатные ионы образовались за счет окисления сульфидов. И наоборот, высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ говорят не в пользу магматического происхождения.

По минерализации и химическому составу гидротермы Камчатки и Курильских островов характеризуются весьма большим разнообразием. Это говорит об отсутствии единой генетической линии происхождения гидротерм вулканических областей, и поэтому можно допустить существование разнообразных источников поступления сульфатов в термальные воды и различных причин утяжеления изотопного состава серы сульфатов. В одних термах эти сульфаты, очевидно, имеют непосредственно морское происхождение или образовались в результате растворения гипса или ангидрида, в других же получились при окислении сульфидов, причем в этом случае некоторое обогащение тяжелыми изотопами произошло вследствие частичного восстановления сульфатов. Возможно, имеют место другие неизвестные нам причины.

Изотопный состав серы может дать нам дополнительную информацию о генезисе той или иной подземной воды в том случае, если известны геологические и гидрогеологические условия ее залегания, а также ее общий химический состав. Решать генетические вопросы на одном изотопном составе серы рискованно.

Изотопный состав углерода

Углерод — один из наиболее распространенных и подвижных элементов в земной коре. Он входит в состав многих минералов, а также органических соединений — нефти, природного газа, угля и т. д. Углерод совершает интенсивный цикл в литосфере. Его изотопный состав используется как индикатор генезиса и геологической истории образования пород, минералов и вод.

Углерод имеет два стабильных изотопа — ^{12}C и ^{13}C . Из радиоактивных изотопов особый интерес представляет ^{14}C , называемый радиоуглеродом. Он распадается с периодом полураспада $5568 \pm \pm 30$ лет. Изотоп ^{14}C применяется в качестве индикатора при исследовании биологических, биохимических и других процессов.

Углерод относится к числу легких элементов. Он образует в природе легкие и легкоподвижные соединения, такие как CO_2 , CH_4 , карбонатные и гидрокарбонатные ионы и т. д. Геохимическая история углерода чрезвычайно разнообразна, что создает благоприятные предпосылки для разделения изотопов в естественных условиях. Средние концентрации стабильных изотопов углерода следующие: ^{12}C — 98,892 и ^{13}C — 1,108%. Содержание изотопов углерода в различных природных объектах обычно характеризуют величиной отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Для средних концентраций изотопов углерода это отношение равно 89,25, что соответствует среднему содержанию изотопов углерода в известняках.

Наиболее подходящим соединением для анализа изотопного состава на масс-спектрометре является двуокись углерода CO_2 . Подготовка образцов состоит в переводе углерода исследуемых веществ в CO_2 . При этом должна быть обеспечена полная идентичность изотопного состава исходного углерода и CO_2 , т. е. в ходе приготовления пробы должно быть исключено фракционирование изотопов и обеспечено отсутствие примесей.

В геохимической литературе принято представлять результаты изотопного анализа в относительных величинах $\delta^{13}\text{C}$. В качестве общепринятого стандарта используется эталон РДВ, представляющий собой углерод карбоната кальция окаменелости *Belemnitella americana* из формации Пи-Ди (Южная Каролина). Углерод стандарта РДВ характеризуется абсолютной величиной $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, равной $1123,72 \times 10^{-5}$. Эта величина принимается за нуль ($\delta^{13}\text{C} = 0,00$). Величина $\delta^{13}\text{C}$ со знаком плюс соответствует обогащению, а со знаком минус — обеднению изотопом ^{13}C в исследуемом образце по сравнению со стандартом.

Рассмотрим главные процессы фракционирования изотопов углерода в природе, не касаясь деталей их механизма. Эндогенная углекислота выносит в земную кору углерод с изотопным составом, характеризующимся величиной $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$. В дальнейшем в зависимости от направленности геохимических процессов возникают соединения, содержащие более тяжелый или более легкий углерод.

Одним из важнейших процессов разделения изотопов углерода в природе является изотопный обмен углерода в системе CO_2 (атмосфера) — HCO_3^- (океан) — CO_3^{2-} (карбонаты). Термодинамика этой системы такова, что приводит к накоплению в карбонатах тяжелого изотопа углерода. На условия равновесия этой системы влияют скорость обмена, солевой состав океана, температура воды и другие факторы.

Другой важнейший процесс разделения изотопного углерода — биологическое фракционирование изотопов. При фотосинтезе углерод

автотрофных организмов обогащается изотопом ^{12}C . Например, растения, ассимилирующие атмосферную углекислоту, обогащаются изотопом ^{12}C .

Третий важнейший процесс разделения изотопов связан с деятельностью микроорганизмов. В результате метаболизма бактерий происходит выделение метана, сильно обогащенного изотопом ^{12}C . Метан биохимического происхождения образует значительные залежи в верхней зоне осадочных пород. Разделение изотопов углерода метана происходит в природе и неорганическим путем. В более глубоких слоях земной коры, где температура достигает $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и более, метан вступает в обменные реакции с двуокисью углерода. Изотопный состав метана в этой зоне определяется термодинамическим изотопным эффектом системы $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$.

Геохимическая и гидрогеохимическая роль двуокиси углерода исключительно велика. Углекислота воздуха является основным источником для биохимического синтеза, а также образования гидрокарбонатных и карбонатных ионов в природных водах. В поверхностных водах CO_2 своим присутствием определяет карбонатную систему химического равновесия. При растворении солей угольной кислоты, происходящем под воздействием CO_2 , в воде появляются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Между ними и двуокисью углерода устанавливается подвижное равновесие (см. гл. 3). При этом имеет место один из наиболее важных процессов дифференциации изотопов углерода. Каждая из стадий изотопнообменной системы CO_2 (атмосфера) — HCO_3^- (гидросфера) — CO_3^{2-} (карбонаты) характеризуется своим термодинамическим изотопным эффектом [27].

В карбонатной системе химического равновесия явно прослеживается тенденция к постепенному обогащению углерода изотопом ^{13}C от атмосферной углекислоты к гидрокарбонатам морской воды и карбонатным осадкам. Поэтому морские карбонаты — наиболее изотопно тяжелые соединения углерода в природе.

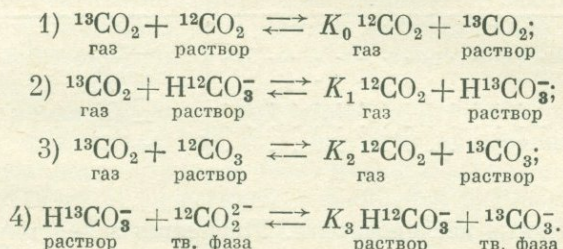
Изотопный состав атмосферной CO_2 характеризуется средней величиной $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$. Несмотря на интенсивное перемешивание воздушных масс, он не является постоянным в пространстве и времени. Так, для Северной Америки изотопный состав CO_2 атмосферного воздуха имеет следующие средние минусовые значения $\delta^{13}\text{C}$, %: морской 0,71, горный 0,72, пустынь 0,73, лесной 0,98, сельский 0,95, городской (г. Чикаго) 0,85.

Лесной воздух, а также приземной слой воздуха над лугами и пашнями обогащен углекислотой более легкого изотопного состава, источником которой является органический углерод. В лесном воздухе минимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ установлены для CO_2 в густом лиственном лесу ($\delta^{13}\text{C} = -1,10\%$). Обогащение городского воздуха легким изотопом может быть вызвано загрязнением его продуктами сгорания органического топлива, природного газа ($\delta^{13}\text{C} = -4,1\%$), нефтепродуктов ($\delta^{13}\text{C} = -3,0\%$) и т. д.

Приведенные сведения имеют важное значение для интерпретации данных о стабильных изотопах углерода анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} в ат-

мофферных осадках, поверхностных и подземных водах инфильтрационного происхождения.

Взаимодействие между углеродом CO_2 атмосферы и углеродом различных углеродсодержащих соединений гидросферы изображается в виде следующих обменных реакций [31]:



Экспериментальные данные показывают, что фракционирование по первой реакции незначительно и константа равновесия $K_0 = 1,0009$. Значения других констант точно не установлены ввиду трудности их экспериментального определения. Некоторые исследователи принимают $K_1 = 1,0077$, $K_2 = 1,012$ и $K_3 = 1,0042$ при 0°C и $K_3 = 1,0038$ при 25°C .

Располагая точными величинами констант разделения, очевидно, будет возможным вычислить изотопный состав углерода гидрокарбонатных ионов природных вод.

По существующим данным гидрокарбонаты морских вод имеют среднее значение $\delta^{13}\text{C} = -0,2\%$ с пределами от $-0,13$ до $-0,29\%$. Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ морских известняков близко к нулю. Для сравнения укажем, что изотопный состав живого органического вещества в зависимости от экологической принадлежности меняется в пределах от $-0,7$ до $-3,2\%$. Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ наземных растений равна $-2,55\%$.

Генезис углекислоты в литосфере разнообразен. Она может быть магматической, метаморфической, химической и органической. Углекислота, образующаяся путем окисления и разложения органических осадков, а также окисления газообразных и жидких углеводородов, обогащена легкими изотопами углерода. Углекислота же, образующаяся при термальном метаморфизме, а также в результате выщелачивания карбонатов и последующего разложения гидрокарбонатов HCO_3^- , наоборот, обогащена тяжелыми изотопами.

Грунтовые воды, насыщенные органометной углекислотой (средняя $\delta^{13}\text{C} = -2,55\%$), содержат гидрокарбонаты с изотопным составом углерода от $-1,29$ до $-1,76\%$. Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ углерода гидрокарбонатов поверхностных пресных вод равно $-0,85\%$.

Для Мексиканского залива установлена некоторая зависимость между соленостью воды и изотопным составом углерода известняков, что видно из табл. 7.

Последовательное утяжеление изотопного состава углерода осадков в направлении от береговой полосы к открытому морю отмечали

Изотопный состав углерода известняков в участках Мексиканского залива с различной соленостью (по М. Кейту, Р. Пакеру)

Гидрофация	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}$, %	Соленость воды, %
Эстуария	-0,65	8
Дельта реки	-0,36	14
Лагуна	-0,32	18
Краевой залив	-0,10	34
Шельф (открытое море)	+0,05	36

другие зарубежные исследователи. Указанная закономерность представляет интерес не только для составления палеогеографических карт, но и для палеогидрохимических построений. Она позволяет более точно судить о солености древних бассейнов по изотопному составу углерода известняков.

Процесс десульфатизации, происходящий в водной среде, сопровождается метаморфизацией химического состава воды (см. гл. 3). В результате понижается концентрация ионов SO_4^{2-} — появляются H_2S , CO_2 и может выпасть осадок кальцита. Образующийся таким путем кальцит широко представлен в месторождениях серы. Своеобразной особенностью кальцита, сопутствующего самородной сере, является аномальное обогащение его легким изотопом углерода, которое по сравнению с морскими известняками в некоторых случаях достигает 5—7%.

Вторичный кальцит различных натечных образований обогащен легким изотопом почти на 1% по сравнению с морскими известняками. Растворение известняков идет по схеме $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. В рассматриваемом случае углекислота может поступать из двух источников: атмосферы ($\delta^{13}\text{C}$ от -0,65 до -1,1%) и почвы ($\delta^{13}\text{C}$ от -1,8 до -2,8%). Осаждающийся вторичный кальцит в равной мере наследует изотопный состав исходного известняка и растворенной в воде углекислоты. Крайние значения $\delta^{13}\text{C}$ вторичного кальцита в исследованных образцах равны -0,28 и -1,44%. Относительно облегченный изотопный состав вторичного кальцита, очевидно, объясняется тем, что главную роль в нем играет изотопно более легкая почвенная углекислота. Следовательно, углерод вторичного кальцита имеет в основном биогенное происхождение.

Здесь следует добавить, что гидрокарбонатные ионы в подземных водах, залегающих в некарбонатных породах, за исключением районов вулканической деятельности, имеют преимущественно биохимический (биогенный) генезис, так как наблюдаемые концентрации HCO_3^- не могут быть созданы воздушной углекислотой ввиду ее низкого содержания в атмосфере (0,03%). Это особенно хорошо прослеживается в районах развития изверженных пород, где нет карбонатов.

В районах современной или недавно потухшей вулканической деятельности распространены подземные воды, газлирующие углекислотой. Углекислый газ здесь двоякого происхождения. Он может образовываться путем термометаморфизма карбонатных пород или при дегазации магмы, поступая в литосферу вместе с летучими компонентами магматического расплава. Данные об изотопном составе чистой метаморфической или чистой магматической (ювенильной) углекислоты, по-видимому, отсутствуют ввиду невозможности отличить их друг от друга.

Во всех проанализированных образцах двуокиси углерода газов термальных источников, по всей вероятности, присутствует углекислота смешанного метаморфическо-магматического происхождения, которую в отличие от экзогенной углекислоты называют эндогенной.

Углерод эндогенной углекислоты оказался обогащенным изотопом ^{13}C . Э. М. Галимов [27] высказал предположение, что «тяжелый» углерод эндогенной углекислоты имеет своим источником «тяжелый» углерод мантии. Изотопный состав ее ($\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$) попадает в пределы величин $\delta^{13}\text{C}$ от $-0,3$ до $-1,3\%$, которые характерны для углелистого и графитного вещества метеоритов.

В табл. 8 помещены результаты изотопного анализа углерода CO_2 и CH_4 , выделяющихся из горячих источников и гейзеров Йеллоустонского заповедника в США. В составе этих газов преобладает CO_2 (98,26%), а на долю CH_4 приходится всего 0,11%.

Таблица 8
Изотопный состав углерода вулканических газов [59]

Местонахождение	$\delta^{13}\text{C}, \%$		Местонахождение	$\delta^{13}\text{C}, \%$	
	CO_2	CH_4		CO_2	CH_4
Гейзер Дейзи	-0,11	-2,84	Ойо Калиенте . .	-0,64	-2,06
Алмазный Ключ	-0,15	-1,04	Файерхоул . . .	-0,44	-2,61
Железный Ключ	-0,17	-2,74	Ключ Пунч Боул	-0,25	-2,26
Гейзер Артемезия	—	-2,71	Бухта Черного песка	-0,21	-2,56

Как видно из табл. 8, изотопный состав углерода CO_2 колеблется в пределах от $-0,11$ до $-0,64\%$, а CH_4 от $-2,06$ до $-2,84\%$, за исключением одного образца ($-1,04\%$). Таким образом, метан по сравнению с углекислым газом значительно обогащен легким изотопом углерода.

Выше были приведены данные об изотопном составе углерода, входящего в состав известняков, гидрокарбонатных ионов поверхностных и грунтовых вод, а также двуокиси углерода как экзогенного, так и эндогенного происхождения. Данных же об изотопном составе углерода гидрокарбонатов артезианских вод, по-видимому, еще нет, поскольку такого рода сведения не находятся в сфере внимания гидрогеологов.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Под факторами формирования химического состава подземных 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 прямые. 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 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 [87]. А. Е. Ходков, Г. Ю. Валуконис [112] считают более правильным делить факторы на две группы: 1) факторы, связанные с проявлением внутренних свойств атомов, молекул и ионов; 2) факторы, связанные с влиянием внешней среды. Такое деление более приемлемо в области геохимии, откуда оно и было заимствовано.

Предложенная нами схема деления факторов оправдывает себя и с гидрогеологической точки зрения, поскольку многие из переименованных факторов обуславливают также формирование запасов подземных вод. В гидрогеологических монографиях и производственных отчетах обязательно фигурируют главы о физико-

географических условиях и геологическом строении характеризуемого района. При правильном подходе к решению поставленной задачи в гидрогеологической работе должно быть не простое описание физико-географических условий, как это нередко делается, а должен содержаться анализ этих условий, как факторов формирования запасов и химического состава подземных вод района. Точно также глава о геологическом строении района должна излагать интерпретацию геологических структур, особенностей тектоники, геоморфологии, литолого-минерального состава водоносных комплексов и других геологических факторов с точки зрения влияния их на накопление запасов и формирование химического состава подземных вод.

Ниже охарактеризована роль выделенных групп факторов в формировании химического состава вод, вопросы же влияния их на накопление запасов подземных вод трактуются в гидрогеологических курсах.

Физико-географические факторы

К этой группе факторов относятся рельеф, гидрографическая сеть, климат, процессы выветривания, почвенный покров и растительность. Последний фактор нами рассматривается в группе биологических факторов.

Рельеф оказывает влияние на условия водообмена, а от последних зависит минерализация и химический состав 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.

На равнинных пространных, 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.

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, сформируется линза пресных или солоноватых вод, ниже которой иногда залегают соленые грунтовые воды.

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 микрорельеф. Так, положительные формы рельефа являются местами рассоления, а отрицательные — засоления, причем эти явления сопровождаются катионным обменом и смешением вод разного состава (Прикаспийская низменность).

Гидрографическая сеть (гидрологический фактор) оказывает примерно аналогичное влияние на формирование подземных вод. Существенное значение имеет густота гидрографической сети, глубина эрозионного вреза, режим и химический состав речных и озерных вод, характер взаимоотношений их с подземными водами. 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.

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, Амударья, Сырдарья 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) стоком в летнее время. Эти реки либо сбрасывают свои паводковые воды в бессточные озера, либо питают ими подземные водоносные горизонты. Как правило, менее минерализованные паводковые воды уменьшают минерализацию и изменяют химический состав грунтовых вод в затопляемой полосе. В области сухих степей и пустынь минерализация паводковых вод в начальный период паводка может быть более высокой, чем в конечной его стадии.

Если речные воды частично или полностью расходуются на пополнение запасов водоносных горизонтов, они, естественно, выступают в роли прямого фактора формирования состава подземных вод. Для гидрохимии любой реки присущи свои индивидуальные особенности, отражающие климатические, геологические и гидрогеологические условия области питания реки. Средний состав речных вод принадлежит к типу II (преимущественно подтип IIa). Из анионов в среднем составе доминирующее положение занимают ионы HCO_3^- , на втором месте обычно находятся ионы SO_4^{2-} , причем последние нередко относятся к главным ионам. Из катионов в среднем химическом составе рек главную роль играет кальций.

Состав ионного стока для большинства рек СССР характеризуется преобладанием Ca^{2+} среди катионов и HCO_3^- среди анионов. В меньшей части рек наблюдается преобладание SO_4^{2-} и Ca^{2+} или SO_4^{2-} и Na^+ . Преобладание Cl^- и Na^+ в ионном составе стока рек встречается исключительно редко.

Большинство рек земного шара имеет низкую (до 200 мг/л) или умеренную (200—500 мг/л) минерализацию, что обусловлено интенсивностью водообмена, а также хорошей проницаемостью пород, слагающих водосборные площади, по отношению к которым реки выполняют роль дрена. Этими же факторами объясняется однообразный гидрокарбонатный кальциевый состав большинства рек. Всякие отклонения от указанного стандарта представляют гидрохимический интерес. Они бывают связаны либо с залеганием в области питания рек хорошо растворимых пород, либо с питанием рек в основном подземными водами, отличающимися большим разнообразием ионного состава.

Коснемся влияния моря на формирование состава подземных вод. Море обычно является областью разгрузки подземных, и в частности артезианских, вод. Оно выступает в качестве прямого и ведущего фактора формирования подземных вод в периоды морских трансгрессий. Море перекрывает породы, уже заполненные водой. Однако, как показывают эксперименты, вытеснение пресных вод более тяжелыми солеными водами в пористой среде вполне возможно, если последние залегают выше первых (гравитационная дифференциация).

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).

Климат прежде всего определяет метеорологические условия, от которых зависит водный режим грунтовых и более глубоко залегающих подземных вод. К основным метеорологическим элементам, воздействующим на состав природных вод, относятся атмосферные осадки, температура и испарение.

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.

Первая стадия формирования поверхностных и подземных вод осуществляется в атмосфере. 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. Минерализация атмосферных осадков, как правило, ниже минерализации грунтовых вод. Средняя минерализация гидрометеоров на севере всего 10 мг/л, южнее она увеличивается до 30 мг/л и в южных районах достигает 60 мг/л, в пустынных и полупустынных районах средняя минерализация должна быть еще выше.

Атмосферные осадки существенно отличаются от поверхностных и подземных вод не только величиной минерализации, но и характером преобладающих ионов и содержанием органического вещества. Они относительно обогащены ионами SO_4^{2-} и чаще, чем другие воды, характеризуются соотношением $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$. Большое удельное значение в гидрометеорах приобретают компоненты биогенного происхождения K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , концентрация которых иногда достигает 20—25%-экв. Если отношение Na^+ к 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. 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 K^+ , NH_4^+ , NO_3^- в атмосферу является пыль, содержащая остатки растительного и животного происхождения. Поставщиками подобного рода пыли являются почвы и растительный покров.

А. А. Матвеев и О. И. Башмакова [67] атмосферные осадки по химическому составу делят на 6 основных групп, в которых преобладают следующие ионы: 1) Cl^- и Na^+ ; 2) SO_4^{2-} и Na^+ ; 3) SO_4^{2-} и Ca^{2+} ; 4) SO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} ; 5) HCO_3^- и Ca^{2+} ; 6) HCO_3^- и Na^+ . Выпадение осадков первой группы отмечено в приморских районах севера европейской территории СССР и на побережье Черного моря. Преобладание в осадках SO_4^{2-} и Na^+ характерно для районов севера и северо-востока этой территории. В центральных районах европейской части СССР выпадают осадки третьей группы, а на юге ее и Северном Кавказе — четвертой.

В горных районах Кавказа отмечены осадки пятой группы, а на побережье Каспийского и Черного морей — шестой.

Химический состав грунтовых вод нередко похож на состав атмосферных осадков на территории их выпадения. Это сходство прослеживается в районах с местным аэрозольным питанием. Различия заключаются в величине минерализации и содержании биогенных компонентов. Причина сходства, очевидно, заключается не в том, что ионный состав грунтовых вод сформировался за счет привноса солей осадками, а в том, что грунтовые и метеорные воды имеют один и тот же источник солевого питания — почвы и горные породы данной местности.

Под воздействием достаточно минерализованных обильных осадков может временно сформироваться химический тип вод, совершенно чуждый для состава 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. Повышенные содержания хлоридов в грунтовых водах морских побережий могут быть связаны с осадками морского происхождения.

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. Всякие колебания температуры воды обуславливают изменение растворимости солей, присутствующих в природных растворах, о чем будет сказано в разделе о физических факторах. Здесь мы коснемся только влияния на химию природных вод температуры воздуха как метеорологического фактора, действующего прежде всего на поверхностные водоемы.

Сезонные температурные колебания четко фиксируются в химическом составе самосадочных озер. При уменьшении температуры раствора от 40 до 7° С растворимость Na_2SO_4 падает, примерно, в семь раз, а Na_2CO_3 — в девять. 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 (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , MgCl_2 и др.), достигают стадии насыщения при концентрации 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 кальция в мелководных хорошо прогреваемых водоемах.

На грунтовые воды влияние температуры распространяется неглубоко — до пояса постоянных годовых температур. В области многолетней мерзлоты особое значение приобретает 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.

Под воздействием процессов криогенеза химический состав воды метаморфизуется. Между льдом и промерзающим раствором происходит перераспределение солей. В лед соли извлекаются избирательно. Одновременно с кристаллизацией льда выделяются трудно-растворимые соединения, а в растворах сохраняются наиболее легко-

растворимые при низких температурах соединения, к которым принадлежат хлориды кальция, магния и натрия.

При последующем таянии льда карбонатные соединения кальция и магния, сульфаты кальция и натрия не полностью переходят в раствор. Процесс промерзания и оттаивания пресных гидрокарбонатных кальциевых вод в конечном итоге через стадию гидрокарбонатных магниевых вод ведет к формированию гидрокарбонатных натриевых вод. Промерзание морских соленых вод приводит к значительному увеличению в их составе хлоридов кальция за счет кристаллизации сульфатов натрия и выпадения их из раствора.

Испарение — один из мощных факторов формирования минерализации и химического состава поверхностных и грунтовых 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 хлоридные.

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 вверх, 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. Внутригрунтовое испарение заключается в том, что молекулы воды, отрываясь от поверхности зеркала грунтовых вод, диффундируют в воздух. В пустынной зоне испарение, по-видимому, может происходить при любой глубине залегания грунтовых вод. Однако испарение может практически влиять на формирование состава грунтовых вод лишь при глубине залегания менее 2—2,5 м.

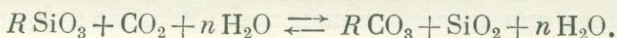
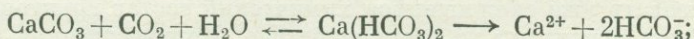
В засушливой зоне земного шара процесс испарения обуславливает постепенное концентрирование солей в грунтовых водах. Явление это хорошо прослеживается на примере грунтовых вод, формирующихся в замкнутых межгорных впадинах.

Процессы выветривания. Существенное значение в формировании химического состава природных вод имеет химическое и биологическое выветривание горных пород.

Основным агентом химического выветривания является атмосферная вода, действие которой усиливается растворенной в ней углекислотой. Значительную роль в процессах химического выветривания играет также кислород воздуха.

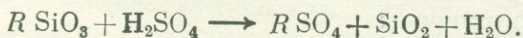
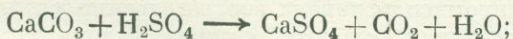
Химическое выветривание горных пород складывается из следующих более простых процессов: растворения, гидролиза, гидратации, окисления. Все перечисленные процессы являются экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла. Процессы растворения играют большую роль при выветривании некоторых осадочных 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. В результате выветривания магматических пород получают продукты трех типов: 1) остаточные образования; 2) переложенные осадки и 3) растворимые соли. Последние как раз и формируют ионный состав вод современной коры выветривания изверженных пород.

Различают два вида химического выветривания: углекислотное и сернокислотное. Наиболее характерным типом для формирования состава природных вод является углекислотное выветривание с его главным агентом — углекислотой. Интенсивность этого вида выветривания определяется концентрацией 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 слаборастворимый CaCO_3 , однако под воздействием продолжающегося процесса углекислотного выветривания возникает более растворимое соединение кальция в соответствии с первой реакцией.

Основным агентом сернокислотного выветривания является серная кислота, образующаяся при окислении сульфидов (например, FeS_2). Сернокислотное выветривание осуществляется по схеме



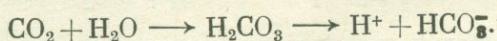
В горных породах сульфиды имеют спорадическое распространение, и поэтому сернокислотное выветривание интенсивно проявляется местами в соответствующих условиях.

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 тяжелых металлов Fe, Al, Cu и др.

Биологическим выветриванием называют процесс механического разрушения и химического изменения минералов горных пород под воздействием поселившихся на них организмов, продуктов жизнедеятельности последних и продуктов разложения органических остатков. Важный агент выветривания — растительность. Особенно интенсивно выветривание протекает там, где количество атмосферных осадков превышает испаряемость, а температура достаточно высока. Здесь создается мощная концентрация организмов, которые выделяют колоссальные массы органических кислот, активно способствующих преобразованию кристаллических решеток первичных минералов. Гумусовые кислоты имеют большое значение для формирования состава природных вод. Они наряду с двуокисью углерода придают воде свойства агрессивности к горным породам не только карбонатным, но и изверженным. Это значит, что состав природных вод обуславливается не простыми абиотическими реакциями гидролиза и растворения, а более сложным, хотя и более быстро протекающим процессом.

Почвы, как известно, обогащают воду ионами, газами, органическим веществом. Влияние почвенного покрова на формирование вод двойко: 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 отдадут в воду черноземные и каштановые почвы. И особенно сильно воздействуют на минерализацию фильтрующихся вод солончаковые почвы.

В ходе просачивания воды через почву вследствие окисления кислородом органического вещества изменяется также состав растворенных газов. Содержание кислорода при этом уменьшается, а количество двуокиси углерода соответственно увеличивается. Выделяющаяся угольная кислота служит источником образования гидрокарбонатных ионов:



При взаимодействии грунтовых вод с почвами кроме выщелачивания солей происходит метаморфизация состава воды под влиянием ионного обмена, процессов минералообразования или замещения уже имеющихся в почвах минералов другими. Интенсивность метаморфизации зависит от типа почвы, от содержания в ней коллоидов, обладающих способностью адсорбировать ионы, а также обменивать поглощенные ионы на ионы водных растворов.

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 присутствуют другие катионы. Почвы северных широт сильно выщелочены, и в поглощенный комплекс их наряду с Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} входят ионы водорода.

В районах с местным водным питанием почвенный покров является одним из ведущих факторов формирования грунтовых вод. Для пополнения запасов грунтовых вод существенное значение имеет 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».

Современные физико-географические условия оказывают влияние на формирование верхних горизонтов подземных вод, главным образом грунтовых. Мощности толщ 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 горизонтов.

Геологические факторы

К этой группе факторов принадлежат: 1) геологическое строение; 2) тектонические движения; 3) геостатическое давление; 4) геоморфология; 5) минеральный состав горных пород; 6) экзогенное минералообразование; 7) магматические процессы.

Геологические структуры являются косвенным фактором. От их типа зависит динамичность подземных вод, залегающих в данной структуре, влияющая непосредственно на минерализацию и химический состав последних. Н. К. Игнатович [40] предложил классификацию геологических структур по гидрогеологическим признакам, к которым отнес степень раскрытости структур, их проточность, промытость и степень дренируемости. Воды закрытых структур он считал преимущественно более древними и сильнее минерализованными, достигающими концентрации рассолов хлоридного натриево-кальциевого состава (тип IIIб). 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.

При интерпретации химического состава подземных вод должен быть принят во внимание характер напластования, залегания, чередования толщ пород. Чередование отложений разного состава при наличии водоупорных слоев приводит к образованию отдельных

горизонтов с различным составом вод. При отсутствии водоупоров формируются воды смешанного состава.

Тектонические движения принято делить на три типа: колебательные, складчатые и разрывные. Влияние этих типов движений на химический состав подземных вод различно. Колебательные движения выражаются в вертикальных поднятиях и опусканиях. Обычно положительные движения (поднятия) сменяются отрицательными (опусканиями). Однако на любом участке земной коры на фоне колебательных движений наблюдаются тенденции либо к постепенному опусканию, либо к поднятию.

Некоторые обширные территории находятся в стадии длительного опускания, охватывающего по своей продолжительности геологические периоды (Восточно-Сибирская платформа, Прикаспийская низменность и др.). При этом 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.

При положительных вертикальных тектонических движениях самые глубокие части бассейна могут быть вовлечены в зону интенсивного водообмена и это вызовет постепенное опреснение водоносных горизонтов артезианского бассейна. Данный процесс развивается с геологической медленностью. На первых стадиях промывки геологической структуры формируется вертикальная гидрохимическая зональность, которая может исчезнуть после вовлечения в кругооборот самых нижних горизонтов и выноса из них солей. Например, по расчетам Б. И. Куделина [61], опреснение Днепровско-Донецкого артезианского бассейна началось в миоцене и к настоящему времени произошло 500—750 циклов водообмена, что привело к накоплению в сеноман-альбском горизонте пресных вод.

Складчатые тектонические движения сопровождаются усилением миграции подземных вод. В результате этих движений наступает состояние динамического равновесия между зонами пресных, соленых и рассольных вод. На одних участках артезианского бассейна, подвергшегося воздействию складчатых тектонических движений, рассолы могут быть отжаты пресными водами на большую глубину, на других частях геологической структуры, наоборот, граница рассольной зоны может подняться значительно выше вследствие внедрения рассолов из нижних в вышележащие горизонты. В результате образуется весьма сложный гидрохимический профиль, который становится еще более сложным при наличии в геологической структуре неостывших магматических очагов (Кавказ).

Разрывные тектонические движения вызывают нарушения сплошности горных пород и образование трещин. Особое гидрогеохимическое 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. Циркуляция подземных вод может совершаться по тектоническим разрывам молодого возраста или по древним разрывам, но обновленным в альпийский горообразовательный период. Воды тектонических нарушений, отражая глубинную обстановку, обычно отличаются от других типов подземных вод как по химическому, так и по газовому составу.

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 результате могут произойти существенные изменения в составе вод этих горизонтов. 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 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 выжимается в более проницаемые пласты, играющие роль дрен, по которым происходит 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. Ход вытеснения и разгрузки седиментационных вод зависит от ряда факторов и главным образом от литологического состава вмещающего воду осадочного комплекса. 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 настоящее время изучение поровых растворов проводится с двойной целью: во-первых, для выяснения их роли в генезисе подвижных вод и, во-вторых, для установления метаморфизации самих поровых 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 выделить горные растворы методом опрессовывания в очень широком интервале давления — от долей килограмм-силы на квадратный сантиметр до 10 000 кгс/см². Опыты П. А. Крюкова 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.

Наиболее благоприятная обстановка для миграции поровых растворов из глин создается в артезианских бассейнах, характеризующихся в вертикальном разрезе чередованием глинистых, карбонатных и песчаных пород.

В отличие от инфильтрационных вод, воды, выжимаемые из глин, получили название элизионных от слова элизио (выжимание).

Геоморфология. Влияние этого фактора 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 водоносных горизонтов они принадлежат ко II или реже к I типам. В пониженных участках бассейнов, где движение вод замедленно, минерализация последних 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 хорошо прослеживается в межгорных впадинах. Свообразными геоморфологическими образованиями, располагающимися вдоль окаймляющих впадины склонов гор, являются конусы выноса. Огромные массы весьма пресных гидрокарбонатных вод, стекающих с гор, поглощаются верхней крупнообломочной частью конуса. В нижней части конуса верхние горизонты вод выклиниваются, что сопровождается выходом многочисленных источников. За время циркуляции в отложениях конуса несколько повышается минерализация воды, однако последняя остается пресной. Ниже конусов выноса располагается наклонная равнина, в пределах которой грунтовые воды приближаются к дневной поверхности. Минерализация их по мере движения к центру впадины увеличивается и достигает стадии солончатых вод. Еще ниже, в пределах межгорной низменности, под влиянием испарительного концентрирования грунтовые воды становятся солеными. Здесь формируются типичные грунтовые воды континентального засоления (терминология Г. Н. Каменского).

Минеральный состав и петрохимические особенности горных пород — ведущий фактор формирования минерализации и химиче-

ского состава подземных вод. Еще древнеримским ученым Плинием была высказана оригинальная мысль: «вода такова, каковы породы, через которые она протекает». 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. При одном и том же минеральном 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 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 породы.

В мономинеральных породах химический состав вод находится в соответствии с химическим составом и растворимостью самих пород. В полиминеральных породах химический состав воды отражает главным образом состав хорошо растворимых минералов. При большой разнице в растворимости сильно- и слабо растворимых минералов, образующих полиминеральную породу, влияние вторых может вообще не сказываться на химическом облике воды.

Главнейшими растворимыми минералами, определяющими в основном химию природных вод, являются, галит, гипс, кальцит, доломит. Такие хорошо растворимые минералы как мирабилит, астраханит, глауберит имеют узлокальное распространение. Залегающая на глубине каменная соль обогащает воды хлоридами натрия. Минерализация в этом случае резко повышается. Хлоридные натриевые высокоминерализованные воды и рассолы встречаются во многих районах земного шара. Их развитие совпадает с распространением соленосных фаций, путем выщелачивания которых они образуются.

Наличие в недрах гипсоносных фаций служит причиной появления сульфатных кальциевых вод. Минерализация таких вод обычно 2—3 г/л, что определяется величиной растворимости гипса. В концентрированном растворе хлористого натрия растворимость возрастает до 6—7 г/л. Воды с преобладанием ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными.

Экзогенное минералообразование. Образование гидрогенных минералов в осадках — одна 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 гидрогеохимии, 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 CaCO_3 . Лагунная стадия обычно начинается с садки гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вторым выпадает галит 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 кальцитовой и гипсовой седиментации уводятся из раствора ионы кальция и гидрокарбонатный и основная масса сульфатных. 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 MgSO_4 , KCl , 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 магниевонариевая, а в некоторых случаях даже хлоридная магниевая рапа.

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 взаимодействием водного раствора с во-

доносной породой (выщелачивание, катионный обмен, метасоматоз, диагенез и др.). 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.

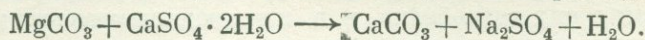
По мере увеличения минерализации сначала наступает стадия насыщения раствора карбонатами кальция и выпадение CaCO_3 в осадок, затем следует стадия гипсовой седиментации. Соответственно изменяется и соотношение в содержании отдельных ионов. Анализ многочисленных материалов по химическому составу грунтовых вод некоторых областей с засушливым климатом показал, что изменения в относительном содержании отдельных компонентов в процессе роста 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 в природе того или иного иона. В общем же процесс метаморфизации имеет такое направление: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$, т. е. гидрокарбонатные воды сначала метаморфизуются в сульфатные, а потом в хлоридные.

Если сульфатные кальциевые воды вступают в контакт с доломитами, то вследствие взаимодействия по схеме CaSO_4 (вода) + $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3 = 2\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4$ (вода) происходит увеличение содержания в воде магния в результате уменьшения кальция, и при этом вода обогащается сульфатами магния. Благоприятные условия для протекания означенного процесса создаются в районах, в строении которых участвуют перемежающиеся толщи доломитов и гипсов.

При действии содовых вод на гипс может происходить метасоматическое замещение гипса кальцитом и метаморфизация гидрокарбонатных натриевых вод в сульфатные натриевые по схеме



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



В результате течения последней реакции гидрокарбонатная магниевая вода метаморфизуется в сульфатную магниевую.

Магматические процессы производят резкие изменения в химическом составе подземных вод, обогащая их не только обычными ионами,

но и некоторыми специфическими магматическими компонентами. Значение ювенильного фактора можно установить путем изучения термальных вод вулканических областей (современных гидротерм). Согласно В. В. Иванову [38], химический состав современных гидротерм весьма разнообразен. Наряду с кислыми и очень кислыми высокоминерализованными растворами встречаются щелочные слабоминерализованные воды. Характерным компонентом большинства высокотемпературных углекислых терм являются хлориды, которые типичны вообще для всех подземных вод глубинной циркуляции. В термальных водах вулканических областей присутствуют высокие концентрации кремнекислоты, мышьяка, фтора, бора, сероводорода и прочих компонентов.

Вопрос о происхождении ионно-солевого состава современных гидротерм является дискуссионным. Ряд исследователей [102] полагает, что химический состав гидротерм определяется в основном магматическими эксгальциями и, в частности, один из основных компонентов этих вод (хлор) имеет преимущественно магматическое происхождение. Другие исследователи (А. М. Овчинников, В. В. Иванов и др.) генезис химического состава термальных вод вулканических областей объясняют процессами выщелачивания горных пород и особенное значение при этом придают породам вулканогенно-осадочного происхождения. Сами же по себе вулканические воды, по их мнению, имеют атмосферное происхождение, но вследствие высокой температуры и обогащения газами (CO_2 , H_2 и др.) они приобретают чрезвычайную агрессивность.

За последнее время высказываются крайние взгляды на роль ювенильного фактора [38], согласно которым огромные массы заключенных в недрах Земли рассолов хлоркальциевого типа имеют не морское происхождение, а являются продуктом магматогенной гидротермальной деятельности.

Гидрогеологические факторы

К этой группе относятся факторы гидродинамический и палеогидрогеологический. Они обычно лежат в основе интерпретации химического состава подземных и в особенности глубинных вод.

Гидродинамический фактор играет ведущую роль в образовании запасов подземных вод. Более сложной и менее изученной представляется роль гидродинамики в формировании минерализации и химического состава вод. Влияние рассматриваемого фактора довольно четко прослеживается на минерализации поверхностных водоемов. Главная причина различия минерализации вод озер заключается в интенсивности в них водообмена, т. е. в гидродинамических условиях.

Грунтовые воды, находясь под непосредственным воздействием атмосферных явлений, отличаются высокой динамичностью и непостоянством режима.

Ввиду неодинаковой проницаемости водоносных пород грунтовые воды движутся с различной скоростью, а местами приобретают даже

застойный характер. С указанным обстоятельством может быть связана различная минерализация вод на отдельных участках 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 вскрывает тонкозернистый материал с очень низкой водопроницаемостью.

Ведущее значение в формировании минерализации грунтовых вод все же следует отнести процессам выщелачивания и растворения. Поэтому и различия в минерализации и составе этих вод чаще всего обусловлены литологическими особенностями водовмещающих слоев, а 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. Там, где имеется интенсивный водообмен, соленосные и гипсоносные отложения, часто представляющие собой наследие предыдущих аридных эпох, не могут сохраняться сколько-нибудь длительное время.

Интенсивностью водообмена, зависящей от климатических факторов, определяется в значительной степени зональность грунтовых вод, почвенного покрова и растительности. Кроме того, в засушливые периоды происходит засоление грунтовых вод, а во влажные — их рассоление. В том и другом случае химический состав грунтовых вод метаморфизуется. В них появляются такие ассоциации ионов (соли), которые можно рассматривать как индикаторы совершающихся в водах гидрохимических процессов. Так, например, на последней стадии рассоления может сформироваться первый (содовый) тип вод.

Какова роль 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 испарение имеет для самого верхнего горизонта с открытой поверхностью. Если формирование ионно-солевого состава воды данного водоносного горизонта происходит путем растворения слагающих его пород, а другие источники поступления солей отсутствуют, то даже при медленном движении, очевидно, сформируются в слаборастворимых породах воды невысокой минерализации. Ускорение или замедление движения и здесь вызовет уменьшение или увеличение минерализации воды.

Наличие в породах включений легкорастворимых минералов (галита, мирабилита, гипса) способствует образованию вод высокой минерализации. При медленном движении здесь могут сформироваться рассолы. 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, и важнейшим фактором при этом является темп водообмена. В горноскладчатых областях он в несколько раз больше, чем на платформах.

Н. К. Игнатовичем [40] выделены три характерные зоны водообмена: 1) активного водообмена, 2) затрудненного водообмена и 3) застойного водного режима. С этими зонами связаны свои особые гидрохимические показатели. В зоне активного, или, лучше говорить, интенсивного (свободного) водообмена воды преимущественно пресные, в следующей зоне солоноватые и в нижней — соленые и рассолы. Согласно Н. К. Игнатовичу, самая благоприятная обстановка для образования высококонцентрированных рассолов создается на участках наиболее глубокого погружения засоленных пород, характеризующихся стабильным гидродинамическим и гидрохимическим режимом.

Говоря о роли фактора динамики по отношению к формированию минерализации подземных вод, следует принимать во внимание характер среды, в которой залегают подземные воды. Утверждение о прямой зависимости минерализации подземных вод от их динамики справедливо не во всех случаях. Оно предполагает наличие в водоносном горизонте первичных растворимых солей. В условиях застойности соли вновь не создаются, а перераспределяются между жидкой и твердой фазами или сформировавшиеся ранее высокоминерализованные воды лучше сохраняются от опреснения.

Палеогидрогеологический фактор используется обычно при решении сложных вопросов происхождения подземных рассолов. Термины «палеогидрогеология» и «палеогидрохимия» впервые введены в науку П. Н. Чирвинским. Под палеогидрогеологией он понимал «историческую динамику развития» подземных вод. Основная задача этой науки — восстановление гидрогеологических условий минувших геологических эпох. Палеогидрохимия разрабатывает частные вопросы палеогидрогеологии, относящиеся к выяснению химического состава древних подземных вод. Химический состав былых вод фиксируется во вторичных гидрогенных минералах, явлениях метасоматоза, в образовании рудных жил. Следовательно, по характеру вторичных минералов, по типам жил можно судить о минерализации и составе вод, циркулировавших ранее в толще пород.

Методы палеогидрогеологического анализа пока еще находятся в стадии разработки. Судьба подземных вод тесно переплетается с развитием земной коры, гидросферы, атмосферы и биосферы. Гидрогеологические условия находятся в определенной зависимости от развития физико-географических ландшафтов и геологических структур. Поэтому палеогидрогеология тесно связана с палеогеографией, палеотектоникой, палеоклиматологией и опирается в основном на данные этих наук. Достоверность палеогидрогеологических построений определяется полнотой геологической летописи в каждом

рассматриваемом районе, а также степени 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 о 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. Как известно, доломиты отлагаются при концентрации солей 70, а гипсы и ангидриты — 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 вод.

Физико-химические факторы

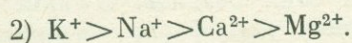
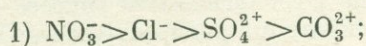
К данной группе факторов относятся химические свойства элементов, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, растворимость солей, диффузия, осмос, гравитационная дифференциация, смешение вод и катионный обмен.

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 различает внутренние и внешние факторы миграции. Сочетание внутренних и внешних факторов и определяет поведение химических элементов в природных водах. К внутренним факторам относятся такие характеристики элементов, как валентность, ионные радиусы, ионные потенциалы, к внешним — энергетика Земли, состав атмосферы, биогенные условия и климат.

Важными константами химических элементов является валентность и ионные радиусы, от которых зависит поведение ионов в водных растворах. Чем больше валентность для многих металлов, тем в общем менее растворимы соединения они образуют, тем, следовательно, ниже их миграционная способность. Одновалентные щелочные металлы образуют, как правило, легкорастворимые соединения (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3), двухвалентные щелочноземельные — менее растворимые соединения (CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3). Еще менее растворимы соединения трехвалентных металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} . Однако существует немало исключений, например MgSO_4 —

хорошо растворимая соль, а AgCl растворяется плохо. Разновалентные ионы одного и того же химического элемента характеризуются различной подвижностью в водной среде.

Подвижность гидратированных ионов тем больше, чем меньше ионные радиусы и валентность. Если принять во внимание величины указанных параметров, то наивысшей миграционной способностью должны обладать следующие ионы:



Знак неравенства показывает, что миграционная способность у нитратных и хлоридных анионов выше, чем у сульфатных и карбонатных; точно так же у катионов щелочных металлов подвижность будет больше, чем у катионов щелочноземельных. Однако в зависимости от характера среды подвижность ионов резко меняется. Так, нитраты вследствие усвоения их растениями и процессов денитрификации обычно целиком удерживаются в пути. Только в специфических условиях (пустыни, крупные населенные пункты) они способны скапливаться в грунтовых водах. Подвижность калия на самом деле значительно ниже, чем у 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, иод, бор и др.). Осаждение из раствора магния и образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит только в сильнощелочных водах, рН которых превышает 10,5. Для большинства элементов с повышением температуры рН осаждение 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.

Окислительно-восстановительные условия оказывают 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, приобретающего электроны. Поэтому и говорят об окислительно-восстановительных реакциях. Для элементов, способных менять свою валентность железа, марганца, ванадия, кобальта, никеля, урана, серы и др., процессы окисления и восстановления, как известно, играют решающую роль; последние переводят 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.

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 Fe^{2+} переходит в ион окисного Fe^{3+} железа, отдавая свой электрон. При этом раствор окисного железа будет обладать более высоким электрическим потенциалом, чем раствор закисного железа.

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^{3+} и Mn^{4+} , 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 в условиях интенсивного и более или менее продолжительного водообмена в породах, не содержащих органических веществ (нефть, уголь и пр.), достигает сотен метров, а в отдельных случаях 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. PbS , ZnS , CuS , HgS и др.

Знание величины E_h для зоны окисления сульфидных месторождений позволяет делать выводы о миграционной способности отдельных элементов, в частности их концентрации и рассеянии. По данным А. И. Перельмана, в природных водах зоны гипергенеза (так называется верхняя часть литосферы, в которой геологические процессы протекают в условиях низких температур и давлений) величина E_h обычно колеблется от +700 до -500 мв. Имеющиеся новые данные свидетельствуют о том, что величина E_h в кислородных водах обычно не ниже +(170 ÷ 180) мв. Величина E_h в водах изверженных пород зависит от присутствия в них эпигенетических органических веществ и при наличии последних имеет отрицательное значение даже на глубине первых десятков метров.

Растворимость солей. 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 концентраций. 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^{2+} 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^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-}) 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^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , поскольку эти анионы с Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют слабо растворимые соли. По мере роста минерализации главную роль приобретают сульфатные анионы, которые характерны для вод умеренной и повышенной минерализаций. В высокоминерализованных водах сульфатные ионы уступают свое первенство ионам хлора, образующим с главными катионами хорошо растворимые соли.

Класс силикатных и силикатно-гидрокарбонатных вод является начальным типом формирования природных вод. Ионы HCO_3^- (CO_3^{2-}) 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. В некоторых случаях гидрокарбонаты продолжают играть заметную роль и в более минерализованных водах. На следующих стадиях минерализации преобладающая роль принадлежит сульфатным ионам, которую они иногда 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 SO_4^{2-} с главнейшими катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Относительная роль ионов хлора по мере роста минерализации воды все время возрастает, и в сильноминерализо-

ванных водах и рассолах эти ионы, как правило, являются преобладающими.

Из сказанного можно заключить, что силикатные воды всегда будут маломинерализованными, 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 вод и даже весьма пресных хлоридных натриевых, хлоридных магниевых и хлоридных кальциевых вод. Такого рода исключения из общего правила, по-видимому, местами носят региональный характер и представляют специальный интерес.

Своеобразные гидрогеохимические условия создаются в рудных месторождениях, омываемых подземными водами. Г. Б. Свешников [94] 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.

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. Диффузионное перемешивание 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 концентраций солей (градиента концентрации dc/dh) 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).

Теория диффузии была развита еще в 1855 г. Фиком, который показал, что кинетика диффузии аналогична кинетике теплопроводности, развитой Фурье. Согласно первому закону Фика

$$dQ = -DS \frac{dc}{dh} dt,$$

где dQ — количество вещества, диффундирующего за время dt ; S — площадь той поверхности, через которую происходит диффузия; D — коэффициент диффузии, измеряемый количеством вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте $dc/dh = 1$.

Коэффициент диффузии в абсолютной системе единиц измеряется в квадратных сантиметрах в секунду. Для гидрогеохимических

расчетов его удобнее выражать в квадратных сантиметрах в сутки. Знак минус в формуле указывает на то, что перемещение (диффузия) вещества происходит в направлении убывания концентрации.

Изменение концентрации во времени определяется вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{dh} = D \frac{d^2S}{dh^2}.$$

Зная коэффициенты диффузии ионов, можно вычислить, используя приведенные уравнения, количество солей, диффундирующих в единицу времени при определенных значениях c и h . Поэтому определение коэффициентов диффузии является основным при любых расчетах в этой области.

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.

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. Более эффективным является диффузионное перемещение солей в условиях вынужденной конвекции. Коэффициенты диффузии ионов определяются экспериментально. Так, по данным Н. П. Затенацкой [36], среднее значение коэффициента диффузии ионов хлора для аральских глин равняется $0,31 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при влажности породы 24% и пористости $40,4\%$, для чеганских глин — $0,24 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при влажности 25% и пористости 42% .

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 изменений минерализации и химического состава вод. Однако слабая экспериментальная изученность подобных явлений затрудняет количественную оценку их с этой точки зрения в природе. Надо иметь в виду, что скорость диффузии, будучи пропорциональна градиенту концентрации, постепенно замедляется и диффузия прекращается при выравнивании концентрации, отчего диффузионный эффект действует на ограниченное расстояние 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 застойных условиях 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.

В практически водонепроницаемых глинистых породах, где прямая фильтрация воды при обычных гидравлических градиентах исключается, прямого фильтрационного выщелачивания, очевидно, быть не может. Однако если подобные глинистые породы, как это нередко бывает, трещиноваты или включают песчаные фильтрующие прослои, то в них может происходить диффузионное перемещение солей, приводящее в зоне интенсивного обмена к их рассолению [90].

По утверждению С. И. Смирнова [95], значение диффузии как фактора формирования минерализации и химического состава подземных вод сильно недооценивается. Согласно проведенным им теоретическим исследованиям этот фактор играет ведущую роль в процессах засоления и рассоления. Более того, диффузией определяется распределение солености подземных вод в вертикальном разрезе земной коры, иначе говоря, определяется тип гидрохимической зональности. Надо иметь в виду, что С. И. Смирнов в своих расчетах не опирался на экспериментальные данные, и поэтому его выводы следует рассматривать как предварительные, требующие опытной проверки.

Осмоз 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 килограмм-сил на квадратный сантиметр. В слабозасоленных породах они обычно находятся в пределах 1—2 кгс/см² и меньше. Осмотическое передвижение воды можно рассматривать как диффузию молекул воды в сторону их меньшей концентрации (из менее засоленных в более засоленные толщи и участки пород). Это перемещение взаимно связано с процессами диффузионного перемещения солей, идущего в противоположном направлении.

Исследования 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 в капиллярах вследствие разности концентраций на разных расстояниях от поверхности раздела вода — минерал.

Для объяснения причины образования высокоминерализованных подземных вод иногда привлекается так называемый фильтрационный эффект Д. С. Коржинского [53]. Сущность его заключается в том, что при движении природного раствора через пористые среды растворенное вещество при определенных условиях отстает от растворителя. Таким образом, при течении через грубые фильтры раствор течет слитно, а при течении через тонкие фильтры растворитель и растворенное вещество перемещаются до некоторой степени независимо с различной скоростью.

Фильтрационный эффект вызывает 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, радиусов гидратированных ионов, коэффициента диффузии и концентрации раствора. 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 для образования ореолов рассеяния элементов, выносимых из магматических пород. Роль же рассматриваемого фактора в формировании химического состава подземных вод представляется пока неясной. 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.

П. А. Крюков [60], основываясь на своих экспериментальных данных по исследованию состава водных выжимок из пород, считает указанную трактовку неверной. Если бы такой фильтрационный эффект наблюдался, то остающийся в грунтах раствор должен был бы

быть более концентрированным, чем выделенный. Однако произведенный П. А. 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.

Интересно отметить, что при фильтрации через сухие грунты может наблюдаться эффект не понижения, а повышения концентрации раствора в результате связывания воды твердой фазой.

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 наличии гидрогеологической связи между водоносными горизонтами. Различные по степени минерализации подземные воды стремятся занять гипсометрическое положение, соответствующие их удельному весу. Это является одной из причин часто наблюдаемого возрастания минерализации подземных вод по мере приближения к кристаллическому фундаменту.

Механизм перемещения вод с разной плотностью в пористой среде хорошо иллюстрирован экспериментами М. Г. Валяшко [46]. Подобное перемещение осуществляется струями тяжелых рассолов вниз, а более легких вод вверх. При этом растворы с различной плотностью ведут себя в значительной мере как несмешивающиеся жидкости. Равновесие наступает тогда, когда жидкости распределяются по плотности: с большей — внизу, с меньшей — вверху. Наличие глинистых труднопроницаемых прослоев, не меняя явления по существу, замедляет приход к равновесию.

Возможность конвекционного перемешивания подземных вод с различным удельным весом признается многими исследователями. Однако в достаточной мере мощных слоях глин передвижение гравитационной воды под действием силы тяжести сильно затруднено или исключено. Поэтому даже в закрытых артезианских бассейнах можно наблюдать залегание менее минерализованных рассолов под более минерализованными, если между ними имеется глинистый водоупор.

Гравитационной дифференциацией вод по плотности трудно объяснить происхождение глубинных рассолов типа IIIб. В связи с этим К. В. Филатовым [108] 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 ионы с наибольшей плотностью в течение геологической истории земной коры должны иметь преимущественное преобладание в нижних горизонтах осадочных пород.

Наиболее серьезной критике гипотеза К. В. Филатова подвергалась с физико-химических позиций. В настоящее время она почти не имеет сторонников.

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов по-другому объясняют причину нарастания минерализации с глубиной. Они связывают это явление с трансляционной дифференциацией растворов, которая имеет место 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.

На страницах данной книги не представляется возможным излагать такого рода гипотезы. Интересующихся отсылаем к нашей работе [87], в которой эти гипотезы подробно охарактеризованы, а также рассмотрены другие концепции о генезисе химического состава глубинных вод.

Смешение вод в природе представляет собой очень распространенное явление. Это один из наиболее быстро протекающих процессов, при котором могут одновременно захватываться очень большие объемы взаимодействующих вод. Данный процесс иногда неверно обозначают термином «метаморфизация вод». Впервые решение вопроса о смещении подземных вод было выполнено А. Н. Огильви при изучении причин загрязнения кислородского нарзана. Им было установлено и показано методом математического анализа, что при смещении двух различных вод (пресной и минеральной) получается серия промежуточных вод, по составу подчиняющаяся уравнению прямого вида

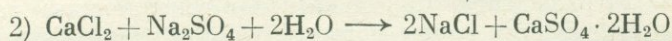
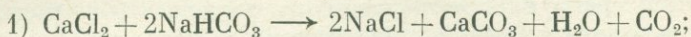
$$y = ax + b,$$

где x и y — 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 смещении двух основных вод.

Опыты по исследованию процесса смешения, поставленные Л. С. Балашовым [5], 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 осаждение соли из смешивающихся растворов. В процессе смешения природных вод компоненты одной воды P_1 взаимодействуют с таковым другой воды P_2 . В результате образуется вода иного состава P_3 и может выпасть твердый осадок Тв. Подобное взаимодействие изображается так:



Характер взаимодействия определяется минерализацией и химическим составом смешивающихся вод. Интенсивное выпадение осадка происходит при смешении вод, содержащих соли-антагонисты, например NaHCO_3 и CaCl_2 , Na_2SO_4 и CaCl_2 . В результате реакций



формируется новая вода, не похожая на исходные.

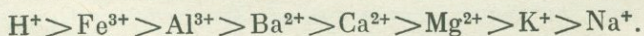
Течением данных реакций представляется возможным объяснить происхождение зоны хлоридных натриевых вод, прослеживаемой в некоторых артезианских бассейнах. Содержание хлоридов натрия в водах, сформировавшихся таким путем, иногда составляет 99%-экв.

Смешение вод сопровождается выпадением карбонатов кальция, магния, железа, гипса, кремнезема. С этим явлением иногда связана вторичная известковистость и загипсованность геологического разреза.

Катионный обмен. Поскольку свойства грунтов и почв в значительной степени связаны с составом обменных катионов, подробная характеристика этого физико-химического явления излагается в трудах грунтоведов и почвоведов. Нам необходимо выяснить роль катионного обмена в формировании химического состава подземных вод. Катионный обмен, являясь результатом взаимодействия, с одной стороны, тонкодисперсной части (глинистой) горных пород, а с другой — водного раствора, воздействует как на физические свойства породы, так и на химический состав воды.

Интенсивность катионного обмена зависит от многих факторов, главными из которых являются степень дисперсности породы, природа обменивающихся катионов, величина рН среды, концентрация электролитов в растворе. Обычно чем выше дисперсность породы, тем больше способность ее к обмену. Поэтому влияние катионного обмена на химический состав воды заметно сказывается в глинах и в глинистых породах.

Изучение обменных реакций показало, что поглощение катионов при прочих одинаковых условиях зависит от их валентности, т. е. чем выше валентность, тем сильнее они поглощаются и удерживаются породой. Если же катионы имеют одинаковую валентность, поглощение растет с ростом атомной массы. По энергии обмена катионы располагаются в следующий ряд (по К. К. Гедройцу):

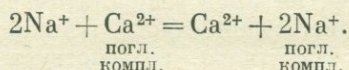


Особую роль в реакциях катионного обмена играет ион водорода. Его энергия обмена выше не только одновалентных, но и двухвалентных катионов. Из сказанного можно заключить, что если кальциевая вода циркулирует среди пород, в поглощенном комплексе которых присутствует натрий, то кальций, обладающий большей энергией обмена, будет энергично вытеснять натрий из породы, становясь

на его место. Эта реакция ввиду ее обратимости не дойдет до конца. Однако в результате ее течения ионы натрия приобретут в растворе доминирующее значение и вода из кальциевой метаморфизуется в натриевую.

Реакция среды влияет на величину поглощения катионов. Чем больше водородных ионов присутствует в воде, тем сильнее они препятствуют вхождению других катионов в коллоидный комплекс. Обменная способность почвы повышается при увеличении рН раствора, с которым почва находится в равновесии. В частности, при увеличении рН среды от 6 до 11 емкость обмена может увеличиться в 2—3 раза.

Концентрация электролитов в растворе играет существенную роль в адсорбционно-обменных процессах. Наблюдения показывают, что с увеличением концентрации обменная способность возрастает. Так, если концентрация натрия достаточно велика, то часть ионов кальция из поглощающего комплекса будет вытеснена ионами натрия. Следовательно, между поглощающим комплексом породы и взаимодействующим с ним ионным составом воды будет устанавливаться подвижное равновесие, при котором количество поглощенных катионов того или иного вида будет зависеть как от адсорбционной способности, так и от их концентрации. Это равновесие ионного состава воды с поглощающим комплексом (далее в реакциях — погл. компл.) породы может быть изображено следующей схемой:



Равновесие сдвигается вправо при увеличении концентрации ионов Na^+ и влево при ее уменьшении или при увеличении содержания ионов Ca^{2+} .

В горных породах 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 могут лишь с трудом переходить в раствор в результате разрушения решеток при выветривании (необменные катионы). Обменные катионы в породах имеют различное происхождение. Они появляются при выветривании пород в результате перехода катионов из необменного состояния в обменное, в результате поглощения катионов терригенным материалом из вод бассейнов, в которых этот материал отлагался, и поглощения катионов из подземных вод, просачивающихся через толщу пород. В последних двух случаях происходит обменная реакция и часть обменных катионов, содержащихся ранее в породах, переходит в подземные воды. Стало быть, для суждения о характере поглощенного комплекса пород нужно знать последние этапы истории их формирования.

В \diamond природных водах совершается главным образом катионный, а не анионный обмен. Объясняется это тем, что коллоидный состав пород и почв образуется преимущественно из SiO_2 , Al_2O_3 и других

отрицательно заряженных мицелл, 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.

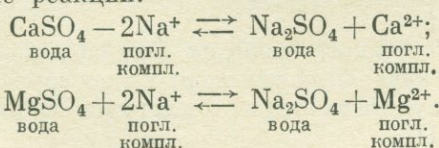
В изверженных породах поглощенный комплекс как таковой отсутствует, но в продуктах их выветривания обменные катионы могут содержаться в достаточном количестве, характер которых в первую очередь будет определяться составом присутствующих в материнской породе плагиоклазов. Состав же последних меняется в довольно широких пределах в зависимости от преобладания в них альбитовой или анортитовой молекулы. В первом варианте плагиоклаз является преимущественно натриевым соединением, и в продуктах разрушения такого плагиоклаза содержится обменный натрий. Во втором варианте плагиоклаз представляет собой кальциевое образование, в соответствии с чем 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.

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. Поэтому различают континентальный и морской облик состава поглощенных оснований. Первый характеризуется преобладанием поглощенного кальция над поглощенным натрием, второй, наоборот, — поглощенного натрия над поглощенным кальцием.

Отмеченная выше прямая зависимость характера поглощенного комплекса породы от материнского субстрата и условий первоначального образования осадка не всегда может сохраняться; она 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 преобразуется как поглощенный комплекс породы, так и сама вода.

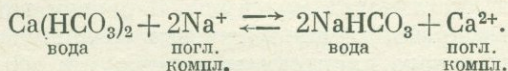
Приведем несколько конкретных примеров изменения (метаморфизации) воды под влиянием обменных реакций, протекающих в водонесных горизонтах.

Если сульфатные кальциевые или магниевые континентальные воды фильтруются через глинистые породы морского происхождения, обычно содержащие обменный натрий, то при этом протекают следующие обменные реакции:



В результате приведенных реакций катион натрия переходит из поглощенного комплекса в раствор, в связи с чем вода из сульфатной кальциевой (магниевой) метаморфизуется в сульфатную натриевую, а поглощенный комплекс глины из типично морского натриевого превращается в типично континентальный магниевый-кальциевый.

Сульфатные натриевые воды редко бывают первичными, они образуются в результате метаморфизации вод другого состава. Аналогичное происхождение могут иметь и гидрокарбонатные натриевые (содовые) воды. Содообразование иногда изображают в виде такой схемы:



Процессы засоления и рассоления подземных вод, если они совершаются в химически активной среде, могут сопровождаться реакциями адсорбционного обмена. Как известно, умеренно минерализованные воды чаще относятся к типу II (сульфатно-натриевому). Возьмем такой состав за исходный и посмотрим, какие преобразования могли бы произойти в подобной подземной воде при условии ее прогрессивного засоления. До начала рассматриваемого процесса вода находилась в состоянии равновесия с вмещающими ее породами. В ходе увеличения минерализации и соответственно содержания 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 обычно знаменуется исчезновением из раствора сульфата натрия и появлением в нем хлоридов магния, при этом тип II метаморфизуется в тип IIIa (хлормагниевый). 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 (хлоркальциевый).

Описанный ход метаморфизации М. Г. Валяшко [45] называет прямым, причем за начальную стадию метаморфизации принимается тип I. 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, причем образуются, как правило, воды слабовыраженного типа IIIб.

В химически пассивных 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 перейден в тип IIIa.

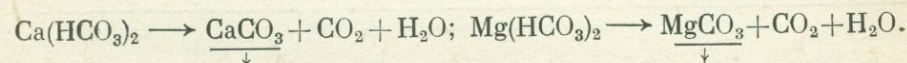
При рассолении изменение состава грунтовых вод может совершаться в обратном порядке (обратная метаморфизация, по М. Г. Вальяшко), т. е. следующим образом: тип IIIб → тип IIIа → тип II → тип I.

Таким образом, появление соды в грунтовых водах можно рассматривать как показатель далеко зашедшего процесса их опреснения вследствие изменения гидродинамических условий. Содовые воды иногда возникают на участках выщелачивания и промыва пород и почв.

Физические факторы

К рассматриваемой группе факторов относятся температура, давление, внутригрунтовое испарение, время, пространство.

Колебания температуры изменяют свойства воды как растворителя; с повышением температуры изменяется растворяющая способность воды (табл. 9). Некоторые типы вод образуются и могут существовать только в определенных термодинамических условиях. К числу таковых принадлежат гидрокарбонатные магниево-кальциевые воды. С возрастанием температуры карбонаты кальция и магния выпадают из раствора. Растворимость CaCO_3 при содержании CO_2 0,03% при 0°C равна 0,080 г/л, а при 30°C — 0,052 г/л. Растворимость MgCO_3 в воде, насыщенной CO_2 , с увеличением температуры от 13 до 100°C уменьшается от 28,4 г/л до нуля. Как известно, при кипячении имеет место полное разложение гидрокарбонатов кальция и магния по схеме



Таким образом, по мере опускания вод в глубинные зоны с высокой температурой будет происходить направленный процесс постепенного разложения растворенных в водах гидрокарбонатов кальция и магния, за исключением участков, благоприятных для их устойчивости. В сказанном можно убедиться на примере районов с глубокой циркуляцией подземных вод и с развитием геохимически инертных пород. Слабоминерализованные термы 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

Таблица 9

Изменение растворимости Na_2CO_3 и Na_2SO_4 , г/100 г воды

Соль	Температура, °C						
	0	10	20	30	40	50	60
Na_2CO_3	7,0	12,5	21,5	40,8	50,0	—	46,6
Na_2SO_4	5,0	9,0	19,2	41,0	48,0	46,8	45,3

воды становятся неустойчивыми и метаморфизуются в силикатно-гидрокарбонатные натриевые, что сопровождается образованием минерала кальцита.

На растворимость кремнекислоты температура также оказывает большое влияние. В системе кремнекислота—вода, изученной в интервале от 0 до 200° С, зависимость растворимости от температуры носит линейный характер [58]. Температурный коэффициент равен 4 (мг/л)/град, т. е. при 200° С растворимость кремнекислоты достигает 800 мг/л. В обычных условиях растворимость кремнекислоты очень низкая.

Растворимость Na_2CO_3 и Na_2SO_4 сильно изменяется при сравнительно незначительных колебаниях температуры, поэтому осенью в соляных озерах соответствующего химического типа происходит садка соды или мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Как явствует из табл. 10, наибольшей растворимостью из хлоридных солей обладает хлористый кальций, а наименьшей — хлористый натрий. Точно также повышение температуры слабее всего сказывается на растворимости NaCl . Если в интервале от 0 до 200° С растворимость NaCl увеличивается всего на 20%, то MgCl_2 — на 66%, а KCl и CaCl_2 — в 2 раза.

Таблица 10

Растворимость хлоридных солей в зависимости от температуры

Температура, °С	Растворимость солей, % (по массе)			
	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
0	26,3	21,9	34,6	37,3
30	26,5	27,2	35,9	52,5
60	27,1	31,4	38,0	57,8
100	28,2	35,9	42,2	61,3
200	31,5	44,9	57,5	75,7
300	37,5	54,0	67,8	80,0
400	46,6	63,4	—	—
500	55,0	73,1	—	—

Давление. Одновременно с увеличением температуры с глубиной изменяется и давление. Последнее, если исходить из того, что средняя плотность пород верхней части литосферы равна 2,79, возрастает на протяжении 1 км на 279 кгс/см². Если принять среднюю плотность воды равной 1,00, то на глубине 1 км гидростатическое давление будет достигать 100 кгс/см². 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. Эмпирических данных по этому поводу очень немного.

По термодинамическим расчетам растворимость солей с увеличением давления на 100 кгс/см² увеличивается следующим образом, %: CaCO_3 — на 7,5, ангидрида CaSO_4 — на 7,7, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — на 5,7, флюорита CaF_2 — на 3,3.

В. И. Манихин [66] исследовал растворимость ангидрита при давлениях 500, 1000, 2000 и 3000 кгс/см² и температурах 30, 40 и 50° С. Результаты его определений сведены в табл. 11.

Таблица 11

Растворимость CaSO₄ в воде (г/100 г раствора) при различных давлениях и температурах, по В. И. Манихину

Давление, кгс/см ²	Температура, °С		
	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

Как видно из результатов, приведенных в табл. 11, растворимость CaSO₄ при исследованных температурах с повышением давления сильно возрастает. Более интенсивно она увеличивается с повышением давления при температуре в 50° С. Интересно отметить, что зависимость растворимости CaSO₄ от температуры при разных давлениях неодинаковая. Если при атмосферном давлении с увеличением температуры растворимость этой соли вообще падает, то при давлении 3000 кгс/см² наблюдается обратная зависимость: растворимость CaSO₄ с увеличением температуры от 30 до 50° С возрастает от 1,90 до 3,0 г/100 г раствора. Следовательно, на больших глубинах условия равновесия в растворах будут совершенно иными, чем на поверхности.

Н. И. Хитаров [111], экспериментально изучавший растворимость кремнезема при высоких температурах (300—600° С) и высоких давлениях (1000—4000 кгс/см²), пришел к выводу, что в подобных условиях значение величины перехода в раствор кремнезема достигает нескольких граммов на литр.

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 водою двуокиси углерода целый ряд минералов, элементы которых ранее удерживались в растворе, начнут отлагаться.

Процесс испарения является главным фактором формирования минерализации и химического состава поверхностных и грунтовых вод в аридных климатических условиях. Существование в природе внутригрунтового (внутрипородного) испарения подтверждается наблюдениями. В. Н. Кунин [64] приводит ряд доводов в пользу наличия подземного (грунтового) испарения с поверхности зеркала грунтовых вод пустынной зоны 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.

Вопрос о существовании подземного испарения на больших глубинах дискусионен. Никаких конкретных данных по этому поводу пока не имеется. В начале XX в. американские геологи Миллс и Уэльс предложили гипотезу, объясняющую высокую минерализацию вод нефтяных месторождений подземным испарением. Возможность увеличения минерализации подземных вод вследствие испарения признавали такие ученые как акад. В. И. Вернадский и известный гидрогеолог-нефтяник В. А. Сулин.

Гипотеза подземного испарения в несколько иной модификации пропагандировалась М. Е. Альтовским. Действием указанного фактора автор объяснял высокую минерализацию застойных вод, находящихся на больших глубинах в течение многих миллионов лет. И так как высокоминерализованные воды и рассолы широко распространены, подземное испарение должно быть фактором не местного, а регионального значения.

Для того чтобы вода испарялась, должна быть свободная газовая фаза. Таковой, по М. Е. Альтовскому, в глубинных водоносных горизонтах служат непрерывно образующиеся газовые пузырьки: на смену поднявшимся вверх газовым пузырькам, уносящим с собою пары воды, появляются новые. Формирование пузырьков обуславливают разнообразные газы, главным образом биохимического происхождения. М. А. Альтовский не объясняет механизм образования пузырьков и не указывает, какие газы способны на больших глубинах образовывать свободную газовую фазу, где господствуют огромные давления, сильно повышающие растворимость газов. Вследствие этого гипотеза подземного испарения представляется мало обоснованной. Надо полагать, что в специфических условиях (нефтяные и газовые месторождения) подземное испарение играет какую-то роль в повышении минерализации воды.

Время — один из важных факторов формирования подземных вод, так как тектонические движения, минералообразование и другие процессы, вызывающие изменение состава вод, совершаются с геологической медленностью. В рассолении геологических структур, некогда пропитанных морскими водами или содержащих твердые соли, время приобретает большое значение. Процессы выноса солей становятся заметными в ходе геологического времени. Об этом можно судить хотя бы потому, что грунтовые воды ашшеронских и хазарских отложений Прикаспийской низменности до сих пор несут на себе следы морского покрытия. Конечная стадия рассоления осадочных толщ, содержащих морские соли, характеризуется иногда появлением вод типа I.

Пространство или длина путей циркуляции. Значение этого фактора можно выразить следующим: 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. О длительности пребывания вод в недрах судят по содержанию в них гелия. С гидрoхимической точки зрения особый интерес представляют короткие пути циркуляции. Изучая воды в пределах начальных коротких путей, можно увидеть тесную связь состава воды с петрографическим типом породы и выяснить источники поступления в воду микроэлементов.

Для уяснения той роли, какую играет фактор пространства в формировании химических типов, сравнивают между собой составы вод какого-нибудь артезианского горизонта, пробы которых были отобраны из скважин, расположенных на разном расстоянии (порядка несколько километров) от области питания, а также с составом воды в самой области питания. В результате выявляются труднообъяснимые изменения как минерализации, так и химического состава.

Сосредоточивая внимание на пространстве, опускают из виду 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. Следовательно, сравнивается состав вод, различных по генезису. Такого рода сопоставления будут правильными, если они ведутся с учетом фактора времени и на базе палеогидрогеологического анализа.

Биологические факторы

К указанным факторам относится деятельность растений и микроорганизмов. Эти факторы обуславливают, с одной стороны, биогенную метаморфизацию подземных вод, а с другой — обогащают в некоторых случаях воды микрокомпонентами.

Растительность является важным фактором формирования химического состава грунтовых вод в аридных климатических условиях. Транспирируя огромное количество влаги, растительность вызывает интенсивное понижение уровня, увеличение минерализации грунтовых вод и связанное с последним изменение их химического состава. Ввиду избирательного поглощения ионов растениями в результате указанного процесса может измениться рН и химический тип воды. 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.

Среди растений выделяется так называемая группа фреатофитов, наиболее тесно связанная с грунтовыми водами. К этой группе растений относятся осока, камыш, рогоза, тростник, а также целый ряд древесной и кустарниковой растительности. Все виды фреатофитов обладают хорошо развитой корневой системой, проникающей иногда на глубину до 20—30 м.

К группе фреатофитов относятся соленакопляющие виды растений — галофиты, у которых лучше выражена избирательная способ-

ность по отношению к ионам хлора. Если, например, кермек и полынь произрастают на одной и той же почве, то кермек поглощает из них преимущественно сульфаты, а полынь — хлориды.

Тяньшаньская ель и сибирская лиственница обладают способностью аккумулировать кальций. После их отмирания кальций не возвращается в воду, а удерживается почвой, обуславливая появление азональных почв. Растительность оказывает влияние на характер почвенных реакций. Так, хвойные леса способствуют усилению кислотности благодаря кислым свойствам их органических остатков (рН водной вытяжки из хвои равен 4,0). Лиственные леса и травянистая растительность, наоборот, благоприятствуют накоплению оснований в почвенных растворах. Смена хвойных лесов лиственными сопровождается изменением рН грунтовых вод.

Выделяя CO_2 , корни растений понижают рН почвы и способствуют переходу в раствор многих минеральных веществ. Концентрация ионов HCO_3^- в почвенных растворах и грунтовых водах зависит от содержания CO_2 в почвах. В карстовых водах р. Янцзы, где развита пышная субтропическая растительность, концентрация гидрокарбонатных ионов достигает 300—400 и даже 500 мг/л [51].

Известны растения, в золе которых содержится много железа, марганца, меди и других микрокомпонентов. На основании изучения зависимости между химическим составом горных пород, почв, подземных и поверхностных вод, с одной стороны, и внешними обликами, видами, распространением и химическим элементарным составом золы растений — с другой, разработан геоботанический метод поисков подземных вод и месторождений полезных ископаемых.

В гумидном климате в период вегетации растения могут вызвать некоторые изменения в химическом составе вод маломощных горизонтов с замедленным водообменом.

Микроорганизмы играют особо важную роль в процессах метаморфизации химического состава подземных вод. Исследования последних лет показали, что микроорганизмы способны развиваться как в неглубоких грунтовых водах, так и в водах, циркулирующих на глубинах 1000 м и более. Микробы могут существовать в довольно широких температурных пределах — от нескольких градусов ниже нуля до 85—90° С выше нуля. Диапазон минерализации вод, при котором обитают микроорганизмы, также велик: существуют галофильные бактерии, обитающие в соленых водах. Однако высокая минерализация и слишком высокая температура угнетающе действует на деятельность бактерий.

До настоящего времени состав и распределение микроорганизмов в подземных водах изучены слабо. Имеющиеся микробиологические данные относятся главным образом к водам районов нефтяных месторождений. Микроорганизмы для своей жизнедеятельности нуждаются в органическом веществе.

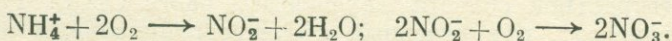
Различают бактерии аэробные и анаэробные. Первые живут и развиваются только при наличии свободного кислорода, который используется ими для дыхания. Вторые живут при отсутствии или

при ограниченном доступе свободного кислорода и необходимый для них кислород черпают из кислородсодержащих органических соединений (например, углеводов) или из минеральных солей — нитратов, сульфатов и пр.

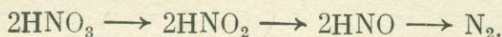
Аэробные условия характерны для поверхности суши, для речных и озерных водоемов и неглубоких морей. Анаэробная бактериальная деятельность протекает в застойных водных бассейнах — болотах, озерах, лиманах, на дне глубоких морей и в толще осадочных пород ниже зоны аэрации.

В подземных и нефтяных пластах установлены разнообразные группы бактерий. К их числу принадлежат десульфатирующие бактерии, аммонификаторы, денитрификаторы, нитрификаторы и многие другие. Десульфатирующие бактерии относятся к числу анаэробных форм. С их жизнедеятельностью связаны процессы восстановления сульфатов и образование сероводорода. В результате десульфатизации из воды исчезают сульфатные ионы, появляется сероводород и углекислый газ, меняется химический тип воды. Исследования показали, что десульфатирующие микроорганизмы широко распространены в водах нефтегазоносных структур. В водах не нефтегазоносных структур сульфатовосстанавливающие бактерии встречаются реже.

Аммонификаторы — бактерии, продуцирующие аммиак за счет разложения органических веществ, содержащих в своем составе белок. Нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов и нитратов. Реакции идут по схемам



Денитрификаторы разлагают нитриты и нитраты с выделением свободного азота:



В разрезе земной коры намечаются три микробиологические зоны, отличающиеся друг от друга по характеру, численности микробов и по специфике их биохимической деятельности. Наиболее богата населена бактериями верхняя почвенная зона глубиной от 0,5 до 1,5 м. Ниже почвенной 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 [57], подземные воды в открытых структурах содержат весьма богатую и разнообразную микрофауну. В водах полураскрытых структур развиваются преимущественно анаэробные формы бактерий (например, десульфатирующие бак-

тери). Подземные воды гидрогеологически закрытых структур большей частью отличаются бедностью микробным населением.

В заключение подчеркнем, что в истории формирования любой природной воды биохимические факторы играют ту или иную роль. Для микроорганизмов эта роль контролируется количеством органического вещества, температурными условиями, минерализацией и составом вод, интенсивностью водообмена и т. д.

Искусственные факторы

К числу искусственных факторов относятся эксплуатация подземных вод, сброс в подземные горизонты вод промышленными предприятиями, разработка полезных ископаемых, гидротехническое строительство, орошение и обводнение земель и другие факторы, связанные с хозяйственной деятельностью человека.

При эксплуатации подземных вод изменения их состава разнообразны. В одних случаях увеличиваются их общая минерализация или содержание отдельных компонентов; в других — они уменьшаются; иногда изменяется химический тип воды. Отмечаются случаи загрязнения подземных вод. Наблюдения показывают, что изменения состава подземных вод во времени отстают (до 7 лет и более) от момента возникновения фактора, влияющего на это изменение.

Н. А. Плотников [80] приводит некоторые данные и выводы, основанные на опыте весьма длительной эксплуатации грунтовых вод в центральной области Европейской части СССР. Так, водоносный горизонт, приуроченный к флювиогляциальным и древнеаллювиальным песчано-гравелистым отложениям мощностью до 15—30 м, интенсивно эксплуатируется в течение более 100 лет. За указанное время минерализация воды этого горизонта на участке водозабора увеличилась с 145 до 502 мг/л, содержание SO_4^{2-} — с 5—8 до 140 мг/л и жесткость — с 2,2 до 7,7 мг-экв/л. Причина этого явления заключается в усилении процессов окисления в зоне аэрации, мощность которой вследствие падения уровня грунтовых вод увеличилась. В результате окисления нерастворимые соединения серы перешли в растворимые и выщелачиваются водой.

В ходе эксплуатации пресных подземных вод, дренировавшихся в естественных условиях морем или другими солеными водоемами, может возникнуть обратное явление — поступление соленых вод из моря в водоносный горизонт. Подобный процесс происходит особенно легко в тех случаях, когда водозаборы подземных вод близко расположены от моря или соленого водоема и уровни подземных вод при эксплуатации опускаются ниже уровня поверхностных соленых вод. Явления засоления пресных подземных вод солеными водами наблюдаются на юге европейской части СССР. Например, через 5 лет эксплуатации минерализация воды некоторых скважин, заложенных в 500—800 м от берега моря в сарматском известняковом водоносном горизонте, увеличилась с 0,3—1,0 до

1,8—2,2 г/л, т. е. вода стала непригодной для питьевого водоснабжения.

Увеличение минерализации пресных подземных вод при их эксплуатации в результате подсосывания соленых подземных вод на других участках того же водоносного горизонта можно наблюдать в лиманах Прикаспийской низменности, в полупустынях и пустынях Средней Азии и во многих местах с пестрой минерализацией грунтовых вод. При наличии гидрогеологической связи между водоносными горизонтами аналогичное явление может происходить и в результате подсосывания минерализованных вод из других водоносных горизонтов. Это поступление иногда возникает по причине неудовлетворительного состояния эксплуатационных скважин.

При эксплуатации подземных вод в районе водозаборов образуются депрессионные воронки с пониженным давлением по сравнению с окружающими участками. Поэтому подземная вода, притекающая к водозаборам, попадает из зоны более высоких давлений в зону меньших давлений. С указанным обстоятельством может быть связано выделение из воды части свободной углекислоты и выпадение в осадок карбонатов железа и щелочноземельных металлов, что обуславливает метаморфизацию химического состава извлекаемой воды.

Крупные общерайонные воронки депрессий размерами в поперечнике в несколько десятков километров (радиус влияния достигает 100 км и более), развивающиеся в пьезометрической поверхности подземных вод артезианских бассейнов, можно рассматривать как своеобразные «окна» разгрузки, к которым возможно подтягивание вод из нижерасположенных водоносных горизонтов. В литературе описаны случаи повышения минерализации подземных вод, используемых для водоснабжения, в результате подсоса нижележащих соленых вод (южное крыло Подмосковского артезианского бассейна).

Отметим еще одно интересное явление, которое иногда сопутствует эксплуатации подземных вод. При интенсивной откачке подземных вод, приводящей к уменьшению пьезометрических уровней, снижается гидростатический напор, действующий на водоупорные и вышележащие породы. Образующийся при этом спад давления на контакте водоупорных глинистых пород и водоносных отложений вызывает уплотнение глин за счет воды, выжимаемой (выдавливаемой) из них. Последняя поступает в водоносный горизонт, изменяя химический состав его вод.

Факты оседания земной поверхности в результате высокодебитных откачек, вызывающих падение напора подземных вод, отмечены в ряде районов США. По данным американских исследователей, при снижении напора подземных вод происходит интенсивный процесс отсасывания воды из глинистых отложений, а следовательно, и уплотнение глин. Согласно их расчетам в геологических условиях района Хьюстон — Галверсон (Техас) примерно шестая часть водопритоков поступает за счет вод из глин [26].

В нашей литературе подобное явление не описано, хотя оно имеет, по-видимому, важное значение при оценке влияния деятельности человека на процессы формирования подземных вод.

Для иллюстрации кратко остановимся на изменении химического состава подземных вод территории Москвы, происшедшем под влиянием деятельности человека, нарушившей естественную гидрогеологическую обстановку. Изменению подвергались главным образом горизонты грунтовых вод, а также водоносные горизонты верхних, средних и нижних каменноугольных отложений. Естественный режим более глубоких горизонтов почти не затронут воздействием человека.

На территории Москвы во многовековом разрезе наблюдается процесс постепенного понижения уровня подземных вод. Подобное явление отмечается в ряде городов мира (Лондоне, Париже, Берлине, Мехико, Токио и др.). Жизнь городов накладывает свой отпечаток на химический состав подземных вод. Изменения происходят обычно в сторону повышения минерализации, жесткости и загрязнения вод органическими соединениями.

Согласно Ф. В. Котлову [56], в составе подземных вод территории Москвы увеличивается содержание хлоридов, сульфатов, углекислоты, соединений азота, различных редких элементов. Возрастает пестрота ионного состава и значений рН. На территории города можно встретить наряду с нейтральными резко кислые и резко щелочные воды и самые разнообразные (по соотношению в них катионов и анионов) химические типы вод. С глубиной влияние искусственных воздействий на химический состав подземных вод уменьшается. Глубокие воды девонских и рифейских отложений пока еще не затронуты влиянием деятельности человека, химизм же всех вышележащих водоносных горизонтов (C_1 , C_2 , C_3) и грунтовых вод изменяется с нарастающей интенсивностью.

Одна из главных причин большого загрязнения грунтовых вод Москвы состоит в том, что области питания часто совпадают с областью распространения. Для общего представления укажем, что минерализация грунтовых вод в направлении от окраин к центру в среднем возрастает в 5 раз. Содержание хлоридов местами увеличивается в 10 000, натрия и калия (суммы) в 300, сульфатов — в 165 раз и т. д.

Для подземных вод особенно опасен сброс в них химически загрязненных производственных стоков. Попадая в подземный источник водоснабжения, последние изменяют качество воды в нем и на многие годы делают его непригодным для питьевого водоснабжения. Загрязнение подземных вод нередко обнаруживается лишь спустя много лет, иногда даже далеко от очага загрязнения.

Подверженность водоносного горизонта загрязнению зависит от фильтрационных свойств пород кровли и водовмещающей толщи, а также от химического состава промышленных стоков и других факторов. Сама по себе природная вода обладает удивительным свойством самоочищаться при движении. Даже в поверхностных

водотоках благодаря естественному аэрированию загрязненная вода, пройдя определенный путь, может полностью освободиться от вредных примесей и сделаться пригодной к употреблению. Однако самоочищающая способность водного объекта часто бывает недостаточной, чтобы справиться с тем количеством вредных веществ, которые в него сбрасываются, и он становится загрязненным на всем своем протяжении.

В пористой среде процесс самоочищения совершается значительно быстрее. Большое значение при этом имеет устойчивость компонентов загрязнения и способность их адсорбироваться коллоидной фракцией водоносных пород. Особенную опасность представляют долгоживущие радиоактивные элементы, например стронций-90.

Проблема сбросов промышленных стоков приобретает сейчас исключительно серьезное значение. Развитие некоторых видов производства, в частности содового, лимитируется не недостатком сырья, а отсутствием рациональных способов избавления от вредных жидких отходов.

Гидротехнические сооружения нарушают естественный режим подземных вод. В результате более интенсивной циркуляции и смешения вод разного состава возникает вода иного состава, нередко агрессивного характера. На примере района Камской гидроэлектростанции, расположенной в среднем течении р. Камы, В. П. Зверевым [37] наглядно показано изменение насыщенности подземных вод CaSO_4 под влиянием инженерной деятельности человека. В настоящее время воды всех водоносных горизонтов получают питание из водохранилища и разгружаются в пределах нижнего бьефа и чем выше расположен водоносный горизонт, тем с большей интенсивностью совершается в нем водообмен и тем большие изменения претерпевает химический состав его вод.

В 1957 г. (через три года после заполнения Камского водохранилища) воды верхнего водоносного горизонта в районе плотины были почти повсеместно ненасыщены сульфатами кальция. В 1963 г. величина дефицита насыщения еще более увеличилась. В результате усиления инфильтрации речных вод под большей частью плотины находятся высокоагрессивные по отношению к гипсу воды.

Для иллюстрации приводим некоторые данные из работы В. П. Зверева (табл. 12).

Таблица 12

Изменение минерализации подземных вод в районе Камской ГЭС

Скважина	Дата отбора пробы	Минерализация, г/л	Скважина	Дата отбора пробы	Минерализация, г/л
212	XI 1957 г.	3,60	178	XI 1957 г.	11,4
	IV 1963 г.	1,15		V 1963 г.	6,06
199	XI 1957 г.	2,56	372	X 1957 г.	71,0
	V 1963 г.	1,00		V 1963 г.	59,6

Искусственный фактор формирования химического состава природных вод приобретает также большое значение для оазисов Средней Азии и Южного Казахстана, где в широких размерах ведется поливное хозяйство. Во многих случаях, как, например, в Фергане, Голодной степи, Кура-Араксинской низменности и т. д., поливы настолько резко изменяют солевой состав почв и грунтовых вод, что этот фактор становится ведущим в формировании химических типов вод.

Кроме этих изменений может происходить весьма опасное заражение грунтовых и более глубоко залегающих подземных вод ядохимикатами, в частности ДДТ, распыляемых в больших количествах на массивах орошения для защиты растений.

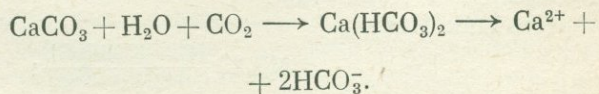
ГЕНЕЗИС ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В принятой нами за основу классификации О. А. Алекина предусмотрены три химических класса природных вод: гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный, генезис которых здесь будет рассмотрен. Кроме этих основных классов мы коснемся происхождения менее распространенных в природе кремнеземных, или гидросиликатных, вод, отсутствующих в классификации О. А. Алекина. Выясним также условия формирования локально встречающихся «кислых» вод, которые вошли в классификацию О. А. Алекина под названием «четвертый тип». Строго говоря, данный тип не укладывается в рамки упомянутой классификации, поскольку в кислых водах нередко преобладающими катионами являются не Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , а ионы тяжелых металлов.

Воды гидрокарбонатные

В зависимости от преобладающего катиона эти воды могут быть кальциевыми, магниевыми и натриевыми. Наряду с этим часто встречаются воды смешанного катионного состава. Выясним причины появления в водах гидрокарбонатных солей.

Гидрокарбонатные кальциевые воды чаще всего формируются при растворении карбонатов кальция, которые широко распространены в природе (известняки, известковистый цемент в песчаниках, известковистые почвы и т. д.). При отсутствии углекислоты растворимость CaCO_3 в нормальных условиях всего 13 мг/л. Растворимость карбонатов щелочных земель резко возрастает при наличии в воде CO_2 . Растворение CaCO_3 идет по схеме



В результате этой реакции в воде появляются гидрокарбонаты кальция, растворимость которых в обычных природных условиях достигает 200—300 мг/л. В присутствии больших количеств углекислоты растворимость CaCO_3 может превосходить 1 г/л (углекислые минеральные воды) (табл. 13).

Таблица 13

Растворимость углекислого кальция в зависимости от количества CO_2 при 16° С

Содержание CO_2 в воздухе, %	Растворимость CaCO_3 , г/л		
	По Шлезингу	По Вигнеру	pH
0,00	0,0131	0,0131	10,23
0,03	0,0634	0,0627	8,48
0,30	0,1334	0,1380	7,81
1,00	0,2029	0,2106	7,47
10,00	0,4700	0,4889	6,80
100,00	1,0986	1,0577	6,13

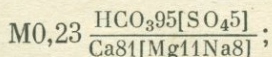
Согласно экспериментам А. Н. Бунеева [14], предельная растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ при высоких давлениях углекислого газа (до 56 кгс/см²) равняется примерно 6,4 г/л. Однако возникновение углекислых гидрокарбонатных кальциевых вод с такой высокой минерализацией в природе маловероятно, так как высокие парциальные давления, по-видимому, возможны на больших глубинах, где господствуют значительные температуры, сводящие до нуля величину растворимости CaCO_3 .

Как уже говорилось (см. гл. 6), при увеличении температуры растворимость карбонатов кальция и магния сильно уменьшается. Отсюда следует, что гидрокарбонатные кальциевые и магниевые воды в глубинных условиях существовать не могут. По мнению Д. Е. Уайта [102], содержание гидрокарбонатов кальция в термальных водах может использоваться в качестве геотермометра. На Кавказе встречаются холодные углекислые и гидрокарбонатные кальциевые источники с минерализацией 2,5 г/л.

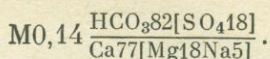
Гидрокарбонатные кальциевые воды пользуются региональным распространением и в массивах изверженных пород, не содержащих карбонатов. В результате углекислотного выветривания (см. гл. 6) кальциевых полевых шпатов (анортита) воды снабжаются гидрокарбонатами кальция, причем в этом случае Ca^{2+} берется из породы, а HCO_3^- образуется из двуокси углерода воздушного и биохимического происхождения.

Для иллюстрации приведем химический состав двух источников, связанных с нормальными гранитами и их эффузивными аналогами (Центральный Казахстан):

Источник Кайнар

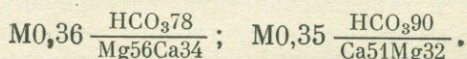


Источник у горы Малый Казенген



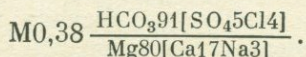
Вода этих источников для природных условий считается почти чистой гидрокарбонатной кальциевой.

Гидрокарбонатные магниевые воды среди осадочных пород встречаются как исключение ввиду редкого нахождения минералов соответствующего состава. В доломитовых ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) толщах формируются обычно гидрокарбонатные магниево-кальциевые или кальциево-магниевые воды. Воды такого состава встречаются все же не часто. Для примера приведем состав доломитовых вод источников девонских отложений Джекказганского района (Казахстан):



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

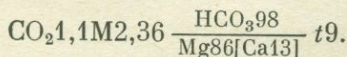
Ярко выраженные магниезиальные воды формируются в массивах основных и ультраосновных пород (перидотиты, габбро, дуниты). Приведем состав источника в долине р. Куагат, прорезающий Кемпирсайский массив ультраосновных пород (Центральный Казахстан):



Мы имеем здесь почти чистые гидрокарбонатные магниевые воды, для таких вод свойственна щелочная реакция ($\text{pH} = 8$).

Рассматриваемые магниезиальные воды образуются путем углекислотного выветривания богатых магнием изверженных пород. В обычных условиях их минерализация не превосходит 0,5—0,6 г/л. В присутствии же больших количеств углекислоты эндогенного происхождения минерализация таких вод значительно увеличивается.

На правом берегу р. Четет-Лархан (Северный Кавказ) вытекает углекислый минеральный источник следующего оригинального состава:



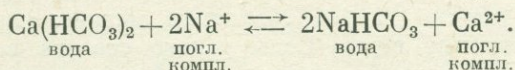
Преобладание катионов Mg^{2+} в воде источника объясняется генетической связью его с серпентинитовым массивом, хотя вода вытекает из палеозойских сланцев.

Генезис гидрокарбонатных натриевых (содовых) вод представляется более сложным. Появление их в осадочных и изверженных породах нельзя объяснить процессами растворения или выщелачивания

содовых пород или пластовых ископаемых залежей соды, поскольку последние пока известны в одном пункте земного шара (штат Вайоминг, США).

Существует несколько теорий содообразования в природе, к ним относятся ряд физико-химических, биологическая и геологическая [86].

Наиболее популярной из физико-химических является теория образования соды в природе путем вытеснения из коллоидного комплекса обменных ионов Na^+ по схеме К. К. Гедройца (см. гл. 6):



В результате этой реакции гидрокарбонатная кальциевая вода метаморфизуется в гидрокарбонатную натриевую.

Гидрохимики и особенно гидрогеологи очень часто привлекают реакцию Гедройца для объяснения генезиса содовых вод. При этом обычно опускается из виду обратимость данной реакции и то, что она может быть результативной в породах и почвах с высокой емкостью поглощения, т. е. существенно глинистых. А такие породы и почвы характеризуются низкими фильтрационными свойствами. Водопроницаемые же породы обладают незначительной емкостью. Следовательно, в водоносных горизонтах рассматриваемая реакция может дать эффект в самые первые циклы водообмена. По мере круговорота в породах ввиду расходования обменного натрия будет все меньше получаться соды, и постепенно наступает равновесие. Образование содовых вод путем катионного обмена возможно на каком-то ограниченном промежутке времени, и чем быстрее движется вода, чем беднее поглощенный комплекс, тем короче этот промежуток. Правда, при очень низких скоростях движения, обусловливаемых малыми гидродинамическими уклонами и плохими фильтрационными свойствами горных пород, рассматриваемый процесс может охватывать длительные периоды времени.

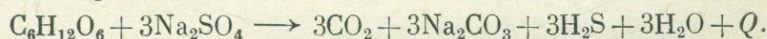
Конечно, в коре выветривания горных пород резервы обменного натрия пополняются путем перехода его из необменного состояния в обменное. Однако скорость этого процесса по сравнению со скоростью реакции катионного обмена неизмеримо мала.

В каких же природных условиях образование соды надлежит относить именно за счет адсорбционных процессов? Благоприятная обстановка для течения реакции Гедройца создается на орошаемых массивах при их рассолении. Появление здесь соды в воде можно рассматривать как индикатор процесса рассоления. При засолении грунтовых вод орошаемых массивов вследствие роста концентрации Na^+ будет наблюдаться регенерация поглощенного комплекса грунтов, похожая на регенерацию раствором хлористого натрия искусственных натрий-катионитов, использованных для смягчения жестких вод.

Аналогичные явления могут развиваться в грунтовых водах в естественных условиях при периодических колебаниях климата.

Во влажные годы на хорошо дренированных участках возможно зарождение вод типа I. Такие условия создаются в районах, недавно покрывавшихся морем, в которых имеет место наложение континентального генетического цикла на морской. Ушедшее море оставило после себя соли в твердой и жидкой фазах. Эти соли в настоящее время перераспределяются под воздействием поверхностного и подземного стоков. На одних участках здесь идет рассоление, а на других — интенсивное засоление (Прикаспийская низменность).

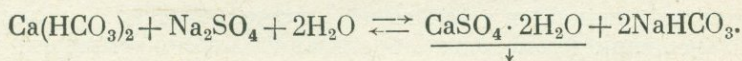
Содовые воды образуются также биохимическим путем в результате процесса десульфатизации, происходящего под воздействием сульфатвосстанавливающих и тионовых бактерий. Наиболее благоприятные условия для деятельности этих бактерий создаются в анаэробной среде при наличии сульфатов и органического вещества. Схематически восстановление сульфатов изображается следующим образом:



При десульфатизации вода обогащается H_2S и CO_2 ; в ней понижается содержание SO_4 и появляется сода, при этом тип II превращается в тип I.

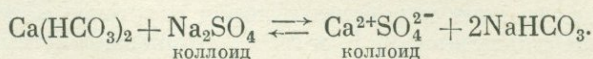
Если же в водоносном растворе кроме Na_2SO_4 присутствуют еще сульфаты кальция и магния, то появление соды возможно только после выпадения в осадок основной массы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В данном случае процесс десульфатизации будет сопровождаться образованием карбонатов (кальцита, магнезита, доломита) и резким уменьшением минерализации исходной воды.

Некоторые почвоведы и минералоги считают возможным образование соды в природе путем обменного разложения двууглекислого кальция и сернокислого натрия по схеме Гильгарда:



Самопроизвольный переход менее растворимого вещества в более растворимое противоречит законам термодинамики, и поэтому эта реакция скорее будет протекать справа налево, чем слева направо. Чтобы она была направлена вправо с образованием соды должен быть некоторый вторичный процесс, компенсирующий отрицательную работу подобного перехода. В качестве такового, по-видимому, можно назвать испарение, так как, по Гильгарду, образование соды мыслимо в аридных условиях.

С. А. Дуров и Н. И. Перова [34], основываясь на своих опытах, полагают, что происхождение содовых грунтовых вод можно объяснить течением следующей реакции:



Изложенный способ образования, несмотря на экспериментальную проверку, в природных условиях все же не может иметь реального

значения. Во-первых, коллоиды, способные адсорбировать анионы, за исключением тропиков, встречаются очень редко. Во-вторых, указанная реакция обратима и весьма кратковременна ввиду ограниченной способности коллоидов к поглощению. При многократном водообмене адсорбционные процессы быстро затухают.

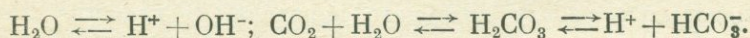
Содовые воды чаще всего формируются при выветривании содержащих натрий массивно-кристаллических и осадочных пород. При этом анионы HCO_3^- , возникая путем растворения в воде CO_2 , имеют главным образом биохимическое и, частично, воздушное происхождение. Появление ионов натрия в сочетании с HCO_3^- наблюдается при выветривании натриевых полевых шпатов, полимиктовых песчаных отложений, аркозовых песков и других пород подобного состава. В условиях засушливого климата содовые воды, аккумулируясь в бессточных впадинах, концентрируются до стадии насыщения, в результате чего формируются содовые самосадочные озера (Жулундинская и Барабинская степи).

Основоположником изложенной геологической теории следует считать известного геохимика Ф. Кларка (1924), объяснившего содовый состав оз. Уокер-Лейк выветриванием магматических пород. Эта теория была воспринята в СССР некоторыми почвоведомы, гидрохимиками, геологами и гидрогеологами. Автором данной книги генетическая связь содовых вод с натрийсодержащими изверженными породами была прослежена на большом фактическом региональном материале [84].

Основной формой химического выветривания минералов магматических пород является гидролиз, состоящий в замещении в кристаллической решетке алюмосиликатов ионов щелочных и щелочноземельных металлов водородными ионами воды вследствие ее частичной диссоциации. Присутствие в воде CO_2 повышает концентрацию водородных ионов и усиливает гидролитическое разложение. При замещении происходит образование алюмокремневых кислот и освобождение гидроокисей щелочных или щелочноземельных металлов. Например, гидролиз альбита можно изобразить так:



Ионы водорода образуются в результате следующих реакций:



Главным источником ионов водорода является диссоциация угольной кислоты. В результате этого явления возникают воды типа I (содового).

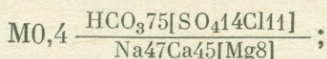
Процессы выветривания ускоряются влиянием растительности, извлекающей из почв и коренных пород огромные массы питательных веществ, в основном Ca^{2+} и Mg^{2+} . Корневая система вырабатывает ионы водорода. Все это сдвигает щелочно-кислотное равновесие фильтрующихся грунтовых вод в сторону снижения рН и повышает их агрессивность. Примитивные растения генерируют исключительно

высокие концентрации ионов водорода и способны снижать рН инфильтрационных вод до 2—3,5 [50].

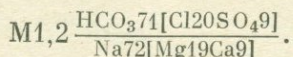
Трещинные воды изверженных пород характеризуются преимущественно гидрокарбонатным кальциевым составом типа II. Воды же типа I и тем более ярко выраженные содовые (гидрокарбонатные натриевые) имеют локальное распространение; благоприятная обстановка для их образования создается только в массивах так называемых щелочных гранитов, богатых натриевыми полевыми шпатами.

Приведем примеры:

Источник Кызылрай



Источник Джасыбай



Источник Кызылрай вытекает у подножия массива щелочных гранитов того же наименования. Источник Джасыбай находится вблизи Баян-Аульского массива щелочных гранитов (Центральный Казахстан).

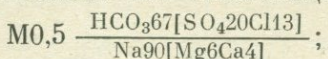
Содовые воды формируются также в песчаниках, песках, конгломератах, представляющих собой продукт разрушения изверженных пород соответствующего минерального состава. Хотя перечисленные породы практически нерастворимы, тем не менее они накладывают определенный отпечаток на содержащуюся в них свободную слабоминерализованную воду, поступающую непосредственно из атмосферы.

Воды содового типа нередко формируются в артезианских бассейнах. Характерной особенностью их является низкое содержание ионов щелочноземельных металлов. Причиной появления соды иногда служит естественный смягчитель вод — минерал глауконит.

На рис. 6 показан состав таких вод, вскрытых в артезианских бассейнах Казахстана. Как видно из рис. 6, группа этих вод натриевая, класс же гидрокарбонатный, хлоридный или смешанный. Для иллюстрации остановимся на Прииртышском и Приаральском артезианских бассейнах.

В меловых отложениях Прииртышья, залегающих на глубине 300—800 м, заключен мощный артезианский горизонт. Он представлен толщей глауконитовых песков, подстилается глинами нижнего мела и прикрыт третичными отложениями. Минерализация вод скважин, расположенных по правобережью Иртыша, составляет 0,5—0,7 г/л, в левобережных скважинах она увеличивается до 1,4—5,7 г/л. По химическому составу в первом случае мы имеем гидрокарбонатные натриевые воды хорошо выраженного типа I. Такой же состав вод сохраняется в некоторых скважинах левобережья. При минерализации 2,9 г/л воды становятся хлоридными натриевыми, хотя тип сохраняется прежним. Приведем несколько примеров:

скважина в зерносовхозе им. Хмельницкого

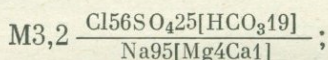


вошпатовые породы, и 2) присутствием в водовмещающей песчаной толще глауконита — естественного смягчителя воды.

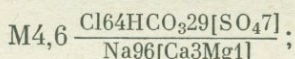
В артезианских бассейнах Приаралья напорные воды залегают в песках различного возраста (альбских, сеноманских, саксаульских). Минерализация вод неодинаковая, преобладают воды с минерализацией 2—3 г/л. Анионный состав пестрый, чаще доминируют ионы хлора. Почти все воды относятся к группе натрия и к типу I.

Глубина залегания подземных вод в саксаульских отложениях колеблется в значительных пределах: в центральной частях синклинальных прогибов она, вероятно, достигает 100—150 м, в местах разгрузки подземных вод снижается до нуля. Воды источников, несмотря на высокую минерализацию (3—5 г/л), относятся к содовому типу.

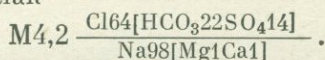
Источник Сарке, западное побережье зал. Тщebas



источник Мий



источник Тубебулак



Два последних источника отличаются высоким содержанием соды (20—25%), т. е. около 1 г/л.

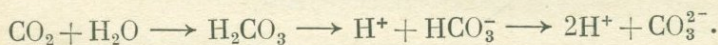
Причина образования содовых вод в саксаульских песках, несомненно, заключается в их минеральном составе, который не изучен. Важно отметить, что слагающие эту свиту пески и глины в подавляющем большинстве разрезов не содержат извести.

Остановимся на механизме образования содовых вод в песчаных отложениях, состоящих из зерен полевых шпатов слюды и других алюмосиликатов. Здесь имеют место обменные явления между водой и породой, которые следует отличать от реакции адсорбционного обмена по схеме Гедройца. Рассматриваемые процессы более глубоко захватывают кристаллическое вещество (абсорбция), причем интенсивность их определяется не содержанием коллоидов, которые могут вообще отсутствовать в породах, а концентрацией H^+ в воде и другими факторами. Эти обменные процессы обуславливают не только метаморфизацию химического состава воды, но и глубокие преобразования в минеральном составе самой водоносной породы. Сущность их заключается в том, что ионы водорода, обладая наименьшими по сравнению с другими катионами размерами, внедряются в кристаллическую решетку минералов и вытесняют из нее Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . Подобные явления, как уже говорилось, происходят в верхней зоне коры выветривания, но имеют место и в более глубоких горизонтах.

Характеризуемый процесс часто называют выщелачиванием алюмосиликатов в отличие от процесса растворения, при котором кристалл разрушается полностью. В результате же выщелачивания

алюмосиликатов происходит перестройка структуры кристаллической решетки и образование новых минералов. А между тем в общепринятом смысле этот термин в данном случае не совсем подходит, так как в геологии под выщелачиванием понимается вымывание водой из горной породы какого-либо твердого, но растворяющегося в жидкости вещества (Геологический словарь, 1973). Аллюмосиликаты, и в частности гранитоиды, целиком состоят из практически нерастворимых минералов. Существует и другое толкование выщелачивания как извлечения водой из минерала какого-либо элемента без нарушения кристаллической решетки минерала (по И. Е. Старику). Очевидно, только в таком понимании можно употреблять термин выщелачивание по отношению к алюмосиликатным породам.

В случае вытеснения ионами водорода из минералов ионов натрия в воде может появиться сода. Особенно активно по такому способу содообразование может осуществляться в углекислых водах. При растворении CO_2 образуются ионы H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} по схеме

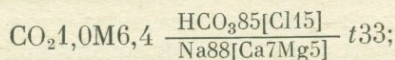


Вытесняемые из минерала ионы натрия в ассоциации с HCO_3^- и CO_3^{2-} дают соду.

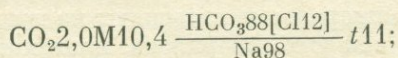
Следует иметь в виду, что угольная кислота является слабой кислотой и диссоциирует в нормальных условиях незначительно. Так, для первой ступени диссоциации ее константа K_1 составляет всего $3,04 \cdot 10^{-7}$, а для второй ступени еще меньшую величину $K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11}$ [1, с. 41]. Однако уменьшение в растворе концентрации H^+ вследствие указанного выше внедрения ионов водорода в кристаллическую решетку минералов будет сдвигать равновесие вправо, переводя H_2CO_3 в H^+ и HCO_3^- . Вторая же ступень диссоциации вряд ли практически будет иметь значение при описываемых процессах. По-видимому, в недрах Земли при высоком парциальном давлении углекислоты содообразование протекает более интенсивно. По мнению автора книги, образование крепких содовых минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова и др.) обязано именно этим процессам [86].

Для общего представления приведем формулу Курлова минеральных вод Боржоми и некоторых ближайших его аналогов:

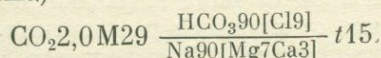
Боржоми, скв. 41а (Кавказ)



Поляна Квасова (Закарпатье)



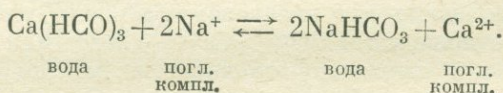
Криница (Польша)



Содержание CO_2 , так же как и минерализация, дано в граммах на литр. Как явствует из этих формул, мы имеем дело с почти чистыми гидрокарбонатными натриевыми водами. Особенно поражает своей высокой минерализацией углекислая вода Криницы. Генезис вод типа «боржоми» представляется весьма сложным и до сих пор, по существу, не решенным.

Выходы углекислых гидрокарбонатных натриевых вод Кавказа и Закарпатья с указанным высоким содержанием NaHCO_3 приурочены к флишевым отложениям, которые обычно представляют собой серию пластово-трещинных водоносных песчаных горизонтов среди слабопроницаемых глин и глинистых мергелей, местами осложненных смятием и тектоническими разрывами.

А. М. Овчинников, И. Я. Пантелеев, М. И. Врублевский и другие формирование вод типа боржоми связывают с процессами обмена катионов по схеме Гедройца:



При критическом рассмотрении приведенной реакции мы наталкиваемся на серьезные неувязки. В результате ее течения химический тип преобразуется, но минерализация изменяется совсем незначительно. Поэтому для получения гидрокарбонатной натриевой воды типа боржоми, обладающей минерализацией 6—7, а иногда 10 г/л и даже более, необходимо, чтобы исходная гидрокарбонатная кальциевая вода имела бы минерализацию близкую к указанной величине. Как показывают наблюдения, растворимость гидрокарбоната кальция в воде, насыщенной CO_2 , в естественных условиях далеко не достигает приведенных цифр. Например, углекислые гидрокарбонатные кальциевые нарзаны содержат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ порядка 2,5—3,0 г/л. Уместно подчеркнуть, что при наличии в воде растворенной соды и при повышении температуры растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ резко падает. Таким образом, высокое содержание в водах NaHCO_3 (выше 3—4 г/л) не может быть объяснено с позиции реакции Гедройца.

В заключении можно резюмировать, что среди многообразных факторов содообразования в природе к категории ведущих следует отнести:

1) обменные реакции между ионами водорода в водном растворе и ионами натрия в минералах водоносных пород, происходящие при химическом выветривании алюмосиликатных пород. Эти процессы усиливаются в газовых углекислых водах и в соответствующей геологической обстановке приводят к формированию минеральных содовых вод;

2) биохимическое восстановление сульфатов натрия (десульфатизация);

3) вытеснение из коллоидного комплекса обменных ионов натрия.

Остальные рассмотренные генетические схемы, по-видимому, реализуются в природных условиях значительно реже.

Мы остановились более подробно на генезисе содовых вод потому, что изучение их представляет не только теоретический, но и народно-хозяйственный интерес. К сожалению, в гидрогеологической практике до сих пор преимущественно используются классификации, основанные только на принципе преобладающих ионов без учета соотношений между ионами (С. А. Щукарев, В. А. Приклонский и другие). Так как содовыми могут быть воды не только гидрокарбонатные натриевые (по преобладающим ионам), но и других наименований, то при характеристике состава вод на базе классификаций С. А. Щукарева или В. А. Приклонского содовый тип обычно выпадает из поля зрения исследователя.

Если результаты анализа вод пересчитать в солевую форму по способу, основанному на принципе растворимости солей, то к содовым будут отнесены воды, содержащие то или иное количество гидрокарбонатов натрия. Однако не прибегая к пересчету в солевую форму, принадлежность вод к содовому (первому) типу определяют при помощи соотношения $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$. Чем резче выражено это неравенство, тем больше содержится в воде соды и тем ярче проявляются ее щелочные свойства. Здесь уместно подчеркнуть, что не всегда воды, в которых преобладают ионы гидрокарбонатные и натрия, относятся к содовым. Например, воду состава $\text{Na}^+ 47$, $\text{Mg}^{2+} 24$, $\text{Ca}^{2+} 29$, $\text{SO}_4^{2-} 24$, $\text{Cl}^- 24$, $\text{HCO}_3^- 52$ %-экв. по преобладающим ионам следует назвать, по С. А. Щукареву, гидрокарбонатной кальциево-натриевой, т. е. казалось бы, что в ней преобладают гидрокарбонаты натрия и кальция. Между тем доминирующими из солей в этой воде будут гидрокарбонаты кальция и другие соли, а гидрокарбонатов натрия совсем нет. Следовательно, данная вода не обладает свойствами содовых вод. На этом простом примере можно убедиться, что принцип химической классификации вод только по преобладающим ионам является недостаточным. Необходимо учитывать соотношения между ионами, дающие представление о солевом составе воды.

К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе накопились значительные материалы, свидетельствующие о широком распространении природных вод содового типа, а также почв, обогащенных содой. Наличие соды в почвах неблагоприятно сказывается на их физических свойствах в периоды увлажнения или высыхания. Даже небольшая концентрация соды в почве угнетающе действует на растение. Применение содовых вод для орошения может вызвать самое опасное содовое засоление почв. Довольно часто причиной такого засоления служат близко залегающие воды содового типа. Поэтому в почвоведении изучению процессов содообразования уделяется особенно серьезное внимание.

Воды характеризуемого типа обладают особыми техническими, а также специфическими биологическими свойствами. Углекислые содовые воды относятся к категории наиболее ценных минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова и др.), используемых как для внутреннего, так и наружного употребления.

Изучение содовых вод полезно в геохимическом отношении. Миграционная способность в щелочной среде одних микрокомпонентов повышается (молибден, селен, мышьяк, фтор), а других, наоборот, падает. В содовых водах лучше растворяется и мигрирует кремнезем, легко мигрируют гумус и алюминий, образующий растворимые алюминаты натрия. Содовые воды способны извлекать из пород многие элементы и переотлагать их на участках, где создаются благоприятные условия для осаждения. Согласно представлениям А. И. Перельмана [77], с содовым катагенезом связано формирование промышленных рудных тел ряда месторождений: осадочных медных руд типа медистых песчаников Джекказгана, Центрального и Северного Казахстана, Северной Киргизии, Донбасса. Минерализованные подземные содовые воды служат косвенным поисковым признаком на месторождения нефти.

Рассольные и самосадочные озера, содержащие соду в жидкой и твердой фазах, являются объектом промышленного использования. К сожалению, суммарные запасы этого ценного полезного компонента в озерах СССР весьма ограничены. Возникает вопрос, имеются ли перспективы обнаружения в СССР погребенных озерных месторождений соды. Практика геологоразведочных работ в США позволяет ответить на этот вопрос утвердительно. В 1939—1940 гг. при бурении на нефть в штате Вайоминг были обнаружены на глубинах 120—1050 м крупнейшие пластовые залежи троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) среди эоценовых озерных образований межгорной впадины Грин Ривер в Скалистых горах. Общие запасы троны оцениваются в несколько десятков миллиардов тонн.

Надо полагать, что месторождения соды встречаются в природе редко, и выявление их будет сопряжено с серьезными затруднениями ввиду отсутствия надежных поисковых признаков. Подобного рода поиски рационально вести на базе обстоятельного палеогеографического, палеолитологического, палеотектонического, палеовулканического и палеогидрогеологического анализов. Необходимым условием для формирования месторождений соды является засушливый климат, способствующий концентрированию содовых растворов в озерах. Условием же возникновения вод содового типа, как явствует из изложенного, является развитие в области питания озера богатых натрием массивно-кристаллических пород или продуктов их механического переотложения. Вполне естественно, что крупные месторождения соды способны сформироваться при наличии мощной области водно-солевого питания, каковыми могут служить обычно окаймляющие озерную впадину горные хребты или восходящие артезианские воды содового типа.

Воды сульфатные

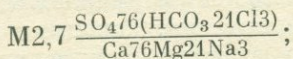
В природных водах сульфатные ионы находятся преимущественно в ассоциации с Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Распространенность и генезис Na_2SO_4 , MgSO_4 и CaSO_4 в водах неодинаковы.

По господствующим до недавнего времени представлениям (С. А. Щукарев и другие) сульфатные кальциевые воды назывались первичными, поскольку они формируются путем прямого растворения гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, широко распространенного в осадочных толщах. Растворенные же в водах Na_2SO_4 и MgSO_4 считались вторичными солями, образующимися в результате метаморфизации сульфатов кальция, так как минералы сульфата натрия (мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и др.), сульфата натрия и магния (астраханит $\text{MgSO}_4 \times \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и особенно сульфата натрия и кальция (глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), сульфата магния (эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.) встречаются в земной коре редко. Согласно В. А. Сулину [98], в генетическом отношении Na_2SO_4 является типичной континентальной солью и нахождение последней в воде рассматривается как признак континентальной обстановки формирования химического состава воды. Сульфаты кальция и сульфаты магния содержатся в морской воде. Они входят в состав так называемого «погребенного морского солевого комплекса» и поэтому могут служить косвенным показателем морского генезиса природных вод. Более надежными показателями для решения этого вопроса, конечно, служат хлориды натрия и магния, поскольку они являются главными компонентами морской воды.

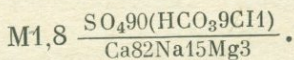
В настоящее время в связи с накоплением фактических данных по гидрогеохимии представления о первичных и вторичных водах существенно изменились. В зависимости от геологической обстановки, в которой приобретают химический состав данные воды, присутствующие в них сульфаты кальция могут быть как первичными, так и вторичными. Точно также сульфатные натриевые и магниевые воды могут иметь первичное происхождение, хотя значительно чаще они образуются путем метаморфизации первичных вод.

В зависимости от преобладающего катиона сульфатные воды могут быть кальциевыми, магниевыми и натриевыми. Сульфатные кальциевые воды относятся к категории пресных и солоноватых вод. Минерализация их в верхней зоне земной коры не превосходит 2—3 г/л. Причиной образования рассматриваемых вод часто служат гипсоносные отложения. К категории типичных сульфатных кальциевых источников, связанных с гипсоносными фациями, относятся Сергиевский минеральный источник в Куйбышевской области и источник Звениячек в Северной Буковине:

Сергиевский



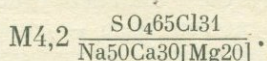
Звениячек



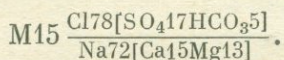
Следует отметить, что воды с преобладанием ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} встречаются очень редко, так как гипсоносные отложения часто сопровождаются соленосными, в силу чего циркулирующие в них

воды приобретают хлоридный натриевый состав. О связи же этих вод с гипсоносными отложениями все же можно судить по присутствию в них Ca^{2+} , ассоциирующегося с SO_4^{2-} (CaSO_4).

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:



Приведем еще состав грунтовых вод, формирующихся в гипсовой шляпе солянокупольного Индерского поднятия. Гипсовая шляпа покинута на галитовой толще, образующей купол. Проба грунтовой воды была отобрана из скважины с глубины 2 м:



Как видим, вода является хлоридной натривой, типа IIIa. По мере углубления скважины и приближения к галитовой толще минерализация воды быстро нарастала от 15 до 250 г/л. Увеличивалось и абсолютное содержание SO_4^{2-} от 1,96 до 4,08 г/л, но относительное содержание этого компонента уменьшилось от 17 до 2%-экв.

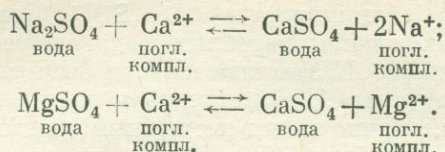
Причина отмеченного явления состоит в том, что в природных условиях гипс в чистом виде не образуется. Он всегда содержит примесь более растворимых хлоридных и сульфатных солей натрия и магния. Поэтому в первую фазу выщелачивания гипсоносной толщи вымываются более растворимые соли, и вода приобретает в основном сульфатно-хлоридный натриевый состав. По мере вымывания солей минерализация вод падает, а удельное значение в ней CaSO_4 возрастает. После вымывания более растворимых солей из гипсоносной толщи в ней сформируются чистые сульфатные кальциевые воды.

Благоприятные условия для появления сульфатных кальциевых вод создаются в районах распространения сульфидных месторождений, контактирующих с известняками. Происхождение сульфатов кальция в данном случае комплексное: источниками SO_4^{2-} являются сульфиды, а ионы Ca^{2+} берутся из известняков.

Аналогично этому сульфатные кальциевые воды могут формироваться при сернокислотном выветривании изверженных пород, содержащих кальциевые минералы, например анортит.

Сульфаты кальция нередко появляются в грунтовых водах в результате реакции катионного обмена, если сульфатные натриевые или магниевые воды фильтруются через глинистые породы или

почвы (чернозем), поглощенный комплекс которых насыщен кальцием. Будут протекать следующие реакции адсорбционного обмена:

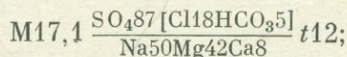


Приведенные обратимые реакции более интенсивно протекают справа налево, поскольку Ca^{2+} сильнее удерживается коллоидами, чем Na^+ и Mg^{2+} . Однако система вода — порода (или вода — почва) в том случае будет равновесной, если какое-то количество Na^+ или Mg^{2+} перейдет в поглощенный комплекс в обмен на Ca^{2+} , поступающий в воду. После завершения обмена поглощенный комплекс по-прежнему остается существенно кальциевым, а воды натриевыми и магниевыми, но в результате этой реакции в воде все же появляются сульфаты кальция.

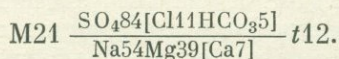
Воды с преобладанием в своем химическом составе ионов сульфатного и магния встречаются чрезвычайно редко. Автору при изучении гидрохимии такого крупного региона, как Центральный Казахстан не удалось выявить вод сульфатного магниевого состава [84]. Тем не менее образование подобных вод все же возможно в богатых магнием изверженных породах (габбро, дуниты, перидотиты) при сернокислотном выветривании. Следует отметить чрезвычайно редкие случаи образования скопления подземных высокоминерализованных сульфатных магниевых-натриевых вод. Известные выходы источников такого типа вод связаны с рыхлыми глинистыми четвертичными и третичными отложениями (Баталинские источники).

Химический состав Баталинской минеральной воды:

Старый источник

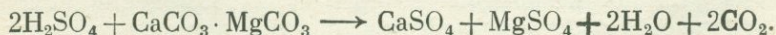


Новый источник



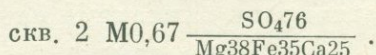
Вода циркулирует в гравелистых прослоях незначительной мощности, оттого и дебит ее весьма невелик. Целебные свойства Баталинской воды обусловлены высокой концентрацией сульфатов магния и натрия. Генезис этих ценных минеральных вод окончательно не выяснен.

Сернокислотное выветривание способно развиваться и в осадочных породах, содержащих сульфиды, при доступе к ним кислорода, в частности в пиритоносных доломитах. Реакция воздействия серной кислоты, продукта окисления пирита, на доломиты изображается так:



При этом в воде появляются сульфаты магния и сульфаты кальция; по преобладающим ионам такую воду следует называть сульфатной магниево-кальциевой или кальциево-магниевой.

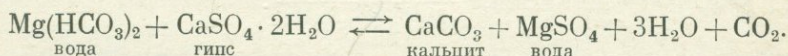
Сульфатные воды, возникающие при окислении сульфидов, нередко содержат высокие концентрации тяжелых металлов, придающих им особые лечебные свойства (воды железистые, мышьяковистые и т. д.). Популярными в СССР железистыми купоросными являются воды некоторых скважин курорта Марциальные Воды, расположенного на Карельском перешейке:



По преобладающим ионам эту воду следует назвать сульфатной кальциево-железисто-магниевой. Марциальные воды связаны с корой выветривания докембрийских пиритоносных углистых сланцев. Обогащение их железом и сульфатами обусловлено процессами окисления кислородом воздуха пиритов. Окисление пиритов сопровождается растворением карбонатов кальция и магния с выделением двуокиси углерода, которая присутствует в воде в количестве 167 мг/л.

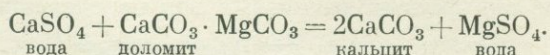
В качестве составных частей сульфаты магния присутствуют в водах морей и соляных озер. Они могут находиться в подземных пресных, соленых водах и рассолах. Возникновение сульфатов магния в подземных водах нельзя объяснять процессами растворения. Они накапливаются в подземных водах в результате взаимодействия последних с минералами, катионного обмена и других процессов. Приведем наиболее типичные реакции.

При действии магниезальных вод на гипс происходит замещение гипса кальцитом по схеме



Вследствие течения указанной реакции гидрокарбонатная магниевая вода преобразуется в сульфатную магниевую. Некоторые исследователи именно этой реакцией объясняют накопление в грунтовых водах сульфатов магния.

При процессах раздоломичивания под воздействием сульфатных кальциевых вод увеличивается содержание в воде ионов магния за счет уменьшения эквивалентного количества кальция и в результате формируются сульфатные кальциево-магниевые или магниево-кальциевые воды:



Приведем состав источников, вытекающих из казанских отложений, представляющих чередование гипса с доломитами (Русская платформа):

Имушкинский

$$M1,4 \frac{SO_4 74 [HCO_3 22 Cl 4]}{Ca 58 Mg 34 [Na 8]}$$

Бакировский

$$M2,2 \frac{SO_4 80}{Ca 56 Mg 30 [Na 14]}$$

Сульфатные воды могут опускаться на значительную глубину, где еще сохранилась окислительная обстановка и процессы десульфатизации проявляются слабо. Представителем таких вод является Московская минеральная вода, залегающая на глубине 350—500 м:

$$M4,0 \frac{SO_4 94 [HCO_3 4 Cl 2]}{Ca 41 Mg 35 [Na 24]}$$

Эта вода была получена из скважины, заложенной в пределах Московского артезианского бассейна. По преобладающим ионам ее можно назвать сульфатной магниево-кальциевой. Для выяснения генезиса химического состава этой воды были изучены поровые растворы отложений карбонатового возраста на территории Москвы и Московской области. В гидрохимии неподвижные и малоподвижные поровые растворы, не подчиняющиеся силам гравитации, принято называть горными растворами в отличие от подвижных гравитационных вод. По данным Ч. Я. Кроля, средний химический состав поровых растворов карбонатных глин может быть выражен формулой

$$M3,5 \frac{SO_4 83 [Cl 10 HCO_3 7]}{Mg 45 Ca 44 [Na 11]}$$

Химический состав поровых растворов доломитовой муки того же возраста

$$M4,1 \frac{SO_4 88 HCO_3 6 Cl 6}{Mg 50 Ca 32 Na 18}$$

Как видим, поровые растворы оказались сугубо сульфатными, что по мнению Ч. Я. Кроля, обусловлено наличием в отложениях карбона Москвы рассеянного пирита и продуктов его окисления. Сульфатный состав поровых растворов карбонатных отложений является результатом окисления пирита.

Поразительное сходство охарактеризованных поровых растворов с Московской минеральной водой наводит на мысль об одинаковых условиях процессов формирования их химического состава.

При фильтрации через почву или породы сульфатных кальциевых вод может идти вытеснение магния из коллоидного комплекса и образование сульфатных магниевых вод по следующей схеме:



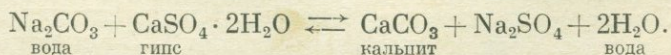
Приведенными реакциями далеко не исчерпываются причины обогащения природных вод сульфатами магния.

Сульфат натрия — наиболее распространенный компонент в атмосферных осадках, в поверхностных и подземных водах верхней зоны свободного водообмена. В то же время минералы, содержащие эту соль, как было сказано выше, встречаются в земной коре редко. Стало быть, происхождение сульфатов натрия в водах процессами простого выщелачивания можно объяснить только в некоторых случаях. Тем не менее первичные сульфатные натриевые воды могут формироваться не только за счет растворения соответствующих солей. Если такого состава воды образуются в коре выветривания изверженных пород при сернокислотном выветривании, то их правильнее считать первичными. Ионный состав этих вод заимствован из вмещающих пород, а не образовался путем метаморфизации вод другого состава.

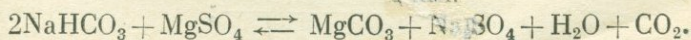
С мирабилитовыми залежами должны быть связаны сульфатные натриевые воды. Мы располагаем данными о составе вод Чуль-Адырского соляного месторождения (Тянь-Шань). Водоносный горизонт приурочен к коре выветривания этого месторождения, сложенной в основном гипсом и мирабилитом. В самом месторождении залегают тенардит и галит. Многочисленные источники, питаемые указанным горизонтом, изливают сульфатно-хлоридную натриевую воду с минерализацией от 40 до 100 г/л. Отношение $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 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. Зимой у выходов источников образуются так называемые мирабилитовые наледы.

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.

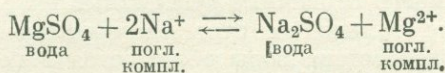
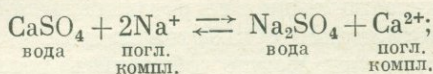
Сульфатные натриевые воды, связанные с осадочными породами, чаще всего имеют вторичное происхождение. Они образуются в результате реакции взаимодействия вод с породами, смешения вод разного состава и других процессов. Приведем наиболее характерные реакции. При действии содовых вод на гипс происходит замещение гипса кальцитом и метаморфизация гидрокарбонатных натриевых вод в сульфатные натриевые по следующей схеме:



Аналогичная реакция будет протекать при смешении содовых вод с гипсовыми. При смешении содовых вод с сульфатными магниевыми в осадок выпадает MgCO_3 , а в воде появляются сульфаты натрия:



Если сульфатные кальциевые или магниевые воды фильтруются через глинистые породы, в поглощенном комплексе которых много натрия, то произойдет катионный обмен:



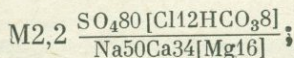
Эти реакции интенсивно протекают слева направо, в результате могут сформироваться почти чистые сульфатные натриевые воды.

Однако возникают серьезные затруднения при интерпретации генезиса сульфатных натриевых вод высокой минерализации. Последние могли бы сформироваться по второй реакции, если высокоминерализованная сульфатная магниевая вода вступит во взаимодействие с натриевым поглощенным комплексом пород. Но ввиду крайне редкой встречаемости названного состава вод такой способ образования реального значения не имеет. Поэтому сульфатный натриевый состав как пресных, так и соленых вод принято объяснять течением реакции по первой схеме. Исходная сульфатная кальциевая вода, получившаяся путем растворения гипса, взаимодействует потом с породами, содержащими поглощенный натрий, и в конечном счете метаморфизуется в сульфатную натриевую.

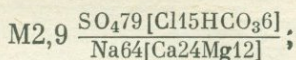
Необходимо подчеркнуть, что при таком способе исключается образование сульфатных натриевых вод с минерализацией более 3 г/л. Дело в том, что в результате течения указанного типа обменной реакции, совершающейся в эквивалентных количествах, минерализация образовавшейся сульфатной натриевой воды будет мало отличаться от исходной сульфатной кальциевой. Минерализация последней не может быть более 2—3 г/л. Таким образом, изложенное объяснение является проблематическим. Требуется привлечение других факторов, способствующих концентрированию сульфатов натрия в водах, скажем испарения. Например, в соляных озерах аридной зоны высокое содержание Na_2SO_4 в рассолах объясняется испарительным концентрированием. Влияние же этого фактора распространяется на неглубоко залегающие грунтовые воды.

Типичные сульфатные воды локально распространены в отложениях ордовика (алевролиты, аргиллиты, гипсы) в северной части Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Минерализация их с глубиной возрастает, причем при минерализации 2—3 г/л они являются сульфатными кальциево-натриевыми, а при минерализации 5—8 г/л становятся по преобладающим ионам сульфатными натриевыми.

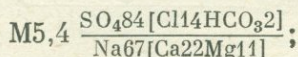
Приведем формулы этих вод, по данным Б. М. Шенькмана [114]: скв. 16Б, глубина 23—56 м, устье р. Тазы, левобережье р. Ангары



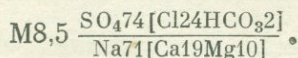
скв. 1121, глубина 106 м, дер. Ступино, берег р. Илама



скв. 129, глубина 172 м, с. Туба, берег р. Илама



скв. 120, глубина не указана, д. Воробьево, берег р. Ангары



Формирование рассматриваемых вод совершается в окислительной обстановке (Еh от +290 до +380 мв). Содержание свободного кислорода не превышает 1,4 мг/л, свободной углекислоты — до 30 мг/л. В газовом составе преобладает азот.

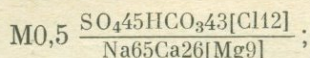
Появление сульфатных натриевых вод с минерализацией 8 г/л Б. М. Шенькман объясняет реакцией катионного обмена с параллельно идущим растворением гипса. Вначале сформировавшаяся сульфатная кальциевая вода с минерализацией порядка 2 г/л в процессе движения постепенно метаморфизовалась в сульфатную натриевую. Благодаря продолжающемуся растворению гипса и идущему одновременно катионному обмену Ca^{2+} воды на Na^+ поглощенного комплекса пород шло накопление в воде сульфатов натрия.

Предложенный способ объяснения, с нашей точки зрения, является маловероятным. В наиболее минерализованной пробе (скв. 120) на долю Na_2SO_4 приходится 50%-экв, т. е. около 4 г/л. Следует иметь в виду, что по мере накопления в растворе сульфатов натрия растворяющая способность воды по отношению к гипсу будет уменьшаться. С другой стороны, в гипсоносных отложениях, в которых, очевидно, идет описываемый процесс, поглощенный комплекс должен быть кальциевым, а не натриевым, а поэтому возможность течения обменных процессов исключается. Ведь катионный обмен приобретает ведущее значение в формировании химического состава подземных вод либо в условиях неустойчивого водного режима, либо в тех случаях, если образовавшаяся где-то вода внедряется в чуждую для нее активную среду с иным составом поглощенного комплекса.

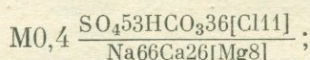
В анионном составе вод, формирующихся в массивах изверженных пород, на первом месте, как правило, стоят гидрокарбонатные ионы. Сульфатные ионы находятся на втором месте, причем они редко играют роль главных (более 25%-экв) и, очевидно, только в водах, связанных с породами, обогащенными сульфидными минералами.

Приведем состав некоторых источников с высоким содержанием сульфатов, которые вытекают из изверженных пород (Центральный Казахстан):

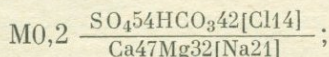
гора Бактауата, граниты



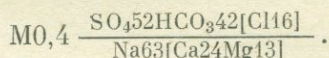
сопка Джусалы, эффузивы



район Караоба, эффузивы



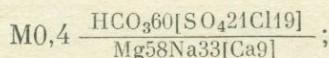
Долина р. Узун-Шилик, аляскитовые граниты



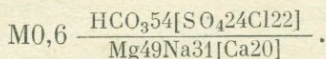
Сульфатные ионы здесь образовались в результате окисления сульфидов, катионный состав заимствован из пород. Наблюдаемое разнообразие в наборе катионов отражает разнообразие петрохимии водоносных изверженных пород.

Приведем формулу Курлова состава вод источников, формирующихся в ультрабазитах:

Кемпирсайский массив



Ангренсорский массив



Воды источников характеризуются повышенным содержанием сульфатов. Они обогащены ионами Mg^{2+} , поскольку водовмещающие породы (змеевики, перидотиты и др.) содержат много магния. Следует иметь в виду, что воды с минерализацией выше 0,5 г/л будут всегда относительно обогащенными сульфатами и хлоридами за счет испарительного концентрирования. Это обстоятельство как раз затрудняет использование сульфатных ионов в аридных климатических условиях в качестве поискового признака на сульфидное оруденение.

Рассмотрим теперь процессы образования сульфатов в рудных и рудничных водах сульфидных и угольных месторождений.

В сульфидных (полиметаллических) месторождениях ярко проявляются процессы окисления сернистых металлов, встречающихся здесь в виде пирита, халькопирита, сфалерита и др. Эти процессы развиваются под влиянием кислорода воздуха, который, растворяясь в подземных водах, определяет высокие значения Eh и содействует переходу элементов в высшее валентное состояние. Подземные воды сульфидных месторождений представляют собой природные водные

растворы различного состава. Отличительная особенность наиболее типичных рудных и рудничных вод состоит в их высокой сульфатности и иногда в низких значениях рН (< 7). В результате окисления сульфидных руд образуются кислые воды с большим содержанием свободной серной кислоты и тяжелых металлов.

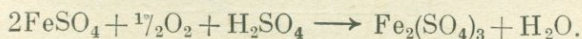
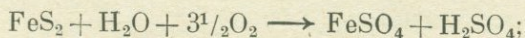
На вопросе формирования кислых вод мы специально остановимся несколько позже.

Наиболее интенсивно процессы окисления протекают в зоне аэрации в подзоне колебания уровня грунтовых вод. Концентрация сульфатов в водах не всегда пропорциональна содержанию сульфидов в породах. Большое значение имеет 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 SO_4^{2-} . 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 SO_4^{2-} во времени; отмечаются посезонные колебания в его содержании.

До недавнего времени считалось, что химическое окисление сульфидов является основной причиной создания высокой кислотности рудничных вод. Такая точка зрения развивалась С. С. Смирновым. Однако в дальнейшем целым рядом исследователей была установлена значительная роль бактерий в процессе окисления. Как показали микробиологические исследования, преимущественная роль в бактериологическом окислении сульфидов принадлежит тионовым бактериям вида *Thiobacillus ferrooxidans*. Единственным источником энергии этого вида бактерий является окисление неорганического вещества. Большая гидрогеохимическая роль упомянутых бактерий подтверждается их широким распространением в рудничных водах многих сульфидных и угольных месторождений.

Не останавливаясь детально на этом вопросе, отметим экспериментальные работы Н. Н. Ляликовой [65] по окислению пирита и халькопирита Дегтярского месторождения, доказавшие как прямое действие бактерий на сам минерал, так и косвенное в результате образующегося при этом мощного окислителя сульфидов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Окисление сульфидных руд под воздействием тионовых бактерий ускоряет этот процесс в 5—10 раз по сравнению с химическим окислением.

Реакция окисления сульфидов схематически представляется в следующем виде:



Согласно Н. Н. Ляликовой, первая реакция может идти как химическим, так и бактериальным способами. Однако вторая реакция химическим способом в кислой среде почти не реализуется; окисление может идти преимущественно под действием *Thiobacillus ferrooxidans*.

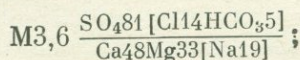
Подземные воды, омывая на своем пути сульфидные месторождения и вызывая переход сульфидов в растворимые сульфаты, обогащаются последними. Минерализация их становится значительно больше, чем до встречи с месторождением. В дальнейшем минерализация и химический состав рудничных вод не остаются во времени неизменными. Они меняются от ряда причин, в том числе от количества поступающих вод, стадии окисления самого месторождения и т. д. В начальных стадиях окисления, когда количество сульфидов велико, растворы будут сравнительно богаче тяжелыми металлами и свободным H_2SO_4 , чем в конечных стадиях.

Влияние продуктов окисления сульфидов на химический состав воды заключается в понижении рН и накоплении сульфатных ионов и металлов. Понижение рН приводит к постепенному исчезновению гидрокарбонатных ионов и накоплению двуокиси углерода. Вода становится чрезвычайно агрессивной и активно взаимодействует с породами. Количество растворенных тяжелых металлов зависит от степени кислотности природных растворов: оно уменьшается с уменьшением кислотности.

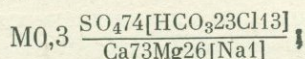
Согласно А. А. Бродскому [13], минерализация рудничных вод медножильных месторождений Казахстана в начальных стадиях окисления руд составляет от 2,6 до 3,8 г/л при содержании ионов SO_4^{2-} от 1,4 до 2,1 г/л, тогда как в конечных стадиях окисления минерализация вод всего 0,6 г/л и содержание в них SO_4^{2-} падает до 0,16 г/л.

Катионный состав сульфатных вод определяется минералогическими особенностями рудных тел и вмещающих пород. Приведем ориентировочные данные о химическом составе вод некоторых рудных месторождений:

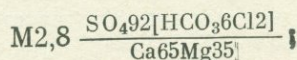
медножильное (Казахстан)



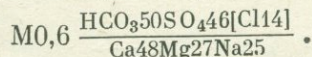
меднопорфировое (Средняя Азия)



свинцово-цинковое (Средняя Азия)



вольфрамо-молибденовое (Кавказ)



Все перечисленные месторождения находятся в условиях аридного климата с расчлененным рельефом. Рудничные воды трех месторождений являются сульфатными магниево-кальциевыми и одного — сульфатно-гидрокарбонатными натриево-магниево-кальциевыми. Различия в минерализации и химическом составе вод обусловлены неодинаковым составом рудовмещающих пород и различной интенсивностью водообмена. Медножилвное месторождение расположено среди эффузивов и осадочных пород, меднопорфировое и вольфрамомолибденовое находятся в области распространения интрузивных пород, свинцово-цинковое заключено в известняках.

Шахтные, или рудничные, воды угольных месторождений — это, по существу, те же подземные воды, но проникшие в горные выработки и проходящие потом через водоотливное хозяйство. Находясь в горных выработках, они под воздействием некоторых агентов в той или иной степени метаморфизуются и изменяют свой первоначальный состав. Эти изменения обычно сказываются на концентрации сульфатных ионов и водорода, при этом нередко образуются кислые воды. Так, например, подземные воды Донбасса имеют преимущественно нейтральную или слабощелочную реакцию, а в шахтах рН этих вод может снижаться до 2—3.

Химический состав подземных вод угольных месторождений довольно разнообразен и не обладает какими-либо специфическими особенностями, присущими, например, водам нефтяных месторождений. Более своеобразен состав шахтных вод, но и в шахтах нередко присутствуют самые обычные гидрокарбонатные кальциевые воды, особенно в северных районах, где слабо проявляются окислительные процессы.

По данным И. М. Соболевой (1966 г.), шахтные воды северо-восточной части Донбасса имеют близкий гидрохимический тип, отклонения от которого отмечены на небольшом количестве шахт. Минерализация шахтных вод варьирует от 2 до 3 г/л, в анионном составе их обычно доминируют ионы SO_4^{2-} , катионном — Na^+ . За период наблюдений с 1959 по 1964 г. средняя величина минерализации повысилась примерно на 9—13%. За этот же срок в катионном составе вод наблюдается увеличение содержания натрия. За пятилетний период вода в ряде шахт из гидрокарбонатного класса перешла в сульфатный, а в ряде шахт — из сульфатного в хлоридный. По мнению И. М. Соболевой, указанные изменения связаны с углублением выработок, которые в отдельных случаях затрагивают более низкие гидрохимические зоны.

По данным Л. Н. Назаровой (1968 г.), шахтные воды Восточного Донбасса имеют минерализацию порядка 2—4 г/л, редко достигающую 10—12 г/л, и преимущественно сульфатный натриевый состав, как правило, типа II. Содержание ионов SO_4^{2-} в них колеблется от 0,4 до 4,8 г/л. В большинстве случаев воды имеют нейтральную или слабощелочную реакцию (рН = 7 ÷ 8). Однако 17% шахт во время обследования содержали кислую воду, рН которой в некоторых случаях снижалась до 2,5. В большинстве случаев наблюдается

повышение кислотности вод весной с одновременным возрастанием водопритока, что Л. Н. Назарова объясняет смывом весенними инфильтрующимися водами большого количества окисленного материала, накопившегося в старых выработанных пространствах. Количество же сульфатных ионов, как и минерализация шахтных вод, увеличивается в осенний период.

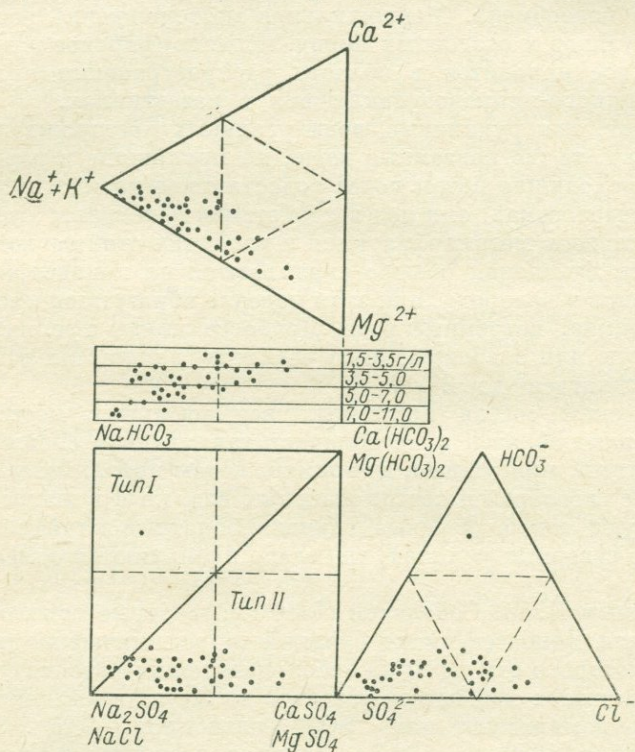


Рис. 7. Химический состав шахтных вод Белокалитвенского промышленного района (1966 г.).

На рис. 7 и 8 изображен химический состав шахтных вод двух промышленных районов Восточного Донбасса. Как видим, в Белокалитвенском районе шахтные воды принадлежат к сульфатному классу, реже хлоридно-сульфатному и еще реже сульфатно-хлоридному. Группа этих вод — натриевая, реже магниевонариевая и очень редко магниевая. Совсем нет представителей кальциевой группы. Воды, за исключением одного случая, относятся к типу II. По средоточению точек у нижней линии квадрата следует заключить, что в шахтных водах резко преобладают три соли: Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $NaCl$. Минерализация шахтных вод Белокалитвенского района заключается в основном в пределах от 1,5 до 7 г/л.

В Каменско-Гундоровском районе наблюдается приблизительно та же самая гидрохимическая картина. Правда, на правом треугольнике точки расположены несколько выше, чем на предыдущем графике. Это указывает на более высокое содержание в характеризующих водах гидрокарбонатных ионов. И на верхнем треугольнике точки расположены немного по-другому вследствие более высокого

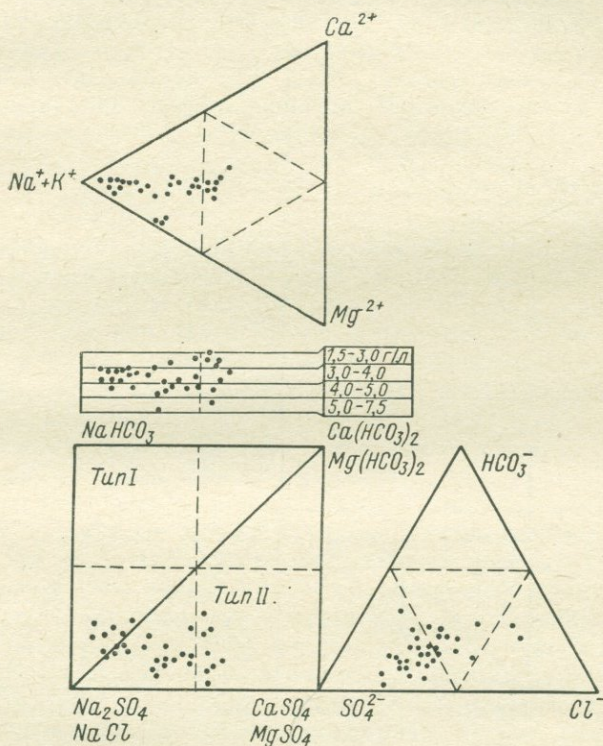


Рис. 8. Химический состав шахтных вод Каменско-Гундоровского промышленного района.

содержания в шахтных водах Каменско-Гундоровского района ионов кальция. Однако и здесь нет сульфатных кальциевых вод.

Наблюдения за изменением химического состава шахтных вод в многолетнем разрезе показали, что с увеличением времени эксплуатации угольного месторождения минерализация этих вод увеличивается, причем на некоторых шахтах довольно значительно. Так, на шахте им. Октябрьской революции минерализация шахтных вод в 1966 г. увеличилась в 2 раза по сравнению с 1960 г. Такое повышение минерализации объясняется как окислительными процессами, о чем свидетельствуют рост содержания сульфатных ионов от 1,7 до 3,4 г/л и снижение величины рН от 8,2 до 7,2, так и вскрытием новыми горными выработками более глубоких горизонтов

с хлоридными натриевыми водами (содержание иона Cl^- увеличивается с 3,2 до 5,4 г/л).

На рис. 9 изображен химический состав подземных вод, распространенных на участках расположения шахт. Эти воды и являются источником обводнения шахт. Сопоставив их по составу с шахтными водами, мы получим представление о характере метаморфизации

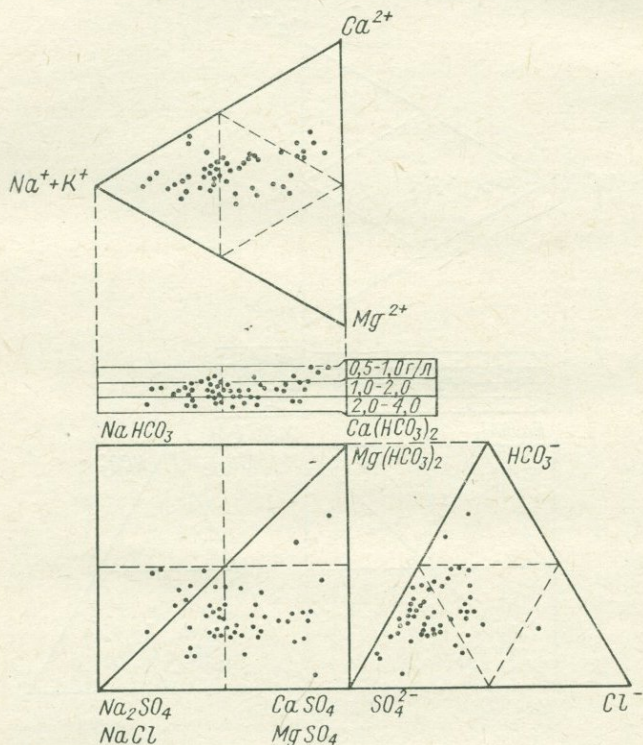


Рис. 9. Химический состав подземных вод на участках Бургустинских и Гуковских шахт (Восточный Донбасс).

подземных вод в стадии пребывания их в горных выработках. Судя по рассеянию точек на треугольниках и квадрате (рис. 9), можно заключить, что подземные воды до проникновения в шахты обладали более разнообразным химическим составом. Наряду с преобладающими водами сульфатного класса среди подземных вод имеются гидрокарбонатно-сульфатные и гидрокарбонатные. Катионный состав подземных вод тоже более разнообразен: имеются воды натриевой, смешанной и кальциевой групп. Стало быть, метаморфизация подземных вод за время нахождения их в шахтах сводится к унификации химического состава (они становятся более однообразными).

Сравнивая на графиках минерализацию шахтных и подземных вод, нетрудно заметить, что первые более минерализованы. Увели-

чение минерализации и связанная с этим унификация химического состава подземных вод в шахтах происходит, очевидно, под воздействием процессов окисления. Из-за недостатка кислорода в подземных водоносных горизонтах эти процессы были выражены слабо. Кроме процессов метаморфизации, в горных выработках идет смешение вод вышележащих водоносных горизонтов с нижележащими, что приводит к обогащению шахтных вод хлоридами натрия. Чем глубже расположена выработка, тем сильнее сказывается примешивание хлоридных вод. В результате упомянутых процессов увеличивается содержание в водах ионов SO_4^{2-} и Cl^- , соответственно падает относительное содержание гидрокарбонатов. В кислых водах гидрокарбонатные ионы переходят в двуокись углерода.

Воды хлоридные

Происхождение хлоридов в природных водах — одна из наиболее сложных проблем генетической гидрохимии и гидрогеохимии. Хлориды натрия, магния и кальция относятся к числу главных компонентов природных вод. Их роль увеличивается по мере роста минерализации, и в сильноминерализованных водах, особенно рассолах, как правило, резко преобладают хлориды. Встречающиеся местами пресные и весьма пресные хлоридные воды рассматриваются обычно как гидрохимические аномалии, объяснение генезиса которых не всегда поддается однозначному решению.

Распространенность и происхождение хлоридов натрия, хлоридов магния и хлоридов кальция в большинстве случаев неодинаковые, хотя эти соли чаще всего сопутствуют друг другу. Согласно С. И. Смирнову [95], статистически обработавшего данные о распространенности хлоридных вод в некоторых артезианских бассейнах СССР, в составе хлоридных вод доминируют хлориды натрия. Исключения составляют рассолы с высокой соленостью (более 300 г/л), в них над натрием преобладают кальций или магний.

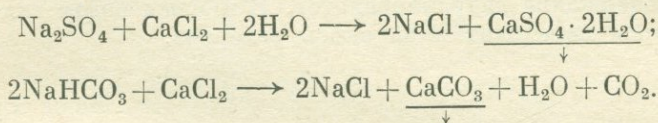
В незначительных количествах хлориды натрия имеются почти во всех водах гидрокарбонатного и сульфатного классов, причем полное отсутствие в природной воде ионов хлора следует считать аномальным, требующим расшифровки.

При испарительном концентрировании природных вод, имеющем место в условиях аридного климата, содержание хлоридов растет пропорционально увеличению минерализации. На первых стадиях роста минерализации ионы хлора постепенно переходят с третьего места на второе в анионном составе и вода приобретает хлоридно-сульфатный состав. В наиболее же поздней стадии общего роста минерализации ионы хлора прочно становятся на первое место и вода метаморфизуется в сульфатно-хлоридную. В одной из своих работ В. А. Ковда пришел к эмпирическому выводу, что накопление хлоридов натрия подчиняется уравнению

$$Y = KX,$$

где Y — концентрация Cl^- , мг-экв; X — плотный остаток, г/л; K — коэффициент, колеблется от 4 до 11.

Хорошо выраженные хлоридные натриевые подземные воды и рассолы обнаруживаются во многих районах земного шара. Их развитие обычно совпадает с распространением соленосных отложений, путем выщелачивания которых они образуются. Однако хлоридные натриевые воды могут возникать в водоносных горизонтах независимо от наличия в породах кристаллов галита, например в результате смешения сульфатных натриевых или гидрокарбонатных натриевых вод с хлоридными кальциевыми по следующим реакциям:



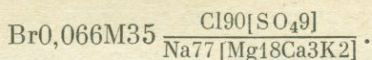
Изучение гидрохимических разрезов позволяет утверждать, что такой способ образования хлоридных натриевых вод вполне реален. Нередко наблюдаемое в артезианских бассейнах сочетание гидрокарбонатно-хлоридной (или сульфатно-хлоридной натриевой) зоны с расположенной ниже зоной хлоридных натриевых и еще ниже хлоридных кальциево-натриевых вод как раз свидетельствует о наличии процессов смешения по указанным реакциям.

Хлоридные натриевые воды, образующиеся путем растворения галита или по только что указанным реакциям, будут характеризоваться соотношением $r \text{Cl}^- = r \text{Na}^+$. Для хлоридных натриевых вод, возникающих в результате катионного обмена, более характерно соотношение $r \text{Cl}^- > r \text{Na}^+$.

Воды, связанные с корой выветривания изверженных пород, часто содержат то или иное количество хлоридов натрия. В данных условиях источники ионов Na^+ и Cl^- могут быть разные. Ионы Na^+ обычно поступают в воду вследствие гидролитического разложения натриевых алюмосиликатов, в составе которых ионы Cl^- нередко отсутствуют. Последние поступают в воду при разрушении кристаллических решеток других минералов, содержащих Cl^- либо в рассеянном состоянии, либо в виде жидких включений и т. д.

Так как изверженные породы бедны хлором, воды, приобретающие в них минерализацию, характеризуются соотношением $r \text{Cl}^- < r \text{Na}^+$. При концентрации таких вод в засушливых условиях часто формируются соленые хлоридные натриевые воды с соотношением $r \text{Cl}^- < r \text{Na}^+$ (типы I и II).

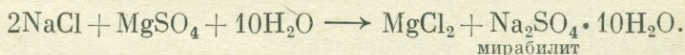
Хлоридные натриевые воды в чистом виде встречаются в природе как редкое исключение. В зависимости от того, какая соль к ним примешана, их относят к тому или иному химическому типу. Присутствие в хлоридном натриево-магнийном растворе MgCl_2 определяет принадлежность данной воды к типу IIIa. В. А. Сулин назвал хлориды магния специфическим компонентом морской обстановки формирования подземной воды. Воды морей, будучи по преобладающим ионам хлоридными натриевыми, содержат хлориды магния (тип IIIa).



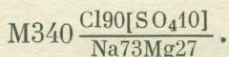
Действительно, подземные хлоридные высокоминерализованные воды типа IIIa в большинстве случаев имеют морское происхождение. Правда, в недрах Земли они подвергаются метаморфизации под влиянием десульфатизации, катионного обмена и других процессов и несколько меняют свой первоначальный химический облик. Для доказательства морского происхождения исследуемой воды используется хлор-бромный (Cl/Br) коэффициент, который для морских вод равен 300. У хлоридных вод континентального происхождения величина хром-бромного коэффициента значительно выше этой цифры. Подземные рассолы морского генезиса обычно обогащены бромом и указанный коэффициент у них, наоборот, намного меньше 300.

Однако хлоридные воды типа IIIa (хлормагнезиового, по В. А. Сулину) формируются на материке вне всякой связи с морскими бассейнами. К этому типу относится рапа большинства самосадочных озер континентального (не речного) соленакпления. Представителей типа IIIa можно встретить среди грунтовых вод континентального засоления, хотя они чаще всего принадлежат к типу II.

Каково же происхождение MgCl_2 в континентальных водах? В самосадочных озерах MgCl_2 появляется как продукт глубокой метаморфизации озерной воды, причем главным фактором изменения ионного состава здесь является кристаллизация солей. На первой, кальцитовой, стадии кристаллизации из водного раствора выводится наименее растворимая соль CaCO_3 , на следующей гипсовой стадии раствор обедняется сульфатами кальция. По мере увеличения минерализации в озере идет накопление хлоридных солей, и после выпадения галита из раствора частично выводится натрий, а остаточная рапа обогащается MgSO_4 и MgCl . Если в питающих озеро водах мало сульфатов, то маточная рапа будет состоять в основном из хлоридов натрия и магния. Накоплению MgCl_2 в рапе способствует течение при низкой температуре реакции



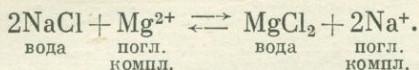
В качестве примера назовем рапу оз. Тузколь в Таласс-Чуйской впадине:



По преобладающим ионам рапу озера можно назвать хлоридной магниево-натриевой.

Труднее объяснить происхождение MgCl_2 в грунтовых водах, так как концентрация NaCl в них не достигает галитовой стадии кристаллизации. Если в водовмещающих породах встречаются кристаллы мирабилита, то появление MgCl_2 в воде легче объяснить

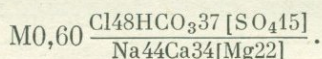
по только что приведенной схеме. В незначительных количествах $MgCl_2$ способен образовываться по реакции катионного обмена



Благоприятная обстановка для формирования грунтовых вод типа IIIa создается там, где $MgCl_2$ поступает в воду путем непосредственного выщелачивания морских отложений. Такие условия имеются в Прикаспийской низменности, покрывавшейся недавно морскими водами. Ушедшее море оставило после себя соли в твердой и жидкой фазах, за счет которых идет сейчас снабжение грунтовых вод ионами. Обогащение грунтовых вод хлоридами магния может происходить в результате размывания древних соленосных отложений и питания грунтового водоносного горизонта глубинными водами.

Любопытно отметить, что влияние последнего фактора сказывается даже на химии таких крупных рек, как Лена.

Ионный состав воды р. Лены при максимальной минерализации (март) у с. Змеиново ниже впадения р. Киренги



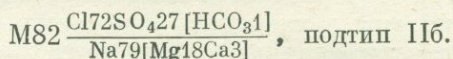
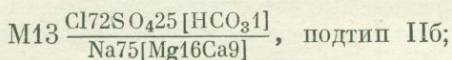
Как явствует из формулы Курлова, вода р. Лены принадлежит к слабовыраженному типу IIIa. И средний многолетний ионный состав этой реки у с. Змеиново относится также к типу IIIa. В геологическом строении бассейна р. Лены участвуют мощные толщи кембрийских морских отложений (известняки, доломиты, гипс, ангидрит, галит). Долина р. Киренги, крупного притока р. Лены, является очагом разгрузки высокоминерализованных вод и расолов.

Возвращаясь к грунтовым водам, еще раз подчеркнем, что хлориды магния поступают в них либо в «готовом виде», либо возникают вследствие преобразования (метаморфизации) солевого состава воды в ходе испарительного концентрирования. Однако во втором варианте метаморфизация не всегда может увенчаться появлением в растворе $MgCl_2$, т. е. формированием вод типа IIIa. Все будет зависеть от исходного состава воды и активности среды, в которой движется грунтовая вода. Накопленные фактические данные позволяют утверждать, что грунтовые воды типа IIIa образуются в результате метаморфизации вод типа II (преимущественно подтипа IIб) при участии обменных реакций, т. е. в породах существенно глинистых.

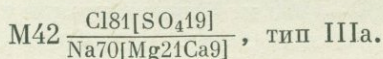
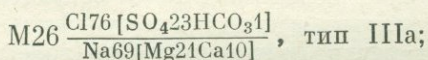
Что касается стадий минерализации, при которых вода одного типа переходит в другой, то в разных районах эти стадии фиксируются при совершенно различных пределах минерализации в зависимости от гидрохимических особенностей того или иного района. Если грунтовые воды залегают в химически неактивных породах

(пески, граниты и др.), то первоначальный химический тип воды сохраняется неизменным при любой стадии минерализации.

И. Я. Давыдов [31] в пределах Центрального Копетдага и прилегающей к нему равнины выделил гидрохимические зоны грунтовых вод. В зоне сульфатно-хлоридных натриевых вод типа II при возрастании минерализации в 5 раз как ионный состав, так и тип воды остались неизменными, что явствует из следующего:



Примерно то же самое мы наблюдаем в зоне развития хлоридных натриевых вод типа IIIа:



Проследивая поведение ионов хлора в региональном плане, можно выделить обширные районы, в которых грунтовые воды характеризуются относительно повышенной хлоридностью. В грунтовых водах Центрального Казахстана ионы хлора становятся на первое место, как правило, при минерализации 2—3 г/л, а при более высоких стадиях минерализации они резко доминируют. Наряду с этим выделяются районы с относительно низкой хлоридностью и соответственно с повышенной сульфатностью грунтовых вод. Так, в грунтовых водах Голодной степи (Узбекистан) даже на высоких стадиях минерализации сульфаты сохраняют преобладающее значение. Стадия сульфатно-хлоридных вод фиксируется здесь при минерализации 20—30 и даже 50 г/л [110]. Процессы сульфатонакопления продолжаются в самосадочном озере, питаемом рассматриваемыми грунтовыми водами. Донные отложения Тузкана представлены тенардитом Na_2SO_4 и астраханитом $Na_2O_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$.

Высокая минерализация грунтовых вод, если они не связаны с соленосными отложениями, объясняется засушливыми климатическими условиями. Причину же повышенной хлоридности или повышенной сульфатности грунтовых вод следует искать в петрохимических особенностях горных пород, слагающих водоносные горизонты.

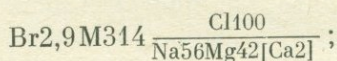
Основная масса подземных вод является высокоминерализованной. Главную роль в их солевом составе играют хлориды натрия, второе же место обычно принадлежит хлоридам магния (тип IIIа), что рассматривается как указание на генетическую связь с морскими бассейнами. Однако континентальные воды, относящиеся преимущественно к типу II, попадая в недра Земли, где нет кислорода и обстановка анаэробная, становятся неустойчивыми. Сульфаты в них

частично или полностью восстанавливаются, в связи с чем происходит перестройка ионного состава, и поскольку континентальные воды попадают в специфическую среду иногда с иным поглощенным комплексом пород, имеют место реакции катионного обмена, приводящие к метаморфизации вод типа II в тип IIIa.

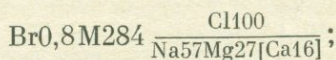
Хлориды магния, присутствуя в различных видах природных вод высокой минерализации, почти всегда играют второстепенную роль. Хлоридные магниевые (по преобладающим ионам) воды и рассолы встречаются исключительно редко. При испарении морской воды в конечном счете формируется хлоридный магниевый рассол. То же самое наблюдается в хлоридных самосадочных озерах. Летом после садки галита остаточная рапа обогащается хлоридами магния, но преобладающими в составе рапы они становятся все же редко.

В литературе имеются указания на нахождение хлоридных магниевых рассолов, залегающих обычно в соленосных отложениях. Подобные рассолы вскрыты в карбонатно-сульфатно-галогенных отложениях перми Северного Прикаспия. Они залегают преимущественно на глубинах 400—1200 м. Минерализация их колеблется в широком диапазоне от 50 до 350 г/кг. Преобладают рассолы хлоридного натриевого состава типа IIIa или слабовыраженного типа IIIб. Среди них встречаются рассолы оригинального состава: хлоридные магниевые-натриевые, натриево-магниевые и даже магниевые.

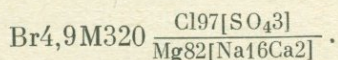
Приведем формулу Курлова этих редко встречающихся рассолов: площадь Бобровская, глубина 1090 м



площадь Сорочинская, глубина 1130 м



площадь Ташлинская, глубина 1160 м



В первых двух объектах состав рассолов хлоридный магниевый-натриевый и в третьем — хлоридный магниевый. Последние выделяются необычайно высоким содержанием брома (4,9 г/кг).

Почти чистые хлоридные магниевые рассолы вскрыты глубокими скважинами на Челкарском соляном куполе (Казахстан), на Карлсбадской площади в штате Нью-Мексико и в других районах.

До настоящего времени не предложено удовлетворительного объяснения генезиса рассолов такого своеобразного состава. Причины появления их, по-видимому, различны. Их можно рассматривать как сохранившиеся реликты хлоридных магниевых рассолов морского происхождения. Они способны также возникать при растворении редко встречающегося в соленосных отложениях минерала

бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Теоретически возможны и другие способы образования характеризуемых рассолов.

Специальный интерес для понимания процессов формирования подземных рассолов представляют высококонцентрированные растворы, заключенные в самой толще галогенных ископаемых солей. Они, по-видимому, сохранились со времен отложения солей. В ходе разработки соляных месторождений встречаются пустоты, заполненные подобными рассолами.

Есть основание предполагать, что состав межсолевых рассолов определяется составом рапы того солеродного бассейна, в котором отлагались соли, образующие данное месторождение. Приведем состав межсолевых рассолов Стебниковского и Соль-Илецкого месторождений, по данным Г. В. Бельтюкова [8]:

Стебниковское месторождение (длительное выделение рассолов в основном из вскрытых горными выработками глинистых прослоек)

$$M316 \frac{Cl90[SO_410]}{Mg86[Na9K5]};$$

$$M286 \frac{Cl100}{Mg52Na37[Ca6K5]};$$

Соль-Илецкое месторождение (выделение рассолов произошло в виде выбросов в процессе горных работ)

$$M272 \frac{Cl96[SO_42Br1]}{Mg58Na33[K8]};$$

$$M355 \frac{Cl97[SO_42Br1]}{Mg70Na25[K5]}.$$

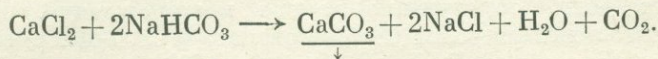
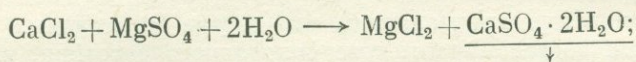
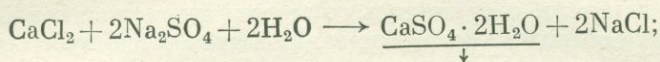
Минерализация рассолов дана в граммах на килограмм, плотность их от 1,24 до 1,29 г/см³. По преобладающим ионам рассолы следует назвать хлоридными натриево-магниевыми и хлоридными магниевыми. Это, по-видимому, маточные рассолы морского генезиса, сконцентрированные до стадии кристаллизации калийных солей. Обогащение их ионами магния произошло вследствие перехода NaCl в твердую фазу.

При обсуждении вопроса о происхождении хлоридов кальция в подземных водах будет приведена формула Курлова межсолевых рассолов хлоридного натриево-кальциевого и кальциево-магниевого состава. Такое разнообразие в катионном составе подземных рассолов большинство авторов объясняет процессами их метаморфизации.

Перейдем к выяснению генезиса подземных вод, содержащих хлориды кальция, т. е. вод, принадлежащих к типу IIIб (хлоркальциевому). По выражению В. А. Сулина, хлориды кальция являются типичным компонентом глубинной обстановки формирования подземной воды. Хлориды кальция — весьма редкий компонент в верхней гидрхимической зоне, а также в поверхностных и метеорных водах. Редкая встречаемость $CaCl_2$ в этих водах объясняется, с одной стороны, отсутствием таких горных пород и минералов, которые

бы содержали эту соль, а с другой — неустойчивостью CaCl_2 в верхних водоносных горизонтах, в водах которых присутствуют соли-антагонисты Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaHCO_3 по отношению к CaCl_2 .

В зоне свободного водообмена будет происходить взаимодействие по следующим схемам:



В результате течения этих реакций хлориды кальция исчезают из раствора.

Проблема формирования вод хлоркальциевого типа представляет не только теоретический, но и особо практический интерес. Эти воды являются источником получения иода и брома в СССР и многих зарубежных странах. Они также в некоторых случаях могут служить сырьевой базой для промышленного извлечения бора, германия и других элементов.

Хлоридные воды и рассолы типа IIIб встречаются в различных природных условиях. Высококонцентрированные рассолы обычно залегают в тех геологических структурах, в разрезе которых участвуют хемогенные отложения (каменная соль, ангидриды, гипс, доломит и др.). Рассолы распространены не только в толщах химических осадков, но и в других частях геологических разрезов подобных структур. Такого рода нахождение рассолов установлено в артезианских бассейнах: Ангаро-Ленском, Московском, Иркутском, Тунгусском, Прикаспийском, Волго-Уральском, Белорусском, Западно-Туркменском, Днепровско-Донецком и др.

В бассейнах, в строении которых участвуют только отложения водоемов нормальной солености, минерализация вод рассматриваемого типа не превышает 40—50 г/л даже на глубине до 4 км (бассейны Западной Сибири, Сахалина, Камчатки, значительная часть Предкавказских). В артезианских бассейнах, сложенных исключительно пресноводными отложениями, минерализация подземных вод обычно не превышает нескольких граммов на литр даже на глубине 2—3 км [6].

Хлоридные соленые воды развиты в различных по возрасту отложениях, начиная с кембрия и кончая четвертичными. Отсюда делается вывод, что возраст не оказывает существенного влияния на их формирование. Тем не менее наиболее концентрированные рассолы чистого хлоридного кальциевого состава вскрыты именно в древних отложениях. Высказываются также предположения об отсутствии генетической связи хлоридных вод с геотермическими условиями, поскольку разные по минерализации и типам хлоридные воды обладают одной и той же температурой.

К интересующему нас типу IIIб иногда принадлежат трещинные воды тектонических разломов в районах развития изверженных пород, некоторые гидротермы, иногда жидкие включения в разнообразных минералах, местами даже грунтовые, почвенные воды и воды современной коры выветривания изверженных пород. В последних случаях тип IIIб очень слабо выражен.

В поверхностных водах и атмосферных осадках тип IIIб распространен крайне ограниченно. На обширной территории Казахстана нами были зарегистрированы немногочисленные хлоридные самосадочные озера типа IIIб. Анализ условий питания озер такого состава показывает, что хлориды кальция привносятся в них из больших глубин источниками, выходящими на дне озер. Этими же причинами объясняется принадлежность к типу IIIб некоторых соляных озер Крыма, Мертвого моря в Палестине. Отсюда получается вывод об устойчивости хлоридных кальциевых вод в недрах Земли. Характеризуемые воды особенно устойчивы в глубокозалегающих водоносных горизонтах, надежно изолированных от поступления верхних вод. В таких закрытых гидрогеологических структурах господствует анаэробная среда, способствующая сохранению хлоридов кальция в водоносных горизонтах.

Вопросам генезиса вод типа IIIб посвящено много работ. В ноябре 1968 г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте гидрогеологии и инженерной геологии был созван специальный научный семинар по данной проблеме, на котором заслушивался ряд докладов. В опубликованном решении (1969 г.) этого семинара говорится, что в результате коллективных исследований выявлены основные закономерности распространения хлоридных вод в осадочной толще земной коры и их взаимосвязи с историей развития артезианских бассейнов, установлена парагенетическая взаимосвязь рассолов и галогенных формаций и решены другие вопросы. Вместе с тем отмечено, что характер взаимосвязи рассолов с галогенными породами и механизм накопления отдельных компонентов раствора различными гидрогеологами понимается неодинаково. Остается еще ряд нерешенных дискуссионных вопросов.

В докладах и выступлениях на семинаре были изложены различные гипотезы формирования подземных хлоридных вод: эндогенная (или ювенильная), седиментационная, инфильтрационная, гравитационная, трансляционная и др. Было установлено, что многие высказываются за седиментационно-диагенетическую гипотезу, которая позволяет подойти к проблеме формирования подземных вод с палеогидрогеологических позиций. Однако отдельные положения этой гипотезы также требуют дополнительных доказательств.

Сущность седиментационно-диагенетической гипотезы состоит в том, что хлоридные соленые воды и рассолы в основной массе связаны с седиментационными процессами, происходящими в морских бассейнах. В последних отлагались осадки, пропитанные морскими водами, превращавшиеся затем в твердые горные породы,

которые сейчас участвуют в геологическом строении этих бассейнов. По мере опускания дна бассейнов, захваченные осадками морские воды опускались на все большую глубину и постепенно изолировались от влияния поверхностных и атмосферных агентов. В таком изолированном захороненном состоянии эти воды находятся в недрах Земли в течение целых геологических периодов.

Концентрация седиментационных вод определяется величиной минерализации вод того бассейна, с которым они генетически связаны. Химический же состав захороненных вод коренным образом отличается от состава исходных морских вод. С точки зрения седиментационно-диагенетической гипотезы это различие объясняется метаморфизацией вод под влиянием диагенеза, т. е. процессов взаимодействия вод с породами окружающей среды. При этом изменяется не только вода, но и минералогический состав пород.

Захороняться могут также рассолы, образовавшиеся путем выщелачивания и растворения галогенных осадков. Они также подвергаются в той или иной степени метаморфизации под воздействием вмещающих их горных пород.

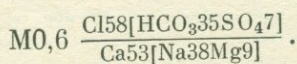
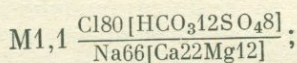
Как уже сказано, хлоридные воды типа IIIб встречаются в разнообразных природных условиях, а это уже указывает на их различный генезис. Среди них следует различать две генетические модификации:

1) хлоридные воды, а иногда и рассолы, со слабовыраженным преобладанием Cl^- над суммой $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, с незначительным содержанием Ca^{2+} и микрокомпонентов;

2) хлоридные воды и рассолы существенно кальциевые или натриево-кальциевые четко выраженного типа IIIб, обычно сильно-минерализованные, содержащие высокие концентрации брома и других микрокомпонентов.

Происхождение этих двух модификаций резко различное. Первые чаще всего образуются в результате катионного обмена. Генезис же вторых представляется исключительно сложным. Между указанными модификациями часто встречаются хлоридные воды промежуточного состава и смешанного генезиса.

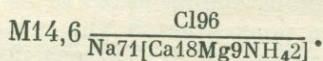
Представителей первой модификации можно встретить среди грунтовых вод. В глинистых образованиях коры выветривания гранитов в верховьях р. Атасу (Казахстан) грунтовые воды имеют такой состав (лето 1952 г.):



Данные воды характеризуются соотношением $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$, т. е. принадлежат к типу IIIб. Вследствие замедленного движения они в большей степени подвержены испарению и взаимодействию с горными породами. Параллельно с обогащением растворимыми

солями здесь протекают реакции катионного обмена и в конечном счете формируется вода сложного химического состава.

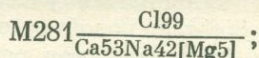
В иловых морских отложениях, богатых органическим веществом, местами образуются воды хлоркальциевого типа. Приведем состав иловых вод Черного моря, по данным О. В. Шишкиной [115]:



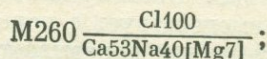
В формуле фигурирует морская вода, метаморфизованная под влиянием десульфатизации и катионного обмена по схеме $2NaCl + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCl_2 + 2Na^+$. Как говорилось в предыдущей главе, способность адсорбироваться коллоидами у Ca^{2+} выражена значительно сильнее, чем у Na^+ . Поэтому только часть ионов Na^+ поступит в поглощающий комплекс илов в обмен на Ca^{2+} ; основная масса Na^+ останется в воде. Экспериментально доказано образование вод типа IIIб за счет катионного обмена. Однако в результате опытов получились растворы, в которых $NaCl$ всегда преобладал над $CaCl_2$.

Представители вод хлоркальциевого типа второй модификации залегают в водоносных горизонтах, приуроченных к нижним частям артезианских бассейнов. Водовмещающими породами обычно являются доломиты, известняки, песчаники и другие породы.

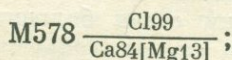
Приведем несколько типичных примеров:
скважина в Байкишево, Башкирская АССР



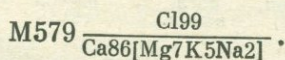
Ореховская опорная скважина, Куйбышевская область



скважина Марковская, Ангаро-Ленский артезианский бассейн



скважина в Бей-Сити, штат Мичиган, США

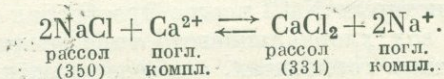


Особый интерес имеют два последних примера. Как видно из формул, минерализация рассолов достигает почти 600 г/л и является пока рекордной для природных вод Земли. При выведении этих рассолов на поверхность происходит выпадение солей в осадок. Кристаллизация солей прекращается при минерализации, близкой 500 г/л. Кристаллизующаяся соль сильно впитывает влагу, что объясняется гигроскопичностью хлористого кальция.

Встречаются хлоридные кальциевые воды со значительно меньшей минерализацией.

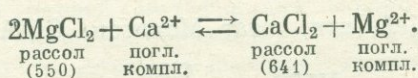
С позиции седиментационно-диагенетической гипотезы хлоридные кальциевые, натриево-кальциевые и кальциево-натриевые рассолы трактуются как захороненные сильнометаморфизованные воды древних морей. Однако в отношении характера метаморфизации взгляды исследователей расходятся. По мнению Г. Н. Каменского и А. Н. Бунеева, метаморфизация имеет место в самих морских бассейнах и захоронению подвергается уже метаморфизованная вода, достигшая стадии рассолов; Н. В. Тагеева переносит процесс метаморфизации морских вод в толщу иловых отложений; по В. А. Сулину, метаморфизация вод происходит в подземной глубинной обстановке, а высокая минерализация их достигается благодаря подземному испарению.

Точно так же механизм процесса метаморфизации интерпретируется по-разному. Одни исследователи решающее значение придают реакциям катионного обмена по схеме Гедройца. Не так давно наибольшей популярностью пользовалась реакция



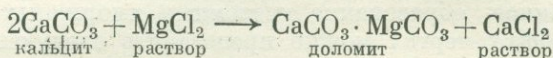
Цифры в скобках показывают минерализацию (в граммах на литр) исходного хлоридного натриевого рассола и получаемого в результате реакции хлоридного кальциевого рассола. Однако в связи с обнаружением хлоридных кальциевых рассолов с минерализацией, намного превосходящей 350 г/л, подобное объяснение потеряло свое универсальное значение. Максимальная растворимость NaCl в нормальных условиях около 350 г/л, при увеличении температуры она повышается 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 ниже исходного.

Ввиду такой неувязки стали большие надежды возлагать на реакцию другого рода:



В результате этой реакции образуется раствор с несколько большей концентрацией по сравнению с исходным. К тому же растворимость MgCl₂ значительно выше NaCl. Тем не менее и тут мы наталкиваемся на противоречие. В поглощенном комплексе глинистых пород, с которыми могли бы взаимодействовать рассолы, доминирующее положение обычно занимают Ca²⁺ или Na⁺, но не Mg²⁺. И кроме того, ввиду высокой энергии вхождения ионов кальция в поглощенный комплекс пород типичные хлоридные кальциевые воды не могут сформироваться в природных условиях за счет катионного обмена.

В последнее время большие надежды стали возлагать на процессы вторичной доломитизации, а также альбитизации на больших глубинах, в результате которых могут появляться в подземных водах хлориды кальция. В докладах упомянутого научного семинара по обсуждаемой проблеме было уделено особое внимание реакции доломитизации по схеме Мариньяка, имеющей следующей вид:



Эта реакция впервые была применена литологами для объяснения происхождения доломитов. Однако, по мнению некоторых крупных советских геологов, вторичные доломиты распространены ограниченно. С другой стороны, полагают (Н. М. Страхов), что указанная реакция не может иметь реального значения в доломитообразовании.

Следует еще подчеркнуть, что реакция Мариньяка, несмотря на ее более чем столетнюю давность, до сих пор не имеет удовлетворительного экспериментального обоснования. Правда, термодинамические расчеты показывают, что при стандартных условиях эта реакция термодинамически возможна. Но подобные расчеты, исходящие из идеализированных условий, носят формальный характер.

Некоторыми исследователями были поставлены эксперименты по обоснованию реакции Мариньяка. Н. К. Власовой и М. Г. Валяшко [25] проведена серия экспериментов, в которых в качестве исходного материала использовались хлоридный магниевый раствор и карбонат кальция. Эксперименты производились при температурах 150 и 200° С. Все опыты показали замещение магния в растворе кальцием твердой фазы, при этом содержание натрия в исходных и конечных растворах не изменялось. При температуре 200° С твердая фаза была представлена преимущественно доломитом, причем полученные при этом растворы аналогичны по составу природным хлоридным кальциевым рассолам Иркутского амфитеатра.

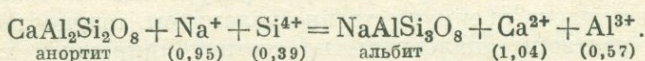
Иные результаты получены И. Г. Киссиным и С. И. Пахомовым [46]. Они проводили эксперименты по изучению процессов взаимодействия вод с породами в том же интервале температур 150—200° С. Бескарбонатные породы не оказывали влияния на содержание магния в растворах. При взаимодействии же морской воды с породами, содержащими карбонат кальция, наблюдалось резкое снижение концентрации магния в растворе при температуре выше 100° С. Такое удаление магния сопровождалось выходом в раствор кальция. Следовательно, ионы магния, находящиеся в растворе, вытесняют кальций из карбонатных минералов. Однако в экспериментах этих двух авторов изучаемый процесс обнаруживался лишь при температуре выше 100° С и сопровождался выделением свободной углекислоты. Отсюда можно заключить, что обмен ионов магния на кальций не является следствием доломитизации по реакции Мариньяка. При температурах 20—100° С, когда углекислота не образовывалась, концентрация магния в растворе существенно не уменьшалась.

Итак, на основании проведенных экспериментальных исследований следует прийти к выводу, что при высоких температурах процессы метаморфизации ведут к замене ионов магния воды ионами кальция породы, за счет чего вода обогащается хлоридами кальция, если ее первоначальный состав был морским. Механизм рассматриваемого процесса рисуется экспериментаторами по-разному. Имея в виду сказанное, образование подземных хлоридных кальциевых рассолов в общих чертах можно представить следующим образом. В древнем солеродном бассейне после садки галита маточная рапа приобрела хлоридный магниевый состав. В процессе формирования соляной залежи эта рапа постепенно отделилась от соляной залежи, погрузилась на большую глубину, где, взаимодействуя с известняками, метаморфизовала их в доломиты, а сама из хлоридной магниевой преобразовалась в хлоридную кальциевую.

Поскольку хлоридные кальциевые рассолы встречаются не только в известняках, но и в других породах, то описанный способ их образования следует рассматривать как частный случай формирования такого типа рассолов. Если в водовмещающих толщах нет доломитов или их мало, прибегают к реакции альбитизации.

Согласно А. В. Копелиовичу [52], процессы альбитизации протекают путем замещения в кристаллической решетке плагиоклаза ионов Ca^{2+} и Al^{3+} соответственно ионами Na^+ и Si^{4+} , в результате чего анортитовый компонент в кристалле замещается альбитовым. В условиях сжатия такой процесс может явиться энергетически выгодным, поскольку радиусы ионов Ca^{2+} и Al^{3+} (1,04 и 0,57 Å) больше ионов Na^+ и Si^{4+} (0,95 и 0,39 Å), занимающих их место в решетке.

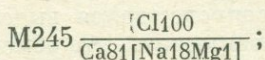
Альбитизация плагиоклаза:



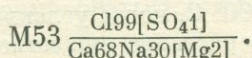
Описанная реакция ведет не только к преобразованию минералов пород, но сказывается на изменении состава интерстиционных (заполняющих промежутки между зернами горных пород) растворов. Так, если последние были хлоридными натриевыми, то в процессе альбитизации они метаморфизуются в хлоридные кальциевые.

Реакция альбитизации привлекается для объяснения происхождения рассолов хлоркальциевого типа, залегающих в вулканогенных отложениях. Именно этой реакцией некоторые авторы интерпретируют генезис рассолов типа «Лугела — Окуми», приуроченных к порфиритовой толще на южном склоне Западного Кавказа:

скважина Окуми

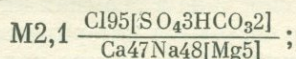


скв. 1, Лугела

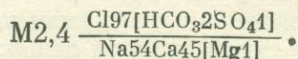


Оригинальные хлоридные воды невысокой минерализации вскрыты в рудоносных интрузиях Талнахского месторождения (Норильский район) при проходке подземных выработок на руднике «Маяк» [62]. Водовмещающими породами являются здесь габбро-диабазы, обладающие слабой водообильностью. Ниже дана формула Курлова некоторых характерных вод рудоносных интрузий.

Рудник «Маяк», габбро-диабазы:
проба 4



проба 52



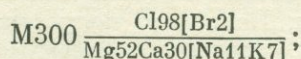
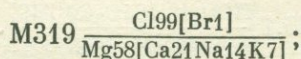
Мы здесь имеем ярко выраженные хлоридные натриево-кальциевые и кальциево-натриевые воды. Любопытно отметить, что водная вытяжка из жильной пентландит-халькопиритовой руды имела аналогичный химический состав.

Приведем одно общее критическое замечание к гипотезам, пытающимся объяснить происхождение хлоридных рассолов типа IIIб течением реакции, будь то реакция катионного обмена, доломитизации или альбитизации. 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 движении воды, когда породу будут омывать 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 $CaCl_2$ и течение реакции остановится.

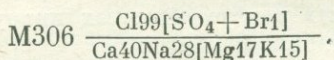
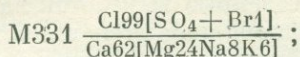
Автор книги считает, что химический состав вод древнего океана отличался от современного и подземные рассолы типа IIIб, хотя и не тождественны рассолам древних морей, но отражают особенности их состава, т. е. химический тип подземных рассолов в общих чертах является унаследованным [87].

В заключение приведем состав межсолевых рассолов двух месторождений, по данным Г. В. Бельтюкова [8]:

Верхнекамское месторождение (пробы отобраны из кратковременных выбросов и выделений при бурении шурфов в сильвинитовой зоне)



Старобинское месторождение (выделение рассолов происходило в сильвинитах в процессе бурения шпуров)



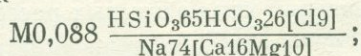
Минерализация рассолов дана в граммах на килограмм. В первом месторождении рассолы являются хлоридными кальциево-магниевыми, во втором — хлоридными магниево-кальциевыми и натриево-кальциевыми. Объяснять происхождение этих рассолов реакциями метаморфизации по указанным выше схемам вряд ли возможно, так как рассолы залегают в самой соляной залежи. Это, по сути дела, остаточные рассолы, солевой состав которых должен отражать состав рапы того самосадного морского бассейна, в котором шла кристаллизация солей. По нему мы можем судить об особенностях гидрохимии палеозойских морей. Надо полагать, что по сравнению с современными в древних морях было больше ионов Ca^{2+} , т. е. их состав характеризовался соотношением $Cl^- > Na^+ + Mg^{2+}$. При таком соотношении в маточных рассолах будут присутствовать хлориды кальция.

Воды кремнеземные и гидросиликатные

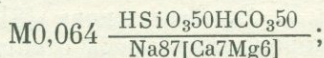
В анионном составе этих вод главную роль играют гидросиликатные ионы $HSiO_3^-$. Минерализация их обычно не превышает 0,1 г/л, т. е. они относятся к категории весьма пресных вод, иногда неудачно называемых «ультрапресными». Наряду с гидросиликатными в них обычно доминируют гидрокарбонатные ионы, поэтому рассматриваемые воды правильнее называть гидрокарбонатно-гидросиликатными.

Приведем некоторые результаты анализа гидрокарбонатно-гидросиликатных грунтовых вод Амура-Зейского водораздела, по данным К. В. Филатова [109]:

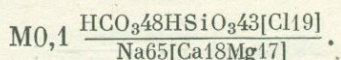
Ивтуган, родник



Черняево, родник



Беловеж, скважина, глубина 22 м



Подобного состава весьма пресные воды выявлены в районах тундры Севера СССР и Кольского полуострова, вдоль побережья Баренцева моря, в высокогорных и среднегорных районах Восточной

Сибири, Монголии и др. Формированию их способствуют не только соответствующие климатические условия, но и наличие труднорастворимых силикатных пород. Многолетняя мерзлота также является причиной, обуславливающей слабую минерализацию вод. Породы, скованные льдом, с трудом поддаются химическому выветриванию, а оттаивая, поставляют исключительно опресненную воду. Поэтому в области развития мерзлых пород в питьевой воде существует недостаток солей кальция, фосфора, стронция, иода.

Класс весьма пресных силикатных вод рассматривается как начальная стадия формирования химического состава природных вод. Чистый тип этих вод распространен сравнительно редко. Устойчивым он является при самой слабой минерализации. При повышении минерализации кремнеземные воды переходят в класс гидрокарбонатных.

Как говорилось в гл. III, кремнекислота лучше растворяется в термальных и щелочных водах. Экспериментальные работы многих исследователей и наблюдения за горячими источниками Исландии и Новой Зеландии показывают, что главным фактором, определяющим растворимость кремнезема в воде, является ее температура. Влияние температуры на изменение предельных величин содержания кремнезема в подземных водах достаточно ясно прослеживается по результатам анализа подземных вод различных структур [9]. Так, самые высокие содержания кремнезема были зафиксированы в перегретых глубоко погруженных (2000—3000 м) водоносных горизонтах краевых прогибов и в водах термальных источников областей молодой и современной вулканической деятельности. Очень четко выражена эта зависимость в пределах вод одного небольшого участка при одинаковом их происхождении. Например, воды ряда железноводских источников, имеющие почти одинаковые минерализацию и химический тип, различаются только по температуре, в прямой зависимости от которой изменяется и содержание кремнезема. В наиболее высокотемпературном источнике Славянском содержание кремнезема достигает 60 мг/л, тогда как в низкотемпературных источниках этой группы концентрация кремнезема всего около 10 мг/л.

Практически максимальные растворимости кремнезема, полученные в лабораторных условиях при очень высоких температурах (200—600° С) и очень высоких давлениях (до 800 кгс/см²), составляют 50—60 г/л.

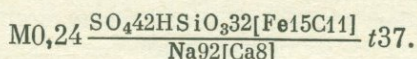
По сравнению с чистой водой при тех же температуре и давлении растворимость кремнезема в водных растворах Na₂CO₃ может увеличиться в 30, в растворах NaHCO₃ — в 50 и в растворах NaCl — в 90—100 раз.

По данным Г. В. Богомолова с соавторами [9], в минеральных источниках Малого Кавказа основными причинами, способствующими растворению кремнезема в воде, являются температура воды и наличие в ней углекислоты. Влияние свободной углекислоты на количество растворенного кремнезема проявляется, по их утверждению,

при определенных температурных условиях. Возрастание количества углекислоты в водах в общем случае влечет за собой повышение содержания кремнезема. Для источников, температура воды которых не превышает 20° С, такая зависимость прослеживается достаточно отчетливо. В источниках, температура воды которых выше 40° С, содержание кремнезема возрастает даже при уменьшении количества углекислоты, так как в этих условиях ведущее значение, по-видимому, приобретает температура.

Относительно высоким содержанием кремнекислоты и в некоторых случаях фтора характеризуются термальные слабоминерализованные воды, газифицируемые азотом. Они представляют собой одну из специфических разновидностей глубинных вод. Такие термальные воды, обычно связанные с неактивными в химическом отношении изверженными и метаморфическими породами, распространены в Тянь-Шане, Забайкалье, на Дальнем Востоке, в Балканах, Пиринеех и других районах. В литературу эти воды вошли под названием пиринейских, или акратотерм. Минерализация вод типа акратотерм преимущественно 0,2—0,3 г/л, редко выше или ниже. На долю кремнекислоты в них приходится 20—40, а иногда и 50% общей минерализации. Акратотермы содержат мало ионов щелочноземельных металлов, и поэтому химический тип их преимущественно первый (содовый).

Для иллюстрации приведем химический состав термального источника курорта Алма-Арасана вблизи г. Алма-Аты (данные 1963 г.):



Термальную воду можно назвать силикатно-сульфатной натриевой.

В воде термального источника Кульдур (Дальний Восток) кремнекислота находится одновременно в ионном состоянии 56,9 и в виде коллоида 54,1 мг/л, т. е. приблизительно в равных количествах. Минерализация кульдурской воды составляет 400 мг/л.

Факторами, способствующими обогащению акратотерм кремнекислотой, являются высокая температура, щелочная реакция их вод ($\text{pH} = 8 \div 9$) и наличие силикатных пород.

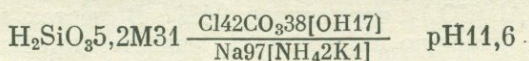
Самые высокие содержания кремнекислоты отмечаются в подземных водах областей современного вулканизма. Горячие воды Новой Зеландии, Исландии, Японии, Италии, США (Иеллоустонский парк) содержат кремнезема 500—800 мг/л. В районах современного вулканизма формируются также кислые сульфатные и хлоридные термальные воды с большим содержанием кремнезема.

В Новой Зеландии (район Вайракей) в вулканогенной толще на глубине 250—600 м скважины вскрыли воды, температура которых достигает 230—250° С; по составу это хлоридные кремнистые термы с минерализацией 3,3 г/л и содержанием кремнезема 500 мг/л.

В Исландии из буровых скважин были получены воды с содержанием кремнезема 508 мг/л. Максимальное содержание кремния в воде одного из гейзеров Иеллоустонского парка достигало 688 мг/л.

Высокотемпературные воды с большим дебитом в настоящее время используются для энергетических целей. При эксплуатации таких вод нередко возникают большие затруднения в связи с зарастанием устья скважин за счет накопления солей кремневой и угольной кислот. При подъеме воды в скважинах падает давление и уменьшается температура, что вызывает дегазацию (выделение CO_2), изменение рН и выпадение из раствора в осадок карбонатных и силикатных минералов, постепенно заполняющих отверстие скважины, что отрицательно сказывается на дебите термальной воды. Такого рода явления часто наблюдаются в районах использования горячих и перегретых глубоких подземных вод (СССР, Италия, Венгрия, Новая Зеландия, Исландия, США и др.).

В заключение приведем из книги Г. В. Богомолова с соавторами [9] состав воды источника в Калифорнии. Источник выходит в каньоне, прорезающем вулканические породы; вода, по-видимому, поднимается из сильно измененных серпентинитов по зонам дробления. Состав воды следующий:



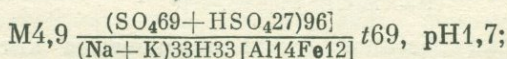
Воду источника по химическому составу следует считать уникальной. Обращают на себя внимание очень большое содержание кремнекислоты (~ 5 г/л) и необычайно высокая щелочность воды, почти достигающая максимальной величины. Источник холодный. Генезис его представляется чрезвычайно сложным.

Воды кислые

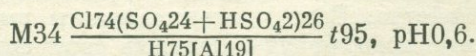
Кислые воды характеризуются повышенным содержанием ионов H^+ , рН их меньше 4. О кислотных свойствах природных вод и поведении в них ионов H^+ сказано в гл. III.

Генезис кислых вод различен. Во-первых, они выделяются действующими вулканами. Некоторые термальные источники Камчатки, Курильских островов и других районов современного вулканизма содержат высокие концентрации серной или соляной кислот.

Приведем типичный состав кислых вулканических вод: источник Менделеевский на о. Кунашир



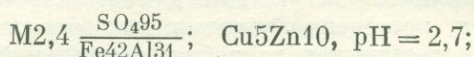
Белый Ключ на о. Парамушир



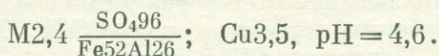
Во-вторых, кислые воды формируются в осадочных и изверженных породах, включающих сульфидные минералы или рудные тела. В результате окисления сульфидов кислородом, растворенным в воде, появляются водородные и сульфатные ионы. Подземные воды

сульфидных месторождений часто бывают кислыми. Для наглядности приведем состав вод зоны гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения. В пределах указанного месторождения непосредственно над рудным телом размещаются кислые сульфатные воды. Формула их имеет следующий вид:

скв. 261



скважина

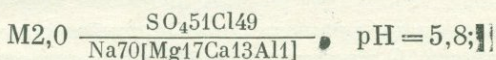


Подобные воды следует назвать сульфатными алюминиево-железистыми, или, короче, купоросными, водами.

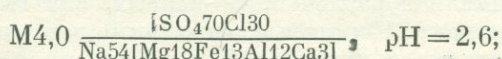
Оригинальные по химическому составу кислые воды формируются и вне связи с месторождениями. Так, в Киргизии имеются источники с сульфатной алюминиевой водой, в солевом составе которых на долю $Al_2(SO_4)_3$ приходится 94%. В местах выходов этих источников на дневную поверхность развиты красные и черные сланцы, содержащие сульфат алюминия от 0,04 до 0,4%.

В Центральном Казахстане кислые воды с высоким содержанием железа и алюминия часто приурочены к угленосным и железорудным толщам так называемой индрикотериевой свиты. Происхождение вод такого состава можно связывать с медленным окислением сульфидов железа, обильно рассеянного в породах в виде желваков пирита и марказита. Приведем состав этих вод:

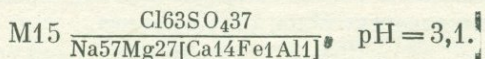
урочище Жаркуйе (Тургайская впадина)



сай Кендерли (Приаралье)



низовья р. Шидерты (Павлодарское Прииртышье)



Благоприятная обстановка для образования кислых вод создается в рудниках и шахтах. Подземные воды, поступая в горные выработки, обогащаются кислородом воздуха, что усиливает их окислительные свойства. Если угольные пласты имеют включения пирита, то шахтные воды будут содержать серную кислоту. Такие кислые рудничные и шахтные воды обладают повышенной агрессивностью не только по отношению к бетону, но и к железу. Они причиняют значительные убытки горнорудным предприятиям.

Для общего представления о химическом составе шахтных кислых вод приведем две формулы (Восточный Донбасс):

шахта «Западная Капитальная»

$$M_{4,8} \frac{SO_4^{88}[Cl_{12}]}{Na_{57}Mg_{30}[Ca_9Fe_4]} \bullet \text{ рН} = 2,9;$$

шахта «Бургуста Замковая»

$$M_{7,6} \frac{SO_4^{90}[Cl_{10}]}{Fe_{32}Mg_{32}[Na_{19}Ca_{19}]} \bullet \text{ рН} = 3,0.$$

В анионной части кислых вод доминируют SO_4^{2-} и Cl^- , в катионной части наряду с H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} могут преобладать ионы таких металлов, как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} и др. В этом заключается отличительная черта химии кислых вод, так как в слабокислых, нейтральных и щелочных водах ионы тяжелых металлов могут находиться в малых концентрациях.

В Восточном Донбассе кислые воды формируются главным образом в антрацитовых районах — Гуково-Зверевском и Шахтинско-Несветаевском. При разработке коксующихся и жирных углей в Каменско-Гундоровском районе даже при высокой их сернистости кислые воды не обнаружены.

Кислые воды приурочены к определенным угольным пластам. В образовании их имеет существенное значение также фактор времени. Так, шахта «Бургуста Замковая, № 2» в первый год эксплуатации имела нейтральные воды. Спустя год величина рН воды этой шахты снизилась до 2,8.

Для выяснения влияния бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* на химический состав шахтных вод Л. Н. Назаровой в Гидрохимическом институте были поставлены опыты с пробами воды из Бургустинских и Гуковских шахт в условиях, максимально приближающихся к естественным. Опыты производились как в статистических условиях, соответствующих старым горным выработкам, так и в динамических, что приближалось к условиям окисления пирита в трещиноватой зоне над горными выработками. Эксперименты показали, что при участии тионовых бактерий процесс окисления идет в 10—20 раз быстрее, чем в стерильной среде. Более благоприятная обстановка для развития бактерий создается в застойном режиме и при медленной фильтрации воды через породу, содержащую пирит. Отсюда становится понятным, почему кислые шахтные воды формируются в старых заброшенных горных выработках. Кроме того, деятельность тионовых бактерий зависит от рН среды; они начинают развиваться в слабокислой среде при величине рН = 5. Такая степень кислотности воды, очевидно, первоначально создается путем чисто химического окисления пирита.

Химическое окисление двухвалентного железа имеет максимальную скорость при рН = 5,2; ниже этой величины скорость замедляется и при рН = 3 практически прекращается. Процесс же бактериального окисления с уменьшением рН от 5 до 3, наоборот, как показывают эксперименты, усиливается. Из изложенного следует

заключить, что образование сильнокислых шахтных вод обязано главным образом деятельностью тионовых бактерий.

В заключение кратко коснемся вопроса борьбы с кислотообразованием. Обычно горными предприятиями для нейтрализации кислоты используется известь, что влечет образование большого количества шлама. Поскольку ведущая роль в кислотообразовании принадлежит бактериям, Л. Н. Назарова рекомендует применение различных антисептических средств, что, по ее мнению, вызовет замедление скорости окисления и будет способствовать более длительной и эффективной работе водоотливного оборудования, а также уменьшит загрязняющее влияние шахтных вод на местную гидрографическую сеть.

В связи с проблемой борьбы с вредным влиянием рудничных вод заслуживает внимания небольшая заметка (автор не указан), опубликованная в журнале «Mining Equipment News» (1968; vol. 20, № 8, p. 5), о возможности использования бактерий для уменьшения кислотности шахтных вод. Некоторые исследователи, говорится в заметке, подозревают, что рудничные воды содержат бактерии, уничтожающие кислотопроизводящие бактерии, чем и объясняют отсутствие во многих рудниках кислых вод. Эти кислотопонижающие бактерии пока еще не выделены и не описаны, но ряд проведенных экспериментов косвенно указывает на их существование. В заметке дан расчет, доказывающий экономическую целесообразность использования антибактериальных организмов для уничтожения кислотопроизводящих бактерий. Такой метод должен быть проще и намного дешевле, чем химический способ борьбы с тионовыми бактериями. В июле 1968 г. планировалось проведение соответствующих экспериментальных исследований на некоторых шахтах США для решения поставленного вопроса.

И еще несколько слов о бактериях. Группа ученых Целиноградского медицинского института предлагает использовать в борьбе с силикозом (профессиональным заболеванием горняков) микроорганизмы — силикатные бациллы, которые в своей жизнедеятельности используют двуокись кремния — первопричину силикоза (газета «Известия» от 22 июня 1969 г.).

Атмосферные осадки, выпадающие в районах промышленных центров, нередко имеют низкие значения рН порядка 4—5. Объясняется это тем, что кислые продукты горения изменяют ионный состав и понижают рН гидрометеоров. Атмосфера интенсивно снабжается такими компонентами, как сероводород, серный и сернистый ангидриды, окислы азота, двуокись углерода и т. д. В результате формируются кислые атмосферные осадки сульфатного класса.

Отметим еще следующий любопытный факт. Как показывают наблюдения, рН свежевыпавшего снега в лесу, в районе удаленном от источников загрязнения воздуха, колеблется от 4 до 5,1. При таянии такого снега получается кислая вода. Из ионов в ней преобладает SO_4^{2-} .

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Всюду в природе мы встречаемся с явлениями зональности, причем гидрохимическая зональность является частным случаем проявления общего закона зональности. Широко известна климатическая зональность, а также зональность в распределении на земной поверхности растительности и даже фауны. Различают два основных типа зональности: географическую, или горизонтальную, и геологическую, или вертикальную. Чередование географических зон заметно прослеживается на поверхности Земли при передвижении с севера на юг, а геологических — по мере углубления в ее недра. Поднимаясь в заоблачные высоты все выше и выше, можно также зафиксировать смену воздушных масс (оболочек или зон), различающихся по своей плотности и, вероятно, по химическому составу, т. е. вертикальную зональность.

Обратимся сначала к географическим зонам. Наглядным примером служит зональность почв на земной поверхности, впервые вскрытая и прекрасно описанная нашим знаменитым соотечественником В. В. Докучаевым. Им выделены зоны: тундровая, таежная (дерново-подзолистая), черноземная и каштановая, пустынных степей и, наконец, тропическая. Как писал В. В. Докучаев, почвы — результат совокупного векового взаимодействия между водой, воздухом, горными породами, с одной стороны, растительностью и животными организмами и возрастом страны — с другой. Климат — один из ведущих факторов почвообразования, влияющего на весь процесс и прямо и косвенно. Перечисленные почвенные зоны отражают климатическую зональность. Различают климатические провинции со своими особыми климатическими чертами: экваториальные, тропические, субтропические, умеренные, холодные, пустынные.

С гидрогеологической точки зрения важно различать аридный и гумидные климаты.

Аридный, т. е. пустынный, климат характеризуется высокими температурами и сильным испарением, во много раз превышающим количество выпадающих осадков. В аридных климатических условиях формируются засоленные почвы (солончаки, солонцы) и грунтовые воды высокой минерализации. Гумидные климаты, наоборот, характеризуются тем, что количество выпадающих осадков больше, чем испаряется влаги и просачивается ее в почву; избыток воды стекает по поверхности в виде рек и ручьев. Почвы здесь хорошо промыты, содержат мало (или не содержат) растворимых солей, а грунтовые воды обладают умеренной или низкой минерализацией.

На гидрохимическую зональность кроме климатических условий и почвенного покрова влияет и растительность. В направлении с севера на юг в европейской части СССР намечаются геоботанические зоны: тундры, хвойных лесов, лиственных лесов, степей. В Средней Азии и Казахстане большие территории заняты сухими степями, полупустынями и пустынями.

Гидрохимическая зональность свойственна грунтовым водам, т. е. первому от поверхности водоносному горизонту. Она ясно прослеживается также у поверхностных и атмосферных вод. Все эти природные воды находятся под непосредственным воздействием климатических, почвенных и геоботанических факторов. Кроме того, на химию грунтовых вод влияют рельеф и гидрографическая сеть. Перечисленные факторы называются физико-географическими. Они взаимосвязаны и взаимодействуют друг с другом. Любая часть земной поверхности характеризуется закономерной группировкой рельефа, климата, вод, почвенного и растительного покровов и т. д. Ведущая роль, конечно, принадлежит климату. В соответствии с зональным изменением климата, почв, растительности происходят и зональные изменения в составе природных вод.

В чем заключается географическая зональность в химическом составе природных вод и каковы ее причины? Сущность этого вида зональности состоит в том, что по мере продвижения с севера на юг в общем наблюдаются постепенное увеличение минерализации и изменение химического состава природных вод, т. е. вырисовывается смена гидрохимических зон. Первопричина — изменение климатических условий. Воды аридной зоны в целом более минерализованы, чем воды гумидных зон. Исключение представляют подземные воды, залегающие глубже грунтовых, которые не подчиняются закону географической зональности.

Поскольку грунтовые воды в своем питании и режиме прямо связаны с атмосферными осадками и водами земной поверхности, есть смысл сначала познакомиться с зональностью озерных, речных и атмосферных вод. Пожалуй, более ярко географическая зональность выражена у озерных вод, которые вследствие замедленного водообмена в большей степени испытывают на себе влияние такого важного метеорологического фактора, как испарение. Благодаря этому обстоятельству в условиях аридного климата в области сухих степей,

полупустынь и пустынь формируются соляные и самосадочные озера. Зона соляных озер Советского Союза тянется на огромном протяжении от Бессарабии до Великого океана, охватывая степи Азово-Черноморского побережья, Прикаспия, полупустыни Казахстана, Средней Азии, пустынно-степные просторы Западной Сибири и Забайкалья. Северная граница распространения соляных озер в Западной Сибири приблизительно совпадает с параллелью 55° с. ш.

Соляные озера приурочены к бессточным замкнутым впадинам. Бессточность также является следствием засушливости. В подобную впадину со склонов поступают дождевые и талые воды, иногда грунтовые, но ввиду сильного испарения уровень воды в озере не поднимается настолько, чтобы переполнить котловину. Таким образом, идет процесс концентрирования озерной воды и накопления в ней растворимых солей и, в конечном счете, образуются пересыщенные водоносные растворы (рассолы), из которых высаживаются поваренная соль, сульфат натрия, а в некоторых случаях сода (Жулундинская степь). Остаточный рассол, называемый рапой, обогащается хлоридами магния или другими компонентами. В результате засоления озеро теряет свое качество как источник водоснабжения, но приобретает новое полезное качество — становится месторождением химического сырья. По выражению акад. А. Е. Ферсмана, «зона минеральных озер СССР представляет собой огромные и притом совершенно специфические богатства для химической промышленности».

Наряду с соляными озерами в аридных климатических условиях существуют и пресные. В отличие от первых они проточны и обычно питаются реками. Озеро, имеющее сток, не подвергается засолению. При частичной утрате связи с рекой оно становится полупроточным, т. е. периодически сточным во время паводков. Однако непрерывного накопления солей в полупроточном озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и величина минерализации стока из него. Полупроточное озеро чаще всего достигает стадии солоноватого (3—10 г/л) водоема. В случае полной изоляции от притока речных вод озеро неизбежно становится соленым. Засоление сопровождается сопутствующими изменениями в химическом составе воды. Вследствие выпадения из воды карбонатов кальция пресное гидрокарбонатное озеро превращается (метаморфизуется) сначала в солоноватое сульфатное, а затем в результате выпадения сульфата кальция или других причин — в хлоридное.

Уместно здесь подчеркнуть, что сходные процессы засоления совершаются в искусственных водоемах — прудах, устраиваемых в районах недостаточного и скудного увлажнения с целью водоснабжения совхозов и колхозов и разведения рыб. Такого рода пруды можно рассматривать как аналоги полупроточных озер. Из-за неполноты знаний особенностей гидрохимического режима озер аридной зоны строительство прудов на юге нашей страны (Ростовская, Волгоградская, Ставропольская области) во многих случаях было неудачным. Вода в прудах через несколько лет засолялась и оказывалась непригодной для эксплуатации.

Севернее полосы средоточения соляных озер простирается область распространения озер умеренной минерализации, совпадающая с лесостепной и лесной (преимущественно лиственных лесов) зонами. Для этой гидрохимической озерной зоны характерен гидрокарбонатный кальциевый или гидрокарбонатный магниевый-кальциевый состав вод с минерализацией порядка 0,2—0,6 г/л.

Еще севернее, уже в полосе произрастания хвойных лесов, располагается зона озер слабой минерализации. Наряду с очень низким содержанием минеральных солей воды этих озер выделяются относительно высоким содержанием органического вещества и кислой реакцией. По химическому составу они кремнеземно-гидрокарбонатные, или силикатно-гидрокарбонатные. Наконец, в области тундры, как известно, широко развиты болота с весьма пресной (ультрапресной) водой, почти не содержащие минеральных солей (10—20 мг/л), богатые органическим веществом и с ярко выраженной кислой реакцией.

Гидрохимическая зональность прослеживается и у речных вод, несмотря на их большую динамичность и изменчивость минерализации по сезонам года. Сущность этой зональности заключается в том, что воды рек аридной зоны более минерализованы, чем гумидной зоны. Конечно, мы не заметим этого различия, если будем сравнивать случайные отрывочные данные. Но если оперировать средневзвешенными значениями минерализации речных вод, то высказанное положение полностью подтвердится. Средний химический состав речной воды для больших бассейнов на определенном отрезке времени является более или менее определенной величиной. Средняя годовая величина минерализации речных вод изменяется от 52,4 (для влажных территорий) до 344 мг/л (для засушливых).

Такие крупные водные артерии, как Сырдарья, Амударья, Или, хотя и пересекают зоны полупустынь, на всем своем протяжении сохраняют пресный характер. Вследствие большой скорости течения воды испарение сказывается в незначительной степени. Большое влияние на минерализацию вод оказывают засоленные почвы в период паводков. По этой причине иногда паводковые воды имеют большую минерализацию, чем меженные (р. Сарысу).

В наблюдаемый порядок размещения на поверхности Земли гидрохимических зон геологический фактор вносит свои существенные коррективы. Именно влиянием данного фактора объясняется появление в северных районах небольших соленых речек («солонюков») и озерков. Эти водоемы с «азональной» минерализованной водой образуются вследствие питания их солеными источниками. Последние же связаны с залегающими на некоторой глубине соляными залежами. Например, в районе Соликамского месторождения солей встречаются соленые озерки и речушки.

Если сравнить между собой состав речных вод различных бассейнов, то мы, несомненно, обнаружим некоторые, иногда тонкие различия. Каждая река обладает своей гидрохимической индивидуальностью, и одним из главных факторов, формирующих химический

состав речных вод, является литология пород и гидрогеологические условия в бассейне реки. Таким образом, реки не только продукт климатических условий, как считал известный русский географ А. И. Воейков, но и геологических и гидрогеологических.

Из всех природных вод наиболее быстрые и резкие изменения минерализации и химического состава во времени и пространстве имеют место у атмосферных осадков. Содержание солей в гидрометеорах находится в прямой зависимости от запыленности атмосферы и в обратной от суммы выпадающих осадков. Поэтому в одном и том же пункте наблюдения могут выпадать осадки различных химических типов и величины минерализации. Более того, в процессе выпадения любого дождя минерализация уменьшается, иногда в несколько раз, так как первые порции дождя обогащаются солями сильнее, чем последующие. И тем не менее, несмотря на такую неустойчивость, состав осадков является в общем характерным для данной местности и отражает тип ее географического ландшафта.

Пока мы не располагаем достаточной информацией для выделения гидрохимических зон атмосферных осадков, но можно утверждать, что более минерализованные осадки выпадают в области недостаточного увлажнения, а менее минерализованные — в области избыточного увлажнения. Средняя минерализация осадков на севере европейской части СССР составляет 10, а на юге — 60 мг/л. Осадки морских побережий отличаются повышенной минерализацией и хлоридным составом, тогда как атмосферные осадки северной лесной зоны очень слабominерализованны и содержат много органического вещества. Больше всего минеральных солей содержат в растворе гидрометеоры аридной зоны.

Теперь, после знакомства с различными формами проявления географической зональности, будет более понятной причина гидрохимической зональности грунтовых вод. Последние обычно формируются на сравнительно небольших участках междуречных массивов, в пределах речных террас, в предгорных конусах выноса, окаймляющих горные цепи, иногда занимают значительные площади равнин. Область питания грунтовых вод, как правило, совпадает с областью их распространения, вследствие чего они подвержены действию местных факторов — гидрогеологических, метеорологических, почвенно-геоботанических и др. С этими обстоятельствами и связана их гидрохимическая зональность.

На севере грунтовые воды обычно отличаются очень слабой минерализацией. Здесь простирается зона гидрокарбонатно-кремнеземных вод. В пределах Русской равнины развита зона гидрокарбонатных кальциевых вод слабой или умеренной минерализации (0,2—0,5 г/л) при незначительном содержании сульфатов и хлоридов. Южнее следует зона грунтовых вод повышенной минерализации (0,5—1,0 г/л и более), совпадающая с областью неустойчивого увлажнения, которую следует рассматривать как переходную к аридной области. Эта зона соответствует южной части черноземно-степной полосы. В грунтовых водах здесь увеличивается содержание хлоридов

и сульфатов, местами они становятся хлоридно-сульфатными. Еще южнее, уже в сухих степях, полупустынях и пустынях, зональными являются высокоминерализованные сульфатно-хлоридные натриевые грунтовые воды так называемого континентального засоления. В горных районах Средней Азии, Казахстана, Сибири, Кавказа, Крыма, где обычно выпадает много атмосферных осадков, развита зона гидрокарбонатных кальциевых вод умеренной или слабой минерализации.

Из сказанного следует, что зона сульфатных грунтовых вод в природе отсутствует. Как и воды поверхностных водоемов, грунтовые воды на высоких стадиях минерализации становятся хлоридно-сульфатными или сульфатно-хлоридными. В процессе естественного испарения сульфаты участвуют в образовании промежуточных ступеней между водами гидрокарбонатного и хлоридного классов: сульфатно-гидрокарбонатных, гидрокарбонатно-сульфатных, хлоридно-сульфатных, сульфатно-хлоридных; стадия чистых сульфатных вод при этом не достигается. Следовательно, воды с явным преобладанием сульфатных ионов являются азональными. Их появление связано с петрохимическими особенностями водоносных горизонтов или же с подтоком вод из залегающих ниже водоносных горизонтов.

Мы сейчас рассмотрели смену гидрохимических зон в широком региональном плане. Гидрохимические зоны меньших размеров хорошо прослеживаются в пределах межгорных впадин аридной зоны. Весьма пресные гидрокарбонатные кальциевые воды, стекающие с окаймляющих впадину 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 испарительного концентрирования и транспирации влаги. По мере движения уже в пределах наклонных равнин грунтовые воды постепенно обогащаются сульфатами, а еще далее, в межгорных низменностях, достигают стадии высокоминерализованных сульфатно-хлоридных растворов. Здесь можно наблюдать упомянутую последовательную смену горизонтальных гидрохимических зон от маломинерализованных почти чистых гидрокарбонатных вод до высококонцентрированных хлоридных рассолов. Подобная же зональность будет фиксироваться и у озер, расположенных в пределах межгорных впадин.

К азональным грунтовым принято относить трещинные воды карстовых областей и массивов изверженных горных пород, а также воды аллювиальных отложений. Однако, как показали исследования, влияние климатического фактора распространяется на указанные типы вод. Сопоставим химический состав вод Балтийского и Украинского кристаллических массивов, расположенных в различных географических зонах. Для грунтовых вод Балтийского кристаллического массива характерна малая минерализация (чаще 20—50, не превышает 100 мг/л). Эти воды преимущественно гидрокарбонатные нат-

риевые. 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 черты формирования, свойственные только этим породам. Они как в количественном, так и в качественном отношении формируются в соответствии с условиями той зоны, к которой приурочены.

К аналогичным выводам можно прийти 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 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.

Вертикальная гидрогеохимическая зональность заключается в закономерной смене по мере углубления в недра Земли более или менее выраженных зон подземных вод, различающихся между собой по минерализации и химическому составу, а часто и по гидродинамическому режиму. Данный тип зональности характерен для артезианских бассейнов.

Идеи зональности подземных вод прочно вошли теперь в область гидрогеологии и гидрогеохимии. Они получили отражение в вышедших из печати мелкомасштабных гидрохимических картах. Как показывает анализ накопленного гидрогеологического материала, рассматриваемая зональность имеет сложный характер. Она прослеживается по вертикали по мере перехода к более глубоким горизонтам и, кроме того, в пределах самого водоносного пласта с удалением от области питания к центру депрессии.

В гидрохимических разрезах артезианских бассейнов Советского Союза и других стран чаще всего наблюдается возрастание минерализации с приближением к кристаллическому фундаменту. Обычно различают три гидрохимические зоны, более типичные для районов с влажным климатом: верхнюю зону — пресных вод с минерализацией менее 1; среднюю — солоноватых вод с минерализацией от 1 до 10; нижнюю — соленых вод и рассолов с минерализацией свыше 10 г/л [30].

Состав подземных вод верхней гидрохимической зоны в случае циркуляции их в труднорастворимых породах зависит преимущественно от климатических факторов. При избыточном увлажнении преобладают воды пресные, гидрокарбонатные кальциевые. В поясе недостаточного увлажнения распространены воды разнообразной минерализации и сложного состава. В случае циркуляции вод той же зоны среди пород, легкорастворимых (гипсов, солей) и содержащих различные соли в рассеянном состоянии, состав подземных вод зависит прежде всего от состава вмещающих пород.

Подземные воды второй гидрохимической зоны отличаются более высокой минерализацией (от 1 до 10 г/л). Это преимущественно воды слабосоленоватые с минерализацией от 1 до 3 г/л или сильносоленоватые с минерализацией от 3 до 10 г/л. Воды этой зоны содержат различные компоненты, но большей частью характеризуются преобладанием сульфатов и хлоридов. С данной зоной связаны наиболее ценные лечебные сероводородные и некоторые другие воды.

Воды нижней гидрохимической зоны отличаются по составу от вод предыдущих зон. По преобладающим ионам это обычно хлоридные натриевые воды с минерализацией более 10 г/л. Здесь можно различать подзоны с различной минерализацией, г/л: а) соленых вод — 10—35; б) рассолов слабых — 35—150; в) рассолов крепких — 150—320; г) рассолов очень крепких — свыше 320.

Рассолы преимущественно относятся к типу IIIб, в очень крепких рассолах кальций иногда преобладает над натрием. Встречаются хлоридные кальциевые рассолы. Рассолы используются не только в лечебных, но и в промышленных целях. Наиболее концентрированные рассолы, как правило, распространены в глубоких частях артезианских бассейнов, сложенных палеозойскими образованиями, содержащими соленосные отложения, и претерпевших длительную историю развития. Таковы Московский, Северо-Донецкий, Волго-Камский и группа восточносибирских артезианских бассейнов.

Выше был описан нормальный гидрохимический разрез артезианских бассейнов. Различают еще четыре типа гидрохимических разрезов, формирование которых обусловлено разнообразными специфическими условиями, нарушающими закономерное увеличение минерализации вод с глубиной. Этими типами обозначаются случаи уменьшения минерализации с глубиной (тип 2), случаи возрастания (тип 3) и падения (тип 4) минерализации в средней части разреза и, наконец, случаи более сложного строения гидрохимического разреза (тип 5). Более подробно вертикальная гидрохимическая зональность подземных вод рассматривается на конкретных примерах в курсе «Гидрогеология СССР».

В гидрогеологической литературе происхождение гидрохимических зон принято интерпретировать как различные стадии метаморфизации подземных вод артезианского бассейна по мере движения их из области питания к месту разгрузки. В частности, образование зоны сульфатных вод трактуется как результат метаморфизации гидрокарбонатных вод лежащей выше по разрезу гидрохимической зоны. Действительно, гидрокарбонатные воды, циркулируя среди пород, содержащих гипс, преобразуются, в конечном счете, в сульфатные, но вряд ли обогащение вод ионами путем растворения солей правильно называть метаморфизацией. Ведь в таком случае все природные воды следует считать метаморфизованными, и поэтому необходимость в этом термине отпадает. Необходимо уточнить понятие «метаморфизация», поскольку оно многими толкуется совершенно произвольно.

Под метаморфизацией надлежит понимать не все преобразования в ионном составе природных вод, а именно те ее изменения, которые происходят под влиянием кристаллизации минералов (выпадение солей), катионного обмена и десульфатизации [2]. Следовательно, метаморфизация является частным случаем общего процесса формирования химического состава вод, включающего растворение горных пород, смешение вод разного состава и т. п. В настоящее время, по-видимому, назрела необходимость в расширении и уточнении этого понятия.

Если бы сульфатные воды являлись продуктами метаморфизации гидрокарбонатных вод, то всюду в гидрогеологическом разрезе земной коры наблюдалась бы закономерная смена гидрокарбонатной зоны сульфатной. На самом деле этого нет. Как пишут И. К. Зайцев и Е. А. Басков, «в одних областях (или районах) по мере углубления гидрокарбонатные воды сменяются сульфатными, которые в свою очередь сменяются хлоридными (Центральные районы Восточно-Европейской артезианской области и др.), в других областях (или их районах) зона сульфатных вод отсутствует и под гидрокарбонатными водами залегают сразу хлоридные (Западно-Сибирская область и др.)» [35, с. 87—88].

Согласно М. Ф. Козлову [49], гидрохимическая зональность артезианских бассейнов Белоруссии выражена относительно четко. Она заключается в закономерном увеличении минерализации подземных вод и в смене их химических типов по мере погружения водопосных комплексов от окраины к центрам бассейнов. В вертикальном разрезе бассейнов верхнюю гидрохимическую зону образуют пресные гидрокарбонатные воды с минерализацией от 0,15 до 0,5 г/л. Глубже эта зона последовательно сменяется зонами солоноватых гидрокарбонатно-сульфатных, сульфатных или хлоридных вод с минерализацией от 1 до 3 г/л, соленых хлоридно-сульфатных или хлоридных вод с минерализацией 15—35 г/л и в более глубоких частях бассейнов зоной рассольных вод хлоридного натриевого, натриево-кальциевого или кальциевого состава с минерализацией до 100—150 г/л, а в пределах Припятского бассейна до 360—430 г/л.

Однако в зависимости от геологического строения и литологии пород в вертикальной смене гидрохимических типов наблюдаются различные вариации. Так, в пределах Прибалтийского, Оршанско-Витебского и частично Припятского бассейнов, где в отложениях среднего и верхнего девона широко развиты гипсоносные отложения, зона гидрокарбонатных вод сменяется зонами гидрокарбонатно-сульфатных, сульфатных или сульфатно-хлоридных вод с минерализацией от 2—3 до 15—16 г/л, которые в глубоких частях бассейнов в свою очередь сменяются зоной соленых хлоридных вод с минерализацией до 25—35 г/л и рассолов хлоридного натриевого и натриево-кальциевого состава с минерализацией до 100—150 г/л.

В Брестском артезианском бассейне, в краевой части которого гипсоносные отложения отсутствуют, зона пресных гидрокарбонатных вод сменяется зоной хлоридных натриевых с минерализацией

до 35 г/л и рассолов хлоридного натриевого и кальциево-натриевого состава с минерализацией более 35 г/л.

Можно заключить, что зона сульфатных вод четко прослеживается в тех артезианских бассейнах, где имеются более или менее выдержанные горизонты гипсоносных пород. При отсутствии последних зона верхних гидрокарбонатных вод сменяется ниже зонами гидрокарбонатно-хлоридных и еще ниже хлоридных вод.

В области многолетней мерзлоты влияние процессов криогенеза на вертикальную гидрохимическую зональность выражается в формировании особой гидрохимической зоны, ограниченной толщей многолетнемерзлых пород, а также в изменении минерализации и химического состава подмерзлотных и межмерзлотных вод.

Знание закономерностей явлений вертикальной зональности имеет серьезное практическое значение при постановке поисково-разведочных работ на пресные подземные воды и рассолы. Само собой разумеется, что в условиях нормального разреза, когда минерализация с глубиной растет, бурение глубоких скважин на пресные воды будет неоправданной затратой материальных средств. С другой стороны, в этих же условиях будет перспективным бурение на рассолы, которые кроме солей могут содержать промышленные концентрации брома, бора и других ценных компонентов.

В то же время при противоположном строении гидрохимического разреза постановка глубокого бурения на пресную воду вполне целесообразна. Но надо иметь в виду, что на больших глубинах обычно залегают термальные воды, причем горячие пресные воды имеют преимущественно гидрокарбонатный натриевый (содовый) состав. Питьевые качества подобных вод невысокие.

Причины рассматриваемой зональности разнообразны и точно не установлены. Последняя может проявляться в различной обстановке и различных условиях. Отметим следующие основные факторы формирования вертикальной зональности.

1. Геолого-структурный фактор, обуславливающий образование различных гидродинамических зон, характеризующихся гидрохимическими показателями. На ведущее значение данного фактора указано Н. К. Игнатовичем. Гидродинамические зоны, выделенные названным автором, не всегда совпадают с гидрохимическими.

2. Изменение гидрохимического режима в артезианском бассейне под влиянием эпейрогенических и орогенических движений. Роль этого фактора обстоятельно освещена А. И. Силиным-Бекчуриным.

3. Фациальные условия образования пород, их минеральный состав, наличие органического вещества. Перечисленными факторами определяется интенсивность процессов выщелачивания, направленные катионного обмена и характер среды.

4. Морские трансгрессии, в результате которых морские воды вытесняют из пород пресные континентальные. Профильтровавшиеся морские воды могут создать гидрохимическую зону в средней или нижней частях разреза в зависимости от того, когда происходила трансгрессия.

5. Изменение физико-географических условий в области питания. В артезианском водоносном горизонте большой протяженности продолжительность кругооборота исчисляется десятками и сотнями тысяч, а нередко и миллионами лет. За столь большой период времени минерализация и состав вод в области питания данного горизонта могут существенно измениться, а подобные изменения зафиксируются в водоносном пласте в виде гидрохимических зон.

6. Гравитационный фактор, под воздействием которого более тяжелые минерализованные воды, как правило, скапливаются в нижней части гидрохимического разреза.

Наложение одного фактора на другой создает сложную картину вертикальной гидрохимической зональности.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ДЛЯ ПИТЬЕВЫХ, ТЕХНИЧЕСКИХ И ИРРИГАЦИОННЫХ ЦЕЛЕЙ

По минерализации и химическому составу подземные воды характеризуются широким разнообразием. Степень их пригодности для тех или иных хозяйственных целей различная. Они не всегда удовлетворяют предъявляемым требованиям, в некоторых случаях их используют только после проведения соответствующей «водоподготовки». В связи с этим возникает проблема нормирования воды — проблема, которая, как известно, своими корнями уходит в далекое прошлое, но наибольшего прогресса достигла в последние десятилетия, когда вопросами нормирования стали заниматься многие научные и производственные учреждения.

Вода для хозяйственно-питьевых целей

При установлении норм для воды, идущей на хозяйственно-питьевые цели, принимается во внимание величина минерализации (сухой остаток), содержание макро- и микрокомпонентов, физические свойства воды и ее микробиологическое состояние.

К питьевой воде предъявляются следующие требования:

1) по физическим свойствам вода должна быть прозрачной, бесцветной, освежающего вкуса и без запаха;

2) присутствие веществ, растворенных обычно в подземной воде, не должно превышать пределов, выше которых вода считается не годной к употреблению;

3) вода не должна содержать вредных для здоровья человека веществ, например меди, свинца, мышьяка и др., в количествах, превышающих установленные для этих компонентов кондиции;

4) вода должна быть свободной от болезнетворных микроорганизмов.

Основным средством для оценки качества воды является химический анализ, который позволяет дать ответ на большую часть перечисленных требований. Кроме того, необходимо располагать данными бактериологического анализа. Нормы для питьевых вод устанавливаются авторитетными гигиенистами, конгрессами и различными учреждениями. Однако общепринятых для питьевой воды единых норм, отвечающих оптимальным ее физиологическим свойствам, до настоящего времени окончательно не выработано. Нормы качества воды, применяемой для централизованного водоснабжения, определяются ГОСТ 2874—73. Этот стандарт не распространяется на воду, забираемую в порядке индивидуального нецентрализованного пользования непосредственно из местных источников, без разводящей сети труб.

Основное требование к физическим свойствам воды — отсутствие неприятных запахов и вкусов. Отрицательным свойством воды является наличие у нее цвета обычно вследствие примеси гумусовых веществ. Для городского водоснабжения воду с цветностью свыше 30° (по платино-кобальтовой шкале) очищают введением в нее небольших количеств сернокислого алюминия и извести. Однако в северных районах пьют воду и при значительно большей цветности, хотя вода имеет неприятный болотный привкус.

Вкусовые качества воды определяются прежде всего количеством и качеством растворенных в ней солей (табл. 14).

В табл. 15 приведены различные стандарты питьевой воды: СССР, международный (Всемирная организация здравоохранения), европейский и США [113]. Важным критерием для определения пригодности воды для питья является величина минерализации. Согласно принятому в СССР стандарту она не должна быть более 1 г/л. Однако не во всех случаях удается обеспечить население водой такой невысокой минерализации. В некоторых районах пьют воду более минерализованную без какого-либо вреда для здоровья. Все зависит от привычек местного населения. Согласно О. А. Алекину [2], предельной нормой для засушливых районов можно считать следующие градации минерализации, г/л:

Хорошая	До 1,0
Удовлетворительная	1,0—2,0
Допустимая	2,0—2,5
Предел	2,5—3,0

С другой стороны, очень малая минерализация (до 100 мг/л) тоже ухудшает качество воды, а лишенная солей вода вообще считается вредной, так как она понижает осмотическое давление внутри клетки. Это как раз относится к Крайнему Северу и районам, использующим воду от таяния ледников, где очень низкая минерализация воды и недостаточность в ней кальция являются общей гигиенической проблемой. Так, например, на Кольском полуострове, где жесткость питьевых вод не превышает 0,36 мг-экв/л (1°), а по неприятному вкусу вода приближается к дистиллированной, возникла

Таблица 14

Пределы концентрации солей, сообщающие привкус воде, мг/л

Соль	Вкус		
	едва ощутимый	заметный	неприятный
NaCl	165	495	660
MgCl ₂	135	400	535
Na ₂ SO ₄	150	450	—
CaSO ₄	70	140	—
MgSO ₄	250	625	750
FeSO ₄	1,6	4,8	—
NaNO ₃	70	205	345
NaHCO ₃	415	450	—

Таблица 15

Сравнительная таблица стандартов качества (по химическому составу) питьевой воды разных стран [113]

Вещество	Стандарты питьевой воды, мг/л			
	СССР 1954—1963 гг.	Международ- ный, 1963 г.	Европейский, 1963 г.	США, 1962 г.
Свинец	0,1	0,05	0,1	0,05
Мышьяк	0,05	0,05	0,2	0,05
Селен	0,01	0,01	0,05	0,01
Хром	0,01	0,05	0,05	0,05
Цианиды	0,1	0,2	0,01	0,2
Кадмий	—	0,01	0,05	0,01
Фтор	1,5	1,0—1,5	1,5	0,7—1,7
Нитраты	—	45,0	50,0	45,0
Барий	4,0	1,0	—	1,0
Медь	3,0	1,5	3,0	1,0
Цинк	5,0	15	5,0	5,0
Фенол-вещества	Отс. запаха	0,002	0,001	0,001
Железо	0,3	1,0	0,1	0,3
Марганец	—	0,5	0,1	0,05
Хлориды	350,0	600,0	350,0	250,0
Сульфаты	500,0	400,0	250,0	250,0
Сумма солей	1000,0	1500,0	—	500,0

реальная необходимость в обогащении воды минеральными солями с целью улучшения вкусовых качеств и попутно для улучшения минерального обмена у местных жителей [113].

К воде, предназначенной для питья животных, требования должны быть примерно такими же, хотя некоторые животные могут пить и более минерализованную воду: верблюды и овцы пьют воду с преобладанием ионов Na и Cl с минерализацией до 9 г/л. Однако степень влияния такой минерализации на организм животных еще не изучена.

При оценке качества хозяйственно-питьевой воды существенное значение имеет жесткость, величина которой определяется содержанием в воде кальция и магния. Для централизованного водоснабже-

ния по ГОСТ допускается вода с жесткостью не выше 7,0 мг-экв/л (19,6°). Повышенная жесткость вызывает нежелательные явления при использовании воды. При кипячении выпадает осадок в виде карбоната кальция и магния. В жесткой воде плохо развариваются овощи, мясо, крупы, плохо заваривается чай. Жесткая вода требует повышенного расхода мыла.

В табл. 15 указаны нормы для микрокомпонентов. Обычно в подземных пресных водах их содержание не достигает приведенных в таблице цифр. Появление же указанных концентраций — результат загрязнения воды. Только в кислых водах содержание микрокомпонентов может немного превышать установленные стандарты. Активная же реакция рН питьевых вод должна заключаться в пределах от 6,5 до 9,5. В случае необходимости использовать воду при наличии вредных веществ прибегают к очистке воды путем их окисления, осаждения и адсорбции. Для примера укажем, что восточная часть Берлина (ГДР) снабжается аллювиальными водами р. Шпрее. Качество воды хорошее, но в ней содержится 7 мг/л железа, от которого освобождаются путем аэрирования воды. Железо окисляется и выпадает в осадок.

Остановим внимание на двух микрокомпонентах, имеющих серьезное санитарно-гигиеническое значение — фторе и иоде. Фтор попадает в организм человека главным образом с водой. Но в природных водах его обычно очень мало. Наиболее высокие концентрации в подземных водах — артезианских и грунтовых. Карлес зубов, связанный с недостаточностью фтора в воде, является одним из самых распространенных заболеваний населения земного шара. Однако избыток фтора в воде разрушает зубы, вызывая другое заболевание — флюороз. Оказалось, что фтор стимулирует многие физиологические процессы в организме. Особенно важно, что он принимает участие в обмене фосфора, необходимого не только для нормального роста и развития костей, но и для процессов кроветворения.

Какое же количество миллиграммов фтора в литре воды можно считать полезным для человека? Подавляющее большинство гигиенистов называет цифры от 0,7 до 1,2 мг. Там, где население пользуется питьевой водой с таким содержанием фтора, заметно снижается заболеваемость кариесом. В настоящее время применяется метод фторирования питьевой воды. В СССР фторирование воды было впервые введено в Норильске.

Иод в таблице стандартов питьевой воды не включен, поскольку теперь доказано, что иод питьевой воды занимает обычно ничтожное место в нормальном иодном балансе человека. Тяжелые общие нарушения в организме, получившие название эндемического зоба, обусловлены недостатком иода в пище. Ранее было распространено мнение, что зоб связан с дефицитом иода в водах горных рек, питающихся ледниками. В действительности это не так, поскольку суточная потребность человека в иоде во много раз превышает его поступление с питьевой водой, которая даже в «благополучных» районах содержит около 0,01 мг/л иода. Человек получает иод главным образом

из пищи. Но низкие концентрации иода в водах являются признаком его низкого содержания в почвах и местных продуктах питания.

Концентрация иода в воде хорошо отражает его содержание в почве, она может быть использована для характеристики «иодного уровня» данной территории. П. С. Савченко [92] составил «иодную карту» Украины. Он установил, что эндемический зоб наиболее распространен в районах, грунтовые воды которых содержат менее 0,001 мг/л иода (Полесье, Карпаты), умеренное распространение зоба наблюдается в районах, где грунтовые воды содержат 0,002—0,003, и слабое — при содержании до 0,003—0,004 мг/л иода. В степных районах Украины иодный уровень достаточен (особенно в приморских областях — около 0,02 мг/л).

При оценке химического состава воды для цели питьевого водоснабжения, по-видимому, имеет значение не только концентрация растворенных в ней отдельных ингредиентов, но и характер комбинаций анионов с катионами, т. е. солевой состав. К сожалению, информацией по данному вопросу мы не располагаем. Приведем все же некоторые сведения о значении хлоридов натрия в пищевом рационе человека. Содержание хлористого натрия в жидкостях и тканях тела преобладает над другими минеральными соединениями. В плазме крови содержится 0,85% NaCl. Осмотическое давление плазмы крови, равное 7,6—8,1 кгс/см², возникает в основном за счет растворенной в ней поваренной соли. Благодаря осмотическому давлению соль удерживает воду. При повышении количества соли в организме растет объем тканевой жидкости и плазмы крови. Оба эти фактора способствуют повышению артериального давления. Наоборот, усиленное выведение соли приводит к обеднению организма водой и к падению артериального давления. Избыточный прием соли с пищей вызывает перегрузку регуляторных механизмов, что способствует стойкому повышению артериального давления [54].

Жители Багамских островов пользуются водой с высокой концентрацией хлоридов натрия и широко применяют соль для консервирования пищевых продуктов. Более чем у половины из них в возрасте от 40 до 50 лет артериальное давление превышает 150 мм рт. ст.; это свидетельствует о начальной стадии гипертонической болезни.

В 1954 г. в одном из сельских районов Закарпатья была обнаружена высокая заболеваемость гипертонической болезнью у членов некоторых семей. Было определено содержание хлоридов натрия в воде колодез, из которых брали воду эти семьи. Установлено, что содержание NaCl здесь в 10 раз превышало содержание его в других колодцах. Другие исследователи тоже полагают, что высокий уровень артериального давления у населения, как правило, объясняется потреблением чрезмерного количества NaCl.

Следовательно, при оценке питьевой воды повышенной минерализации надо учитывать какие соли в ней играют доминирующую роль. Физиологическое влияние сульфатных солей, очевидно, будет иным.

Намечается связь между жесткостью воды и смертностью от некоторых заболеваний сердечно-сосудистой системы. Эту проблему

изучают шведские медики. Предварительные результаты говорят о том, что определенная зависимость между поражением сердечно-сосудистой системы и концентрацией ионов кальция в питьевой воде существует. Причина этого полностью не выяснена, однако ученые считают, что чем мягче вода, тем чаще у людей встречается предрасположение к заболеванию сердечно-сосудистой системы. Низкие концентрации кальция свойственны водам содового типа.

Помимо показателей по химическому составу воды важное значение для оценки питьевой воды имеют характеристики ее микробиологического состояния. Основную опасность для питьевой воды представляет попадание в нее со сточными водами фекальных отбросов. Для выяснения возможной связи исследуемой воды с фекально-бытовыми водами пользуются микробиологическими показателями. Для централизованного водоснабжения ГОСТ допускается коли-индекс (количество кишечных палочек в 1000 мл воды) не более 3, а коли-титр (наименьший объем воды, содержащий одну кишечную палочку) не менее 300 мл. При централизованном водоснабжении на водопроводных станциях вода подвергается обеззараживанию путем хлорирования, озонирования и другими способами.

Следует отметить особую роль подземных вод в питьевом водоснабжении. По сравнению с поверхностными они имеют значительные преимущества, так как в меньшей степени подвержены загрязнению и обладают более устойчивым химическим составом. Идеальным источником водоснабжения являются артезианские воды, перекрытые водонепроницаемыми пластами и этим защищенные от загрязнения. Они обычно отличаются высокой прозрачностью, почти полным отсутствием микробов. Там, где имеются достаточные запасы подземных вод, рациональнее всего использовать их для питьевого водоснабжения. В ГДР водоснабжение на 75% организовано за счет подземных вод.

Вода для технических целей

Используемая в области производства вода имеет различное назначение. В пищевой и бродильной промышленности она является своего рода сырьем, непосредственно употребляемым в технологии производства того или иного продукта. Предъявляемые в этом случае требования к воде должны соответствовать специфике данного вида производства. В сахарном производстве необходимо, чтобы вода имела минимальную минерализацию, так как присутствие солей затрудняет варку сахара; в пивоваренном производстве требуется отсутствие в воде CaSO_4 , препятствующего брожению солода. В воде, применяемой для винокуренного производства, нежелательно присутствие хлористого кальция и магния (т. е. вод типа III), которые задерживают развитие дрожжей.

Вода, используемая в системе охлаждения, должна иметь возможно низкую температуру, незначительную жесткость, не должна оказывать разрушающего действия на аппаратуру.

В воде, используемой в фотопромышленности, текстильной и бумажной, не допускается присутствия железа, марганца, кремневой кислоты и особенно радиоактивных веществ. Производство искусственного волокна требует минимальной жесткости (до 0,64 мг-экв/л) и малой окисляемости воды (O_2 менее 2 мг/л).

Особенно высокие требования предъявляются к химическому составу воды, идущей для питания паровых котлов. В этом случае вредны почти все компоненты состава воды и в первую очередь жесткость.

По соответствующим эмпирическим формулам дается оценка воды с точки зрения вспенивания, накипеобразования и коррозии. Требования, предъявляемые к составу воды, питающей котел, зависят от конструкции последнего. В настоящее время только в самых примитивных котлах применяют воду с естественным составом. Обычно она подвергается предварительной обработке с целью удаления компонентов, вредных для котлового процесса. Такая операция называется водоподготовкой.

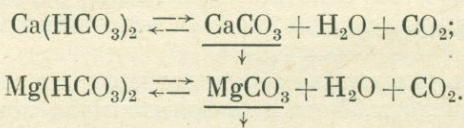
В отличие от питьевых вод при оценке качества технической воды прежде всего учитывается величина жесткости. Различают общую жесткость, равную сумме концентрации находящихся в воде катионов кальция и магния, и карбонатную, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. В старой литературе карбонатную жесткость иногда называли «временной»; сейчас этот термин вышел из употребления. Некарбонатную жесткость, определяемую наличием в воде солей сильных кислот кальция и магния (хлоридов, сульфатов, нитратов и т. д.), иногда называли «постоянной»; этот термин сейчас также не употребляется. Жесткость воды согласно введенному в настоящее время стандарту выражается в миллиграмм-эквивалентах ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в литре воды. Один миллиграмм-эквивалент жесткости соответствует 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} . Если в воде содержатся соли кальция и магния, то жесткость такой воды выражается суммой миллиграмм-эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} в литре воды. По величине жесткости воды классифицируются следующим образом, мг-экв/л:

Очень мягкие	До 1,5
Мягкие	1,5—3,0
Умеренно жесткие	3,0—6,0
Жесткие	6,0—9,0
Очень жесткие	Более 9

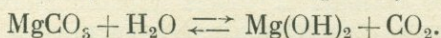
Применение жестких вод оказывается весьма неэкономичным в целом ряде производств и процессов. Будучи слабым проводником тепла, накипь сильно снижает теплопроводность котла и вызывает поэтому непроизводительный расход топлива. Слои накипи даже в 1 мм вызывают перерасход топлива до 5%. Под слоем накипи интенсивно протекают и коррозионные процессы. При известных условиях накипеобразователи не осаждаются в виде плотных осадков, а образуют подвижные смеси (шлам). Шлам нарушает правильную циркуляцию воды в котле.

Образование накипи — это сложный физико-химический процесс, сущность которого состоит в выделении твердой фазы из пересыщенных растворов. При непрерывном испарении воды концентрация растворенных солей в воде будет все время увеличиваться, и по достижении предела растворимости при данной температуре соли начнут выпадать в осадок. Обычно выпадают в осадок соли, отличающиеся малой растворимостью (CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3). Соли, обладающие высокой растворимостью (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и др.), отложений не дают, так как предел их растворимости в котлах обычно не достигается.

Химический состав накипи зависит от того, какие преимущественно соли содержались в воде. При кипячении из воды может быть удален весь углекислый газ и тогда гидрокарбонат кальция переходит в труднорастворимый карбонат:



Карбонат магния подвергается затем гидролизу:



Физическая структура образующихся при этом твердых осадков может быть различной (от аморфного порошка до твердого кристаллического образования).

Если в воде содержится в значительном количестве сульфат кальция, то он образует гипсовую накипь. При содержании в воде кремнекислого натрия и других растворимых солей кремневой кислоты в котле происходит взаимодействие между ними и сульфатами кальция и магния, в результате образуются труднорастворимые силикаты, например:



Силикаты кальция и магния образуют кремнекислую или силикатную накипь. Особенностью этих солей является то, что и без того малая растворимость их при повышении температуры еще более понижается. Поэтому в тепловых аппаратах они оседают на наиболее нагретых частях. Кремнекислая накипь наиболее опасна для паровых котлов, поскольку она обладает низкой теплопроводностью. Может произойти перегрев и взрыв котла.

Непригодную для питания паровых котлов воду подвергают умягчению. Под последним понимается процесс, приводящий к снижению жесткости воды, т. е. к уменьшению в воде концентраций солей кальция и магния. Существуют разные способы умягчения: термический, химический (содово-известковый), при помощи катионитов и другие методы.

Подземные воды обладают в той или иной степени свойством агрессивности по отношению к бетону, железобетону и металлам. Агрессивность вод чаще всего обусловлена присутствием ионов водорода

(кислые воды), свободной углекислоты, сульфатов и магния. Различают пять видов агрессивности.

Агрессивность выщелачивания определяется по величине карбонатной жесткости воды. В пластах, сложенных сильнопроницаемыми породами (крупнозернистый песок, сильнотрещиноватые породы и т. д.), считается агрессивной для портландцемента вода с карбонатной жесткостью 2,14 (6°), для шлакового портландцемента — 1,07 (3°), для пуццоланового и песчано-пуццоланового — 0,54 мг-экв/л (1,5°).

Агрессивность общекислотная определяется по количеству водородных ионов (по величине рН). Для всех перечисленных цементов в пластах высокой водопроницаемости вода считается агрессивной: а) при рН < 7 и карбонатной жесткости < 8,6 мг-экв/л (< 24°); б) при рН < 6,7 и карбонатной жесткости > 8,6 мг-экв/л (> 24°). Для слабопроницаемых пластов вода считается агрессивной при рН < 5.

Агрессивность углекислая устанавливается по содержанию в воде свободной углекислоты. Вода для большинства цементов в пластах высокой водопроницаемости считается агрессивной, если выражение $a[Ca^{2+}] + b$ будет больше содержания свободной углекислоты (a и b — коэффициенты, определяемые в зависимости от величины карбонатной жесткости и количества ионов $Cl^- + SO_4^{2-}$). Агрессивность воды для слабопроницаемых пластов не нормируется.

Агрессивность сульфатная устанавливается в зависимости от состава бетона.

1. В породах высокой водопроницаемости для бетона на портландцементе вода считается агрессивной при следующем содержании ионов Cl^- и SO_4^{2-} , мг/л:

Cl^-	SO_4^{2-}
0—3000	250—500
3001—5000	501—1000
>5000	>1000

2. В породах слабой водопроницаемости для бетона на портландцементе вода считается агрессивной при содержании иона $SO_4^{2-} > 1000$ мг/л, для бетонов на пуццолановом, шлаковом и песчано-пуццолановом портландцементе — при содержании иона $SO_4^{2-} > 4000$ мг/л независимо от содержания иона Cl^- .

Агрессивность магниальная определяется по наличию в воде ионов Mg^{2+} . Для портландцемента, находящегося в сильнопроницаемых породах, вода считается агрессивной при содержании иона $Mg^{2+} > 5000$ мг/л; для пуццоланового, песчано-пуццоланового и шлакового портландцементов — при содержании иона Mg^{2+} более величин, приведенных ниже, мг/л:

SO_4^{2-}	Mg^{2+}
0—1000	>5000
1001—2000	3001—5000
2001—3000	2001—3000
3001—4000	1000—2000

Для слабопроницаемых пород агрессивность воды не нормируется. Скорость углекислой, сульфатной и иных агрессивностей зависит от того, насколько быстро к сооружению притекают новые порции агрессивной воды на смену воде, утратившей разрушительные свойства. При относительно быстром подтоке к инженерным сооружениям вредные действия подземных вод увеличивается.

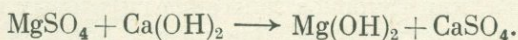
Серьезное практическое значение имеет полученный экспериментальным путем вывод Ф. Ф. Лаптева, что агрессивность вод усиливается при смешении двух даже не агрессивных вод. С явлениями повышения агрессивности вод приходится считаться при нарушениях режима подземных вод, обусловленных строительством крупных сооружений.

Несколько слов о механизме сульфатной агрессии. Этот вид агрессии проявляется:

1) в виде кристаллизации в бетоне новых соединений, образование которых сопровождается увеличением объема, что влечет за собой ослабление бетона или даже разрушение его;

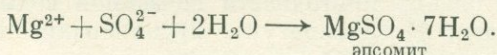
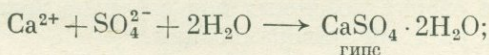
2) в виде процесса выщелачивания из бетона некоторых его составных частей, в той или иной мере растворимых в воде.

Еще в середине прошлого века было установлено, что всякое бетонное сооружение, подвергающееся действию морской воды, неизбежно должно разрушаться. Разрушение бетона вызывается присутствующим в морской воде сульфатом магния. Эта соль, проникая вместе с морской водой в толщу бетона, вступает в химическое взаимодействие с известью:



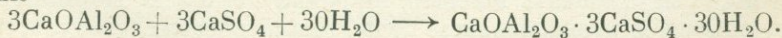
В результате находящаяся в бетоне известь постепенно переходит в более растворимый сульфат кальция. Растворимость гидроксида магния равна 18,2 мг/л [4].

В порах бетона может происходить кристаллизация таких минералов, как гипс и эпсомит:



В первом случае процесс кристаллизации сопровождается увеличением объема приблизительно в 2 раза, во втором — в 4. Характеризуемое явление сильнее выражено при колебаниях уровня грунтовых вод (переменное смачивание и высыхание), омывающих бетонные части сооружений, и в сухом климате.

Кроме того, находящийся в материале сооружений трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ вступает в реакцию с сульфатом кальция в растворе; при этом образуется сульфоалюминат кальция по уравнению



сульфоалюминат кальция

Реакция сопровождается сильным увеличением объема. За внешнее сходство с бактериями сульфоалюминат кальция иногда называют цементной бациллой. Если образование этого вещества совершается в порах уже сложившейся структуры цементного камня, то возникают большие внутренние напряжения, способные нарушить целостность бетона. Однако если образование сульфоалюмината или гипса протекает еще до формирования структуры бетона, опасных напряжений может не возникнуть. Разрушения не будет и в том случае, когда в водах, омывающих бетонное сооружение, содержится много хлоридов, которые повышают растворимость алюминатов и сульфоалюминатов.

В. В. Пасс, Р. В. Попов, И. М. Черненко [75] провели наблюдения за бетонной крепью стволов шахты им. Фрунзе (Криворожье). Вскоре после завершения строительства бетонная крепь ствола стала интенсивно разрушаться. Разрушение произошло под воздействием минерализованных сульфатных подземных вод. Содержание SO_4^{2-} в этих водах в зависимости от глубины колебалось от 3,21 до 1,55 г/л.

Подземные воды для орошения

При оценке пригодности воды для орошения, как и для питьевой воды, нельзя установить жестких норм, поскольку в каждом случае помимо качества используемой воды приходится учитывать особенности почв и гидрогеологические условия орошаемой территории. Благоприятный естественный дренаж, создающий отток вод с орошаемого массива, или глубокое залегание грунтовых вод исключают значительное накопление солей. Однако при близком расположении к поверхности грунтовых вод, плохо фильтрующих грунтах и отсутствии дренажа засоление будет протекать весьма интенсивно. В этом случае поливные воды еще больше повысят уровень грунтовых вод, усилят испаряемость и, следовательно, увеличат их минерализацию и засоление почв. Наибольшая опасность возникает при смыкании фильтрующихся сверху поливных вод с близко залегающими грунтовыми водами высокой минерализации.

Чтобы дать оценку пригодности подземной воды для орошения необходимо знать: 1) температуру, 2) минерализацию, 3) солевой состав и 4) ирригационный коэффициент.

Температура воды. Низкая температура, обычная для подземных вод, задерживает рост растений. Поэтому подземные воды перед орошением обычно собирают в особые бассейны — водохранилища, где вода постепенно нагревается под воздействием солнца и теплого воздуха.

Минерализация воды. Твердо установленных норм содержания солей в поливных водах до сих пор не выработано. В зависимости от условий полива и дренажа допускаемые величины минерализации воды могут варьировать в весьма широких пределах. Нормирование затрудняется и разнообразием почв, климатических условий, качественного состава и количества оросительной воды. С точки зрения

величины минерализации безвредной, по А. Н. Костякову, считается вода, содержащая не более 1—1,5 г/л растворенных солей. При содержании же солей от 1,5 до 3,0 г/л необходимо проведение на орошаемом массиве мелиоративных мероприятий. Предельной нормой допустимого общего содержания солей в воде А. Н. Костяков считает 5,0 г/л. Степень пригодности для орошения воды, обогащенной растворимыми солями, зависит от типа почвы, состава растворенных солей и характера культурных растений. На легкопроницаемых и хорошо дренированных почвах может применяться более минерализованная вода, при тяжелых почвах со слабым дренажом нормы содержания солей снижаются.

Наиболее крупные ирригационные системы Средней Азии и Закавказья (реки Сырдарья, Амударья, Зеравшан, Сох и др.) имеют воду с минерализацией, не превышающей 1 г/л. Но отсутствие пресных вод вынуждает во многих случаях применять для орошения воды с большей минерализацией, как, например, воды рек Аракса (0,3—1,4 г/л), Шариаддарьи (до 3 г/л), Атрека (1—9 г/л).

Солевой состав. Среди солей, растворенных в поливной воде, наиболее вредными считаются соли натрия. Степень вредности этих солей приблизительно характеризуется следующим отношением весовых величин: $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 3 : 10$. Для хорошо водопроницаемых почв принимаются следующие предельные нормы содержания перечисленных солей, г/л: Na_2CO_3 — 1,0, NaCl — 2,0 и Na_2SO_4 — 5,0. При совместном присутствии этих солей в поливной воде нормы снижаются. Для улучшения качества воды с высоким содержанием соды добавляют гипс, который переводит Na_2CO_3 в менее вредный сульфат натрия.

Ирригационный коэффициент. Этот коэффициент был предложен Стеблером как критерий оценки качества ирригационной воды. Величина ирригационного коэффициента K_a вычисляется для каждого типа вод по следующим формулам:

$$K_a = \frac{2040}{\text{Cl}^-} \text{ (тип воды III);}$$

$$K_a = \frac{6620}{\text{Na}^+ + 2,6\text{Cl}^-} \text{ (тип воды II);}$$

$$K_a = \frac{662}{\text{Na}^+ - 0,32\text{Cl}^- - 0,43\text{SO}_4^{2-}} \text{ (тип воды I),}$$

где Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} — концентрации соответствующих ионов, мг/л.

Величиной данных коэффициентов определяется качество воды: $K_a > 18$ — хорошее; от 18 до 6 — удовлетворительное; от 5,9 до 1,2 — неудовлетворительное и при $K_a < 1,2$ — плохое, т. е. вода является непригодной для орошения.

К использованию коэффициента ирригации следует относиться с осторожностью, так как известны случаи из мелиоративной

практики, когда вода согласно этому критерию должна была считаться непригодной для орошения, тем не менее применение ее для полива определенных культур позволило вырастить богатый урожай овощей на площади производственных масштабов.

Степень влияния химического состава воды на почвы зависит помимо всего от общих мелиоративных и агротехнических условий.

Применение для полива сельскохозяйственных культур вод повышенной минерализации А. Н. Костяков [55] считает возможным при следующих условиях:

1) на хорошо проницаемых почвах, не подстилаемых водоупорным слоем или безотточными грунтовыми водами, где не происходит накопления солей;

2) если применять небольшие оросительные нормы, т. е. поливы делать малыми порциями, но более часто, чтобы не вводить в почву много солей и в то же время не создавать в верхних слоях почвы высокой концентрации почвенных растворов;

3) при хорошей агротехнике, позволяющей создавать и поддерживать комковатую структуру почвы и накапливать в почве атмосферную влагу;

4) если в данной местности после оросительного сезона выпадают осадки, достаточные для естественной промывки накаплиющихся в почве солей.

Изложенные способы оценки воды для орошения давно фигурируют в различных литературных источниках. Из-за недостатка пресных вод в настоящее время наблюдается тенденция к использованию для орошения посевов более сильноминерализованных вод. Поэтому существующие критерии оценки уже не могут считаться удовлетворительными и рассматриваемый вопрос приобретает актуальное значение.

Многочисленными исследованиями [48, 89] доказано, что действительная концентрация почвенных растворов, как правило, значительно выше чем концентрация солей в водах, обычно применяемых для орошения. Даже в самых лучших незасоленных орошаемых почвах Средней Азии и Закавказья концентрация солей в почвенном растворе составляет приблизительно 4—8 г/л. В средnezасоленных почвах концентрация почвенного раствора гораздо выше, она достигает 20—30 г/л. В сильнозасоленных почвах, включая солончаки, концентрация почвенного раствора в верхних горизонтах доходит до 100—300 г/л.

Как было сказано, минерализация оросительных вод обычно редко превышает 1 г/л. Солоноватые (1—3 г/л) и соленые (3—10 г/л) оросительные воды вызывают резкое временное понижение минерализации почвенного раствора в верхних горизонтах почвы. Использование даже морских вод (35 г/л) для промывки солончаковых почв способно вызывать разбавление их почвенных растворов. Этим объясняются случаи успешного применения минерализованных вод для орошения в пустынях.

После каждого полива разбавленный почвенный раствор, транспирируясь растениями и испаряясь, снова концентрируется. Если разбавление достаточно велико и если соленые оросительные воды достаточно интенсивно удаляются с поля путем дренажа, относительно высокая минерализация оросительной воды может не принести вреда. Согласно исследованиям В. А. Ковды, губительный для растений уровень концентрации почвенного раствора около 12—15 г/л.

Обычные растения, такие как хлопок и люцерна, не могут существовать при более высокой концентрации растворов. Как полагает В. А. Ковда [89], любая оросительная вода, в которой концентрация солей ниже этого предела и составляет, например, 3—7 г/л, может быть успешно использована для улучшения и полива засоленных почв. Единственное важное условие заключается в том, что необходимо поддерживать преобладающее нисходящее движение почвенных вод, чтобы предотвратить сколько-нибудь значительное накопление растворимых солей в верхних слоях почвы.

При оценке пригодности соленой воды для орошения надо учитывать следующее: опасность засоления, в том числе хлоридного и борного, осолонцевания, карбонатного подщелачивания. В настоящее время невозможно предложить такую классификацию оросительных вод, которая могла бы быть использована в качестве практического руководства в любой местности и при любых условиях.

В СССР воды с минерализацией 0,2—0,5 г/л считаются хорошими, а воды, минерализация которых составляет 1—2 г/л, — опасными в отношении возможности засоления. Воды с минерализацией 3—7 г/л могут использоваться для орошения в виде исключения и только при наличии идеального дренажа и применения поливов промывного типа.

Торном и Петерсоном [89] была разработана классификация растительных вод, в которой даны следующие границы между различными классами вод, 10^{-4} 1/(ом·м): меньше 250/(0,2 г/л) — низкая соленость; 250—750 (0,2—0,5) — умеренная соленость; 750—2250 (0,5—1,0) — средняя соленость; 2250—4000 (1,5—2,5) — высокая соленость; 4000—6000 (2,5—3,7) — очень высокая соленость; больше 6000 (3,7) — чрезмерно высокая соленость.

По предложению Дюранда [89], для Алжира граница чрезмерной солености поднята до $20000 \cdot 10^{-4}$ 1/(ом·м) (15 г/л). Этим же автором разработана для Алжира классификация с учетом содержания солей в воде, механического состава почв и солеустойчивости культур.

Для оценки опасности хлоридного засоления существует классификация по величине хлоридности.

Содержание бора в оросительной воде классифицируется на основе изучения устойчивости растений к этому элементу. Воды, содержащие бора менее 0,3 мг/л, пригодны для орошения всех культур. Воды с очень высоким содержанием натрия, как правило, непригодны для орошения. Для оценки опасности осолонцевания почв советскими и зарубежными авторами предложены уравнения и коэффициенты.

Вилкос [89] пришел к выводу, что вода, содержащая более 2,5 мг-экв/л карбоната натрия, непригодна для орошения. Вода с содержанием от 1,25 до 2,5 мг-экв/л рассматривается как пригодная, а вода с содержанием менее 1,25 мг-экв/л, по всей вероятности, как безопасная.

Некоторые авторы считают, что одним из важнейших качественных критериев является процентное содержание магния в оросительной воде. Адсорбируясь коллоидами почвы в больших количествах, магний отрицательно воздействует на свойства почвы. Он оказывает вредное воздействие на почвы, когда содержание его в оросительной воде свыше 50% от суммы ионов кальция и магния (в миллиграмм-эквивалентах).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидрогеохимия — только что сформировавшаяся, быстро развивающаяся наука. В книге дано определение этой науке, однако его следует считать предварительным, требующим уточнения.

Центральное место в книге занимает характеристика химического состава подземных вод. Излагаются основные сведения по гидрогеохимии макро- и микроэлементов, растворенных в воде, знание которых необходимо при решении разнообразных гидрогеологических вопросов, возникающих в практической деятельности.

В последнее время при выяснении генезиса подземных вод стали привлекать изотопный состав некоторых элементов. Наибольшее значение в области гидрогеохимии имеет изотопный состав водорода, кислорода, серы и углерода, которые входят в состав комплексных анионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Одна из глав монографии специально посвящена изотопному составу перечисленных элементов. Изотопный состав дает нам дополнительную информацию как о происхождении воды, так и о происхождении растворенных в ней солей. Тем не менее решать вопросы генезиса только по изотопному составу, как это нередко делается, весьма рискованно.

В монографии дано описание главнейших естественных и искусственных факторов формирования химического состава подземных 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.

Остановимся на затронутом вопросе более подробно ввиду его сложности. 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 химических типов вод одновременно привлекаются 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 так же возведение в ранг ведущего какого-либо второстепенного фактора дает искаженное представление о процессах формирования подземных вод. По-видимому, этим страдают физико-химические гипотезы, стремящиеся с позиции одного универсального фактора трактовать гидрохимическую зональность и происхождение типов вод.

Надо также иметь в виду, что влияние тех или иных факторов на химию подземных вод не остается постоянным. Нередко доминирующее воздействие одних факторов сменяется воздействием других более активных в новых условиях, что может изменить направление и течение уже существующих гидрогеохимических процессов. Поэтому рассмотрение комплекса факторов в их историческом развитии — единственный правильный путь исследования природных явлений.

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. Предпосылкой для такого разделения является наличие двух совершенно различных в генетическом и историческом отношениях типов вод: современных инфильтрационных и древних 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. Ведущую роль здесь приобретают факторы физико-географические, геоморфологические, петрохимический состав горных пород, процессы гидрогенного 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, отличается от современных. 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 (катионный обмен, осмос, самодиффузия, диффузия, гравитационная дифференциация ионов) или физического (подземное испарение) фактора.

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). 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 гравдиозными масштабами соленакпления, 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 средоточению 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 десульфатирующих и других анаэробных бактерий. В отличие от верхней зоны действие упомянутых факторов происходило в отдаленном геологиче-

ском 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 др.). Эта зона нередко характеризуется исключительным разнообразием химических типов подземных вод. Ведущую роль здесь имеют факторы геологические (тектонические движения, геостатическое давление, литолого-минеральный состав горных пород, процессы минералообразования, местами магматизм), гидрогеологические и физико-химические. При смешении подземных вод разного состава иногда наблюдается усиление бактериальных процессов.

Наконец, мы должны подчеркнуть все усиливающееся значение гидрогеохимических знаний при решении водных проблем. 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 область гидрохимических исследований должна расширяться.

Можно наметить следующие направления в развитии гидрогеохимии.

1. Изучение системы вода — горная порода путем постановки экспериментов по взаимодействию растворов с породами при разных температурах и давлениях с целью установления роли подземных вод в образовании рудных и нерудных месторождений.
2. Изучение гидрогеохимических закономерностей процессов литогенеза в зоне гипергенеза.
3. Изучение факторов формирования химического состава подземных вод с применением моделирования и математического анализа.
4. Разработка палеогидрогеохимического анализа для решения генетических вопросов, связанных с исследованием подземных рассолов, нефти и других полезных ископаемых.
5. Разработка методов прогнозирования гидрохимического режима на орошаемых массивах, в районах водозаборов, гидротехнических сооружений, горных выработок и т. д.
6. Изучение закономерностей техногенной миграции ионов и нарушений гидрогеохимических равновесий по воздействию техногенных процессов.
7. Изучение гидрогеохимических закономерностей в связи с охраной подземных вод от истощения и загрязнения.
8. Исследование процессов загрязнения подземных вод.

1. Алекин О. А. Общая гидрохимия. Л., Гидрометеиздат, 1948. 186 с.
2. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970. 443 с.
3. Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 379 с.
4. Бабушкин В. Н. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М., Стройиздат, 1968. 187 с.
5. Балашов Л. С. Роль смещения подземных вод в формировании их химического состава. — «Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1961, т. 36, с. 95—109.
6. Балашов Л. С., Зайцев И. К., Овчинников А. М. Проблема генезиса подземных хлоридных кальциево-натриевых рассолов. — В кн.: Мат-лы науч. семинара по проблеме формирования хлорид. кальциево-натриевых вод. М., 1968, с. 5—47.
7. Басков Е. А. Подземные минеральные воды и палеогидрогеология Восточно-Сибирской артезианской области. — Автореф. дис. Л., 1967. 64 с.
8. Бельтюков Г. В. К гидрогеохимии седиментационных рассолов соляных месторождений. — «Геохимия», 1970, № 9, с. 1131—1135.
9. Богомолов Г. В., Плотнокова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. М., «Наука», 1967. 112 с.
10. Бокков В. К. Содержание некоторых микроэлементов в открытых водоемах и подземных водах долины р. Бухтармы. — «Гигиена и санитария», 1966, № 7, с. 105—106.
11. Брезгунов В. С., Власова Л. С., Соколов В. Н. Изотопный состав водорода подземных вод и нефтей в связи с их происхождением. — «Геохимия», 1968, № 1, с. 86—98.
12. Бродский А. И. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
13. Бродский А. А. Основы гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1964. 258 с.
14. Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956. 228 с.
15. Валяшко М. Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод. — «Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1958, т. 16, с. 127—140.
16. Валяшко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. — В кн.: Труды геохим. конференции «Химия земной коры», посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского. М., 1963, т. 1, с. 253—276.
17. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957. 239 с.
18. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959, 44 с.

19. Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли. — «Вестн. АН СССР», 1962, № 4, с. 17—21.
20. Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. М., 1964, т. 2, с. 5—22.
21. Виноградов А. П., Гриненко В. А. Причина значительной дисперсии изотопного состава осадочных сульфидов. Там же, с. 581—589.
22. Виноградов В. И. Некоторые особенности состава азотных терм Тянь-Шаня в связи с их молибденосностью. — «Геология рудн. м-ний», 1964, № 6, с. 90—98.
23. Виноградов В. И. К вопросу происхождения вулканической серы. — В кн.: Очерки геохимии эндог. и гиперг. процессов. М., 1966, с. 93—109.
24. Виноградов В. И., Чернышев И. В., Шанин Л. Л. Изотопный состав серы в современных металлоносных гидротермах Челекена. — «Геология рудн. м-ний», 1969, № 3, с. 84—88.
25. Власова Н. К., Валяшко М. Г. Экспериментальные исследования по генезису хлоридных-кальциевых вод. — В кн.: Мат-лы науч. семинара по проблеме формирования хлорид. кальциево-натриевых вод. М., 1968, с. 121—125.
26. Гаврюхина А. А. О влиянии хозяйственной деятельности человека на процессы формирования подземных вод. — В кн.: Сборник статей по вопр. гидрогеологии и инж. геологии. М., 1962, с. 85—93.
27. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968. 224 с.
28. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1962. 267 с. Авт.: Е. Е. Белякова, А. Л. Резников, Л. Е. Крамаренко и др.
29. Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., «Недра», 1968. 291 с.
30. Гуревич М. С., Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Региональные гидрохимические закономерности артезианских бассейнов СССР. — «Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР». М., 1958, т. 16, с. 154—210.
31. Давыдов И. Я. О зональности и химическом составе грунтовых вод Центрального Копет-Дага. — «Известия АНТССР. Сер. физ.-хим., хим. и геол. наук», 1962, № 5, с. 95—100.
32. Дерпгольц В. Ф. Вода во вселенной. Л., «Недра», 1971. 222 с.
33. Дуров С. А. Синтез в гидрохимии. Ростов-на-Дону, Ростов. кн. изд-во, 1961. 247 с.
34. Дуров С. А., Перова Н. И. Адсорбция ионов кальция и сульфатного в процессе содообразования. — «Труды Новочеркас. политехн. ин-та», 1960, вып. 38, с. 7—14.
35. Зайцев И. К., Басков Е. А. Основные черты гидрохимической зональности платформенных областей и ее значение для изучения вторичного изменения осадочных пород. — «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 6, с. 81—94.
36. Затенацкая Н. П. Поровые воды глинистых пород. М., Изд-во АН СССР, 1963. 142 с.
37. Зверев В. П. Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. М., «Наука», 1967. 98 с.
38. Иванов В. В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. — «Труды Лаб. вулканологии АН СССР», 1961, вып. 19, с. 171—189.
39. Иванов В. Г. Изотопный состав водорода природных вод некоторых районов Сибири как один из показателей условий их формирования. — Автореф. дис. Томск, 1970. 26 с.
40. Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. — «Вопр. гидрогеологии и инж. геологии», 1950, № 13, с. 6—22.
41. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом. — «Геохимия», 1966, № 9, с. 1087—1097. Авт.: Р. Г. Панкина, В. Л. Мехтиева, В. А. Гриненко и др.

42. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963. 353 с.
43. Карцев А. А., Багин С. Б., Басков Е. А. Палеогидрогеология. М., «Недра», 1969. 150 с.
44. К вопросу об изотопном составе серы сульфатных ионов поверхностных вод. — «Гидрохим. мат-лы», 1966, т. 41, с. 124—129. Авт.: Н. В. Веселовский, С. А. Козырев, И. Ф. Положенцев и др.
45. К вопросу содержания дейтерия в природных водах. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 594—599. Авт.: В. А. Молочков, В. К. Соколов, А. В. Горев и др.
46. Киссин И. Г., Пахомов С. И. О влиянии повышенных температур на формирование ионного и газового состава глубинных хлоридных натриево-кальциевых вод. — В кн.: Мат-лы науч. семинара по проблеме хлоридно-кальциево-натриевых вод. М., 1968, с. 115—120.
47. Ковальский В. В., Андрианова Г. А. Микроэлементы в почвах СССР. М., «Наука», 1970. 68 с.
48. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1946. 573 с.
49. Козлов М. Ф. Карта подземных минеральных вод Белоруссии. — В кн.: Режим, баланс и регионалика подземных вод. Минск, 1969, с. 77—110.
50. Колодяжная А. А. Формирование агрессивности природных вод как основной фактор развития карбонатного карста на территории европейской части СССР. — В кн.: Мат-лы XXII гидрохим. совещ. Вып. 1. Новочеркасск, 1968, с. 39—40.
51. Коноплянцев А. А. Зональность и азональность грунтовых вод. — «Сов. геология», 1960, № 12, с. 86—97.
52. Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965. 312 с. (Труды геол. ин-та АН СССР, вып. 121).
53. Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. — «Известия АН СССР. Сер. геол.», 1947, № 2, с. 33—40.
54. Косицкий Г. И. Цивилизация и сердце. М., «Наука», 1971. 198 с.
55. Костяков А. Н. Основы мелниорации. М., Сельхозгиз, 1951. 731 с.
56. Котлов Ф. В. Изменение подземных вод территории Москвы под влиянием деятельности человека. — «Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР», 1961, т. 36, с. 51—70.
57. Крамаренко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. — В кн.: Вопр. нефтепромысловый гидрогеологии. М., 1956, с. 45—50.
58. Красикова В. М. О растворимости и формах нахождения кремнекислоты в растворах при процессах выветривания. — «Информ. сб. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», 1961, № 50, с. 95—100.
59. Крейч Г. Г. Геохимия стабильных изотопов углерода. — В кн.: Изотопы в геологии. М., 1954, с. 27—39.
60. Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, «Наука», 1971. 218 с.
61. Куделин Б. И. К вопросу о палеогидрогеологических условиях накопления пресных вадозных вод в Днепровско-Донецком артезианском бассейне. — «Сов. геология», 1959, № 10, с. 113—121.
62. Кузьмин Е. Е., Посохов Е. В. Гидрохимия Талнахского сульфидного месторождения. — «Гидрохим. мат-лы», 1969, т. 51, с. 66—75.
63. Кузьмин Е. Е., Посохов Е. В. Хлоридные воды низкой минерализации как поисковый критерий дифференцированных рудоносных интрузий. — В кн.: Геохим. поиски в области криогенеза. Л., 1970, с. 71—73.
64. Куни В. Н. Местные воды пустыни и вопросы их использования. М., Изд-во АН СССР, 1959. 282 с.
65. Ляликowa Н. Н. Роль бактерий в окислении сульфидных медно-никелевых руд Кольского полуострова. — «Микробиология», 1961, т. 30, вып. 1, с. 135—140.

66. Манихин В. И. К вопросу о растворимости сульфата кальция при высоких давлениях. — «Гидрохим. мат-лы», 1965, т. 41, с. 152—197.
67. Матвеев А. А., Башмакова О. И. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов СССР. — «Гидрохим. мат-лы», 1966, т. 42, с. 3—17.
68. Мацуо С. Происхождение вулканических газов. — В кн.: Геохимия соврем. поствулкан. процессов. М., 1965, с. 61—78.
69. Мейсон Б. Основы геохимии. М., «Недра», 1971. 310 с.
70. Об изменении во времени изотопного состава сульфатных ионов воды рек Дона и Волги. — «Гидрохим. мат-лы», 1966, т. 41, с. 129—137. Авт.: Н. В. Веселовский, М. В. Бебешко, С. А. Козырев и др.
71. Об изотопном составе водорода рассолов юга Сибирской платформы. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 6, с. 1452—1457. Авт.: Е. В. Пиннекер, В. Н. Сойфер, В. С. Брезгунов и др.
72. Овчинников А. М. Общая гидрогеология. М., Гостеолтехиздат, 1955. 383 с.
73. Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М., «Недра», 1970. 198 с.
74. Панкина Р. Г., Мехтнева В. Л. Изотопный состав различных форм серы в водах и осадках Серного озера (Сергиевские минеральные воды). — «Геохимия», 1969, № 5, с. 589—594.
75. Пасс В. В., Попов Р. В., Черненко И. М. Об агрессивных свойствах подземных и шахтных вод Криворожского железорудного бассейна. — «Изв. вузов. Геология и разведка», 1969, № 4, с. 117—122.
76. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1966. 392 с.
77. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1969. 331 с.
78. Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука», 1966. 332 с.
79. Пиннекер Е. В. Термальные воды Саяно-Тувинского нагорья. — В кн.: Мат-лы комис. по изучению подзем. вод Сибири и Дальн. Востока. Иркутск, 1969, вып. 4, с. 72—91.
80. Плотников Н. А. Оценка запасов подземных вод. М., Гостеолтехиздат, 1959. 288 с.
81. Подземные воды центральной и западной части Русской платформы (палеозой). Минск, Изд-во АН БССР, 1962. 170 с. Авт.: Г. В. Богомолов, М. С. Яншина, Г. Н. Плотников и др.
82. Посохов Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1947. 142 с.
83. Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1955. 187 с.
84. Посохов Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1960. 159 с.
85. Посохов Е. В. Гидрохимия. Ростов-на-Дону, Изд-во Ростов. ун-та, 1965. 136 с.
86. Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе. Л., Гидрометеиздат, 1969. 153 с.
87. Посохов Е. В. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеиздат, 1969. 332 с.
88. Посохов Е. В. Сульфатные воды в природе. Л., Гидрометеиздат, 1972. 166 с.
89. Почвы аридной зоны как объект орошения. Под ред. В. В. Егорова, Н. Г. Минашкиной. М., «Наука», 1968. 222 с.
90. Приклонский В. А., Окнина Н. А. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. — В кн.: Проблемы гидрогеологии. Докл. к собр. междунар. ассоц. гидрогеологов. М., 1960.
91. Рабинович А. Л. Стабильные изотопы серы в поверхностных водах. — «Гидрохим. мат-лы», 1969, т. 51, с. 98—112.

92. Савченко П. С. Содержание пода в почвах и водах УССР (к вопросу об эпидемии зоба). — «Проблемы эндокринологии и гормонотерапии», 1955, № 1, с. 25—31.
93. Самарина В. С. Гидрохимическое опробование подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1958. 257 с.
94. Смешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. 159 с.
95. Смирнов С. И. Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971. 216 с.
96. Соيفер В. Н., Брезгунов В. С., Власова Л. С. Роль стабильных изотопов водорода в изучении геологических процессов. — «Геохимия», 1967, № 5, с. 599—608.
97. Сыдыков Ж. Подземные воды Мугоджар и Примугоджарских равнин. Алма-Ата, «Наука», 1966. 415 с.
98. Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1948. 41 с.
99. Толстихин Н. И. Нумерация природных вод. — «Проблемы сов. геологии», 1937, № 8, с. 15—20.
100. Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР. — «Проблемы сов. геологии», 1938, № 3, с. 240—243.
101. Толстихин Н. И. О классификации природных вод по химическому составу и их нумерации. — «Изв. Забайкальск. филиала геогр. о-ва», 1966, т. 2, вып. 3, с. 13—27.
102. Уайт Д. Е. Термальные воды вулканического происхождения. — В кн.: Геохимия современ. поствулкан. процессов. М., 1965, с. 78—100.
103. Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Париков Ю. С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. М., «Высшая школа», 1962. 190 с.
104. Уклонский А. С. Предварительные исследования изотопного состава поверхностных и подземных вод Узбекистана. — «Зап. Узб. отд. Всесоюз. геогр. о-ва», 1953, вып. 4, с. 77—104.
105. Уклонский А. С., Глущенко В. М., Крайнова Л. П. Изотопный состав вод Узбекистана. Ташкент, «Наука», 1965. 82 с.
106. Уклонский А. С., Пиннекер Е. В., Глущенко В. М. Исследование изотопного состава подземных вод Восточной Сибири. — В кн.: Формирование и геохимия подзем. вод Сибири и Дальн. Восток». М., 1967, с. 30—36.
107. Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М., «Наука», 1965. 96 с.
108. Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. М., Изд-во АН СССР, 1956. 208 с.
109. Филатов К. В. Особенности формирования химического состава грунтовых вод Среднего Приамурья и выделение силикатных вод в системе природных вод. — «Бюл. Моск. о-ва испытателей природы», 1964, т. 69, отд. геол., т. 39, вып. 1, с. 147—162.
110. Хасанов А. С. Условия формирования химического состава подземных вод Голодной степи. Ташкент, «Наука», 1968. 93 с.
111. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлении. — «Геохимия», 1957, № 6, с. 640—651.
112. Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. 216 с.
113. Черкинский С. Н. Гигиенические вопросы водоснабжения сельских населённых местностей. М., «Медицина», 1965. 314 с.
114. Шенькман Б. М. Сульфатные натриевые воды северной части Ангаро-Ленского бассейна. — В кн.: Мат-лы VI совещ. по подзем. водам Сибири и Дальн. Востока. Иркутск — Хабаровск, 1970, с. 49—50.
115. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972. 228 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
<i>Глава 1.</i> Гидрогеохимия, ее научное и практическое значение	7
<i>Глава 2.</i> Классификация подземных вод по химическому составу и величине минерализации. Гидрогеохимическая терминология	14
<i>Глава 3.</i> Макрокомпоненты в подземных водах	27
<i>Глава 4.</i> Микрокомпоненты в подземных водах	45
<i>Глава 5.</i> Изотопный состав водорода, кислорода, серы и углерода	59
<i>Глава 6.</i> Основные факторы формирования химического состава подземных вод	78
<i>Глава 7.</i> Генезис подземных вод	123
<i>Глава 8.</i> Гидрохимическая зональность подземных вод	173
<i>Глава 9.</i> Оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей	184
Заключение	199
Список литературы	203

Ефим Васильевич Посохов

ОБЩАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Редактор издательства *В. И. Невельштейн*
Переплет художника *Б. Н. Осенчакова*
Технический редактор *И. Г. Сидорова*
Корректор *В. Н. Михалевич*

Сдано в набор 20/III 1975 г. Подписано к печати 2/VI 1975 г. М-31638. Формат 60 × 90/16.
Бумага типографская № 2. Печ. л. 13.
Уч.-изд. л. 14,28. Тираж 5600 экз. Заказ 154/301.
Цена 1 р. 66 к.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.
Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.

1р. 66к.

1393

НЕДРА