

МВ и ССО РСФСР

Новочеркасский ордена Трудового Красного Знамени
политехнический институт имени Серго Орджоникидзе

Е. В. ПОСОХОВ, Н. М. ПРОКОФЬЕВА

ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Учебное пособие

МВ и ССО РСФСР

Новочеркасский ордена Трудового Красного Знамени
политехнический институт имени Серго Орджоникидзе

Е.В.ПОСОХОВ, Н.М.ПРОКОФЬЕВА

ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Учебное пособие

НОВОЧЕРКАССК 1978

2546

Одобрено советом Новочеркасского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института имени Серго Орджоникидзе

В работе отражены вопросы инженерно-прикладного использования гидрогеохимии. Охарактеризованы основные методы графической систематизации данных о химическом составе подземных вод, дана оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей и освещены основные положения поисковой гидрогеохимии. Детально рассмотрены теоретические предпосылки и специфические особенности гидрогеохимических поисков рудных месторождений и месторождений нефти и газа.

Учебное пособие предназначено для специальностей О107 и О105, может быть полезно также для других специальностей геологического профиля.

Ответственный редактор к.г.-и.в. Гавришин А.И.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гидрогеохимия – это новая отрасль знания, посвященная изучению химического состава подземных вод, выяснению условий и факторов его формирования и практическому использованию этих данных. Контуры ее пока точно не очерчены, так как она находится еще в стадии становления.

Гидрогеохимия возникла в связи с решением ряда практических задач и поэтому тесно связана с актуальными запросами народного хозяйства. Сфера применения гидрогеохимических знаний постепенно расширяется. Изучение химического состава подземных вод уже сейчас проводится не только при гидрогеологических исследованиях, но и при поисках, разведке и эксплуатации месторождений различных полезных ископаемых, мелиоративном освоении земель, строительстве различных сооружений, металлогеническом анализе крупных провинций, решении вопросов охраны природы и в ряде других случаев. Перспективный план развития народного хозяйства, предусматривающий дальнейшее значительное расширение минеральной базы СССР и комплексное использование и охрану водных ресурсов, диктует необходимость усиления гидрогеохимической подготовки специалистов геологического профиля.

В программу подготовки специалистов-гидрогеологов гидрогеохимия как самостоятельная учебная дисциплина введена около десяти лет назад, но до сих пор крайне недостаточно обеспечена учебной литературой.

В 1974 году Новочеркасским политехническим институтом был выпущен курс лекций Е.В.Посохова "Гидрогеохимия" /часть первая/, где освещены общие вопросы и положения этой дисциплины [1]. Предлагаемая работа дополняет указанное пособие. В ней разбираются главным образом вопросы инженерно-прикладного использования гидрогеохимии. Первая глава посвящена методам графической обработки данных о химическом составе подземных вод. Во второй – дается оценка качества вод, используемых для различных целей. В трех последующих главах рассматриваются вопросы поисковой гидрогеохимии. Наибольшее внимание уделяется гидрогеохимическим поискам рудных месторождений нефти и газа.

Г Л А В А I

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Существует несколько способов графического изображения состава вод. Наиболее распространенными из них являются способы квадрата, треугольника и комбинации треугольника с квадратом.

Весьма удобный графический метод для систематизации данных о химическом составе вод региона предложен в 1928 году Н.И.Толстихиным. Его график, приспособленный к классификации Пальмера, пользовался в свое время большой популярностью. График (рис. I) представляет собой квадрат, каждая сторона которого разделена на сто равных частей соответственно 100%-экв. По горизонтальным сторонам квадрата откладывается количество катионов (в %-экв): вверху справа налево $-Na^+ + K^+$, внизу слева направо $-Ca^{2+} + Mg^{2+}$; по вертикальным - количество анионов: по левой стороне снизу вверх $-HCO_3^- + CO_3^{2-}$, по правой стороне сверху вниз $-SO_4^{2-} + Cl^-$. Каждая точка внутри квадрата имеет четыре координаты, отвечающие содержанию $Na^+ + K^+$, $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, $HCO_3^- + CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-} + Cl^-$.

На квадрате Н.И.Толстихина можно выделить поля, каждое из которых отвечает преобладанию в воде одного из свойств по Пальмеру. Так, в нижнем левом углу располагаются воды, характеризующиеся преобладанием первой солености, в левом верхнем углу - первой щелочности, в правом нижнем - второй солености, в правом верхнем - второй щелочности. Воды примерно с равной величиной всех основных свойств по Пальмеру тяготеют к центральной части квадрата. Кроме того, выше диагонали, соединяющей нулевые значения, располагаются воды первого класса, на диагональ попадают воды второго (промежуточного) класса и ниже диагонали - третьего, четвертого и пятого классов. Так как первые три класса Пальмера почти полностью охватывают область пресных вод, то для систематизации этих вод график-квадрат Н.И.Толстихина применялся наиболее широко.

В 1935 году Н.И.Толстихин предложил комбинировать квадрат с двумя треугольниками на одной диаграмме. Этот способ позволяет графически изображать химические типы вод, выделенные

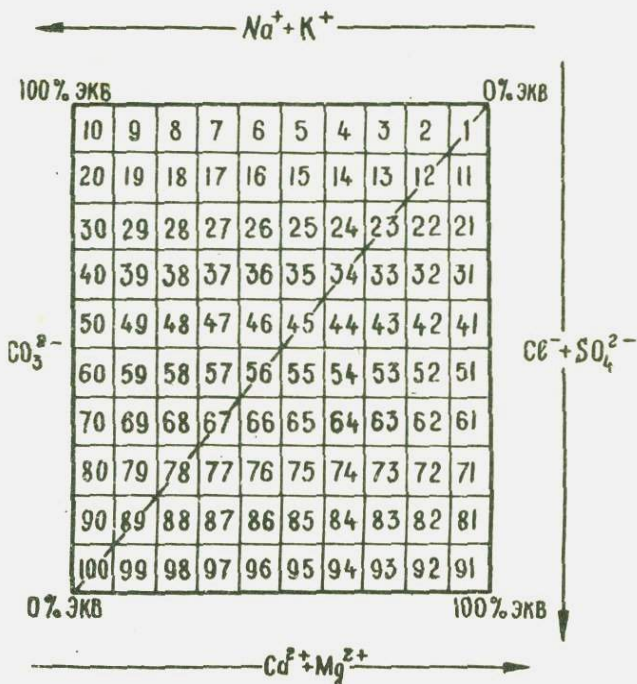


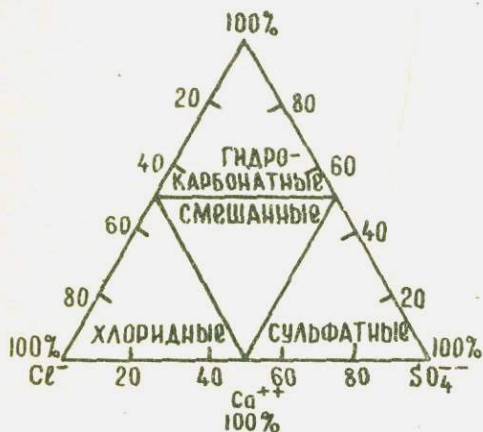
Рис. 1

ГРАФИК-КВАДРАТ Н.И. ТОЛСТИНИЦА

е О.А.Алекиным. При этом необходимо воды с соотношением $Cl > Na^+$ наносить другим цветом (или знаком) в отличие от соотношением $Cl < Na^+$.

В 1937 году Н.И.Толстихин предложил нумерацию природных рафик-квадрат был им разделен на 100 мелких квадрати-сторонам, соответствующей 10%-экр, и каждому квадрату присвоен порядковый номер (рис.1). Найти номер воды графическим путем и, кроме того, вычислить по данным а. Пример расчета для определения номера воды при учебнике А.М.Орчинникова "Общая гидрогеология". Наибо-нерализованным водам соответствует большие номера.

Номер океанической воды 98. Средние номера, близкие к 45-46, 55-56, 65-66, соответствуют водам различной минерализации сложного химического состава [2].



ДИС. 2
ТРЕУГОЛЬНАЯ ФОРМА ДИАГРАММ
(анионы и катионы)

Для графического изображения химического состава вод с учетом раздельного содержания Ca^{2+} от Mg^{2+} и SO_4^{2-} от Cl^- пользуются треугольником Фере, изображенным на рис.2. Один из треугольников служит для изображения анионов, другой — для катионов. В каждом треугольнике на основании величин %-экв наносится точка, характеризующая положение данного состава вод на графике. При этом достаточно знать величину %-экв двух ионов. Сначала отсчитывают по стороне треугольника %-экв одного из ионов и проводят

в направлении следующей (по отсчету %-экв) стороны прямую линию, параллельную третьей стороне. Так же проводят линии и на следующей стороне треугольника. Пересечение двух проведенных линий дает положение точки.

Рассмотренные приемы наглядного изображения результатов

химического анализа вод не могут быть применены к классификации О.А.Алекина, учитывающей не только главные ионы, но и соотношения между ними. Применительно к этой классификации Е.В.Посоховым в 1961 году предложен графический метод, представляющий комбинацию двух треугольников с двумя квадратами (рис.3). При помощи графика можно изображать классы, группы и типы вод, за исключением четвертого типа, не укладывающегося в рамки классификации О.А.Алекина.

Химический состав каждой пробы воды изображается тремя точками, причем точка на квадрате сопряжена с точками на треугольниках. На треугольниках показаны классы и группы, на квадратах - типы вод. Принцип нанесения точек на треугольники обычный. Для нахождения точки, определяющей тип, следует точки катионного и анионного состава воды спроектировать на соответствующий квадрат, тогда точка пересечения проекций укажет принадлежность воды к определенному типу. По положению точки можно также судить о "чистоте" типа, что имеет генетическое и практическое значение.

При проектировании точек соблюдается следующее правило. На нижний квадрат проектируются только точки химического состава с соотношением $Cl^- < Na^+$ (первый и второй типы), причем на верхний треугольник квадрата попадают воды первого типа, на нижний - второго. Точки же с составом вод в соотношении $Cl^- > Na^+$ (третий тип) проектируются на верхний квадрат. Последняя диагональ также делится на два треугольника. В левый треугольник попадают воды типа Ша (хлор-магниевые), характеризующиеся неравенством $Cl^- < Na^+ + Mg^{2+}$, а в правый треугольник - воды типа Шб (хлор-кальциевые), для которых $Cl^- > Na^+ + Mg^{2+}$. Для подземных вод такое разделение весьма существенно, потому что воды типа Шб формируются в особых гидрогеологических условиях.

Положение точки на квадрате, кроме того, 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^+ , в самой верхней углу группируются чистые гидрокарбонатные натриевые воды. Правую верхнюю четверть занимает главным образом гидрокарбонатные кальциевые воды, поскольку гидрокарбонатные магниевые воды встречаются редко. В нижней левой четверти находятся сульфат-

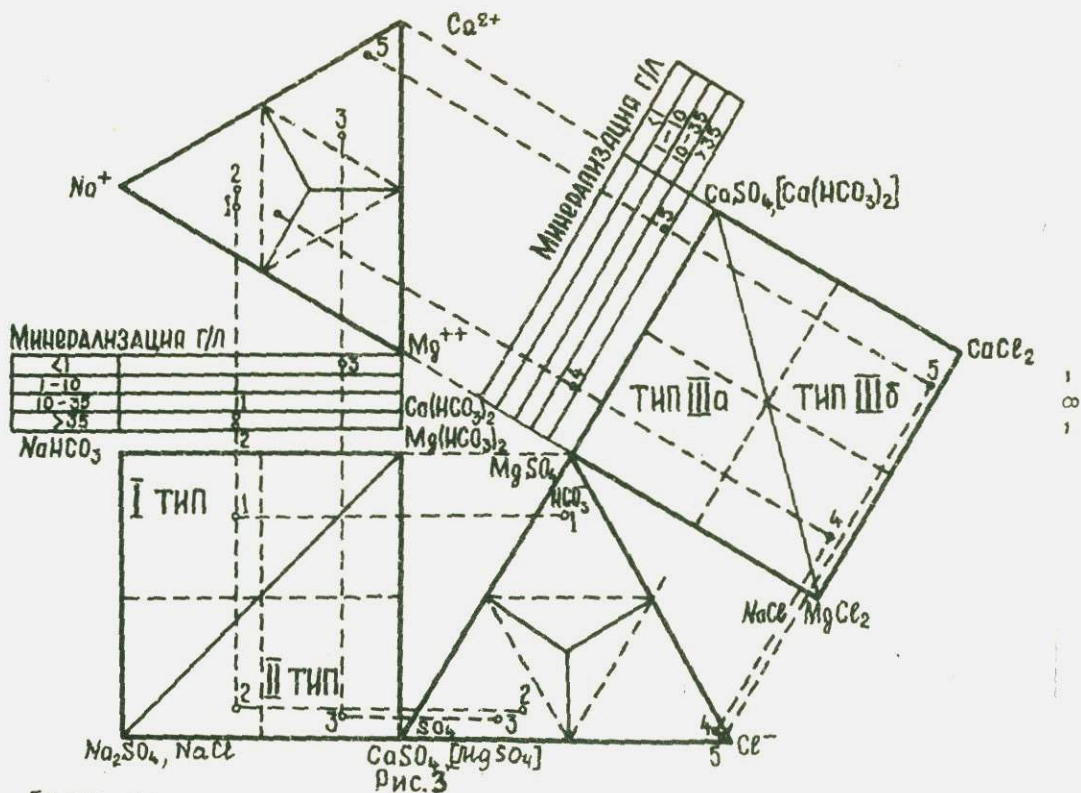


Рис. 3
График - комбинация двух треугольников и двух квадратов (Е.В. Посохов)

ные, 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, потому что воды сульфатные магниевые встречаются в природе довольно редко. Что же касается вод хлоридных кальциевых и хлоридных магниевых, то они относятся к третьему типу. Центральная часть квадрата является местом средоточия вод сложного состава (четверных, пятерных, шестерных), возникающих при смешении 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, нанеся на данный график воды какого-либо региона, мы получим наглядное и достаточно полное представление о принадлежности вод к определенным классам, группам и типам, об их ионно-солевом составе и минерализации.

В качестве примера на график нанесены точки состава некоторых типов подземных вод: 1 - гидрокарбонатная натриевая первого типа, 2 - сульфатная натриевая второго типа, 3 - сульфатная кальциевая второго типа, 4 - хлоридная кальциево-натриевая типа Шб, 5 - хлоридная кальциевая типа Шб. Положение точек на квадратах показывает, что в воде состава 3 резко преобладают сульфаты кальция, а вода состава 5 представляет собой почти чистый хлоридный кальциевый раствор. На шкале минерализации видно, что минерализация вод 1, 2, 4 и 5 - более 35 г/л, а минерализация воды 3 - менее 1 г/л.

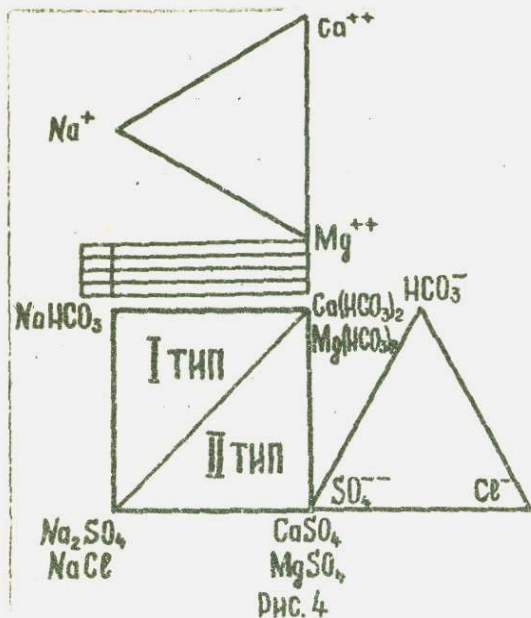


рис. 4
График для систематизации пресных и солоноватых вод с соотношением $Cl^- < Na^+$

водноносных горизонтов или зоны с пресной, солоноватой и соленой водой. Динамика и химический состав вод указанных комплексов рассматривается раздельно. При таком подходе к изучению вод отпадает надобность в вычерчивании всей диаграммы, достаточно ограничиться комбинацией двух треугольников с одним квадратом.

Пресные и солоноватые воды преимущественно характеризуются соотношением $Cl^- < Na^+$ (первый и второй типы). Для графического изображения состава таких вод удобно пользоваться графиком, показанным на рис. 4. Необходимо помнить, что воды невысокой минерализации с соотношением $Cl^- > Na^+$ встречаются в природе как редкое исключение. Поэтому появление их в таблицах химического состава вод чаще всего связано с недостаточностью анализа, так как сумма $Na^+ + K^+$ обычно определяется по разности. Для систематизации соленых вод и рассолов ($Cl^- > Na^+$) рецио-

Недостатком предложенного графического метода является громоздкость комбинации двух треугольников с двумя квадратами, хотя сам способ нанесения точек совсем прост. Этот недостаток можно устранить, если брать диаграмму в урезанном виде. При использовании подземных вод в практических целях принято выделять комплексы водоносных горизонтов или зоны с пресной, солоноватой и соленой водой.

нально пользоваться диаграммой, изображенной на рис.5. На квадрате выше диагонали располагаются воды типа ИВ, а ниже ее - типа IIIa.

Графические методы предназначены для наглядного изображения и систематизации вод по химическому составу. Некоторые из них приспособлены к конкретным химическим классификациям. Следует подчеркнуть, что любые графические способы не могут служить основанием для решения сложных вопросов генезиса вод, тем не менее существуют "генетические" графики. Рассмотрим "генетический"

график С.А. Дурова,

поскольку этот график пользуется известностью и сам автор широко использовал его для генетических построений. Он писал: "...мы можем ожидать серьезной помощи со стороны геометрии, мы можем ожидать, что график заговорит своим, самостоятельным языком и приведет к серьезным научным выводам" [3].

График С.А. Дурова, как видно из рис.6, привлекает своей компактностью. Принцип нанесения точек такой же, как в предыдущем случае. На графике точки состава шахтных сульфатных вод образуют так называемую "чистую генетическую линию". Так как сульфаты в шахтных водах представляют продукт окисления сульфидов, то в дальнейшем "чистая генетическая линия"

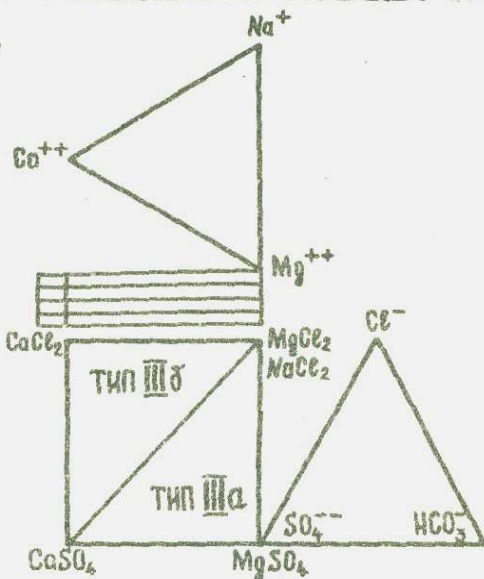


Рис. 5

График для систематизации соленых вод и рассолов ($ce^- > Na^+$)

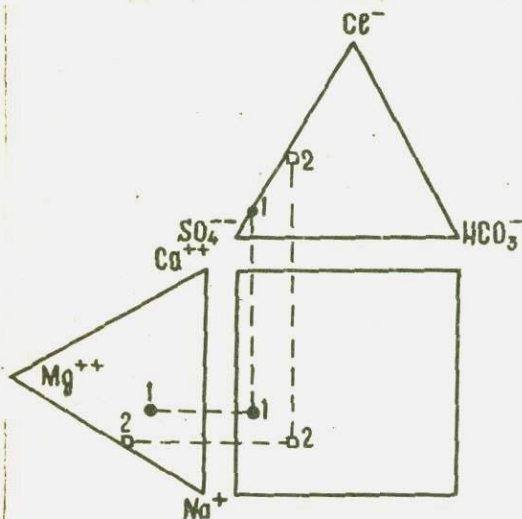


Рис. 6

График С.А. Дурова

1. Шахтная вода

2. Вода озёр Северного Кавказа

используется как эталон для суждения о количестве сульфатов аналогичного происхождения в других водах. Если точки состава любой воды падают в поле шахтных вод, стало быть сульфаты имеют такой же генезис, т.е. образовались путем окисления сульфидов.

Не отрицая полезности графического метода С.А. Дурова, мы считаем такой подход к решению сложной проблемы формирования химических типов

вод, в частности образования сульфатов, слишком упрощенным и формальным. Дело в том, что воды, идентичные по составу и попадающие почти в одну точку на графике, могут иметь совершенно различный генезис. Возьмем сульфатные кальциевые воды, их точки на графике С.А. Дурова попадают в поле вод, генетически связанных с растворением гипса. Однако такие воды нередко образуются при окислении сульфидов или же другим путем независимо от наличия в породах гипса. Точно также сульфатные натриевые воды, точки которых идеально группируются в "чистую генетическую линию", как показывает опыт региональных гидрогеохимических и гидрогеологических исследований, могут быть связаны с непосредственным растворением гипсоносных пород и последующим катионным обменом,

Причины возникновения сульфатов в водах различны и выяс-

нять их в каждом отдельном случае возможно только на основании всестороннего анализа природных условий нахождения данной воды. Но и при таком подходе нередко приходится ограничиваться альтернативным решением.

Поскольку график С.А. Дурова не может удовлетворять указанному назначению, сфера применения его остается неясной. Он не отражает какой-либо идеи и не применим к существующим химическим классификациям.

Г Л А В А 2

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, 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.

2.1. Вода для хозяйственно-питьевых целей

При установлении норм хозяйственно-питьевых вод принимается во внимание величина минерализации (сухой остаток), содержание макро- и микрокомпонентов, физические свойства воды и ее санитарное состояние.

К питьевой воде предъявляются следующие требования:

- 1) она должна быть прозрачной, бесцветной, освежающего вкуса и без запаха;
- 2) минерализация и присутствие веществ, растворенных обычно

в подземной воде, не должны превышать определенных пределов;

3) содержание вредных для здоровья человека веществ (меди, свинца, мышьяка и пр.) не должно превышать установленные для этих компонентов кондиции;

4) вода должна быть свободной от болезнетворных микроорганизмов.

Основными средствами для оценки качества воды являются химический и бактериологический анализы. Нормы питьевых вод устанавливаются авторитетными гигиенистами, конгрессами и различными учреждениями. Однако единых норм, отвечающих оптимальным физиологическим свойствам воды, до настоящего времени не выработано. Нормы качества воды, применяемой для централизованного водоснабжения, определяются ГОСТом 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 неприятного запаха и вкуса. Отрицательным свойством воды является наличие у нее цвета, появляющегося обычно вследствие примеси гумусовых веществ. Для городского водоснабжения воду с цветностью выше 30^0 (по платино-кобальтовой шкале) очищают введением в нее небольших количеств сернистого алюминия и извести. Однако в северных районах для питьевых целей используют воду значительно большей цветности и с неприятным болотным привкусом.

Вкусные качества воды определяются прежде всего количеством и качеством растворенных в ней солей (табл. I).

В табл. 2 приведены различные стандарты питьевой воды - СССР, Международный (Всемирной организации здравоохранения), Европейский и США [4]. Важным критерием для определения пригодности воды для питья является величина минерализации. Согласно стандарту СССР, 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. По О.А. Алекину, предельной нормой для засушливых районов можно считать следующие градации

Таблица I

Пределы концентрации солей,
сообщающие привкус воде (мг/л)

Соли	Едва ощутимый вкус	Заметный вкус	Неприятный вкус
$NaCl$	165	495	660
$MgCl_2$	135	400	535
Na_2SO_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	-

минерализации:

хорошая	до 1,0 г/л;
удовлетворительная	1,0-2,0 г/л;
допустимая	2,0-2,5 г/л;
предел	2,5-3,0 г/л [5].

Очень малая минерализация (до 100 мг/л) также ухудшает питьевые качества 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-эке/л (1°), а по неприятному вкусу вода приближается к дистиллированной, возникла реальная необходимость в обогащении ее минеральными солями с целью улучшения вкусовых качеств и для улучшения минерального обмена у местных жителей [4].

К воде, предназначенной для водопоя животных, требования должны быть примерно такие же, хотя некоторые животные могут пить и более минерализованную воду: верблюды и овцы пьют воду с преобладанием ионов Na^+ и Cl^- и минерализацией до 9 г/л. Однако степень влияния такой минерализации на организм животных еще не изучена.

Таблица 2

Сравнительная таблица стандартов качества
(по химическому составу) питьевой воды разных стран

Вещества	Стандарты питьевой воды в мг/л			
	СССР	Междуна-	Европей-	США
	ГОСТ 2874-73	родный 1963	ский 1963	1962
Бериллий	0,0002	-	-	-
Свинец	0,1	0,05	0,1	0,05
Молибден	0,5	-	-	-
Мышьяк	0,05	0,05	0,2	0,05
Стронций	2,0	-	-	-
Селен	0,001	0,01	0,05	0,01
Хром	-	0,05	0,05	0,05
Цианиды	-	0,2	0,01	0,2
Кадмий	-	0,01	0,05	0,01
Фтор	0,7-1,5	1,0-1,5	1,5	0,7-1,7
Нитраты	10,0	45,0	50,0	45,0
Барий	-	1,0	-	1,0
Медь	1,0	1,5	3,0	1,0
Цинк	5,0	15	5,0	5,0
Фенольные вещества	отсутствие запаха	0,002	0,001	0,001
Железо	0,3	1,0	0,1	0,3
Марганец	0,1	0,5	0,1	0,05
Хлориды	350,0	600,0	350,0	250,0
Сульфаты	500,0	400,0	250,0	250,0
Минерализация	1000,0	1500,0	-	500,0
Остаточный алюминий	0,5			
Гексаметафосфат	3,5			
Триполифосфат	3,5			
Полиакриламид	2,0			
Уран	1,7			
Радий-226 Ки/л	$1,2 \cdot 10^{-10}$			
Стронций-90 Ки/л	$4,0 \cdot 10^{-10}$			

При оценке качества хозяйственно-питьевой воды существенное значение имеет жесткость, величина которой определяется содержанием в воде ионов кальция и магния. Для централизованного водоснабжения ГОСТом допускается вода с жесткостью не выше 7,0 мг-экв/л ($19,6^{\circ}$). 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, требуется повышенный расход мыла.

В табл.2 указаны нормы и 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 намного превышать установленные стандарты. Активная же реакция (рН) питьевых вод должна быть в пределах от 6,5 до 9,5. В случае необходимости использовать воду при наличии в ней вредных веществ прибегают к очистке воды путем окисления, осаждения и адсорбции этих веществ. 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 азрирования воды. Железо окисляется и выпадает в осадок.

Остановим внимание на двух микрокомпонентах, имеющих серьезное санитарно-гигиеническое значение - фторе и йоде.

Фтор попадает в организм человека главным образом с водой. Но в природных водах его обычно мало. Наиболее высокие концентрации в подземных водах - артезианских и грунтовых. Кариес зубов, связанный с недостаточностью фтора в воде, является одним из самых распространенных заболеваний населения земного шара. Избыток фтора в воде также разрушает зубы, вызывая другое заболевание - флюороз. Оказалось, что фтор стимулирует многие физиологические процессы в организме. Он принимает участие в обмене фосфора, необходимого для нормального роста и развития костей и процессов кроветворения. Какое же количество фтора можно считать полезным для человека? Подавляющее большинство гигиенистов называют цифры от 0,7 до 1,2 мг/л. Там, где население пользуется водой с таким содержа-

нием фтора, заметно снижается заболевание кариесом. В настоящее время применяется фторирование питьевой воды. В СССР оно впервые введено в городе многолетней мерзлоты - Норильске.

Йод в таблицу стандартов питьевой воды не включен, так как теперь доказано, что йод питьевой воды занимает обычно ничтожное место в йодном балансе человека. Суточная потребность человека в йоде во много раз превышает его поступление с питьевой водой, которая даже в "благополучных" районах содержит около 0,01 мг/л йода. Тяжелые общие нарушения в организме, получившие название эндемического зоба, обусловлены недостатком йода в пище. Но никакие концентрации йода в водах являются признаком его низкого содержания в почвах и местных продуктах питания.

Концентрация йода в воде может быть использована для характеристики "йодного уровня" территории. Например, для Украины П.С. Савченко составил "йодную карту". Он установил, что эндемический зоб наиболее распространен в районах, грунтовые воды которых содержат менее 0,001 мг/л йода (Подесье, Карпаты); умеренное распространение зоба наблюдается в районах, где грунтовые воды содержат 0,002-0,003 мг/л, и слабое - при содержании йода более 0,003 - 0,004 мг/л.

В степных районах Украины йодный уровень достаточно высок, особенно в приморских областях - около 0,02 мг/л [6].

При оценке химического состава воды для питьевого водоснабжения имеет значение не только концентрация растворенных в ней отдельных компонентов, но и характер комбинаций анионов с катионами, т.е. солевой состав. Приведем 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 атм, 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 артериаль-

ного давления. Избыточный прием соли с пищей вызывает перегрузку регуляторных механизмов, что способствует стойкому повышению артериального давления [7]. Приведем примеры. Жители Багамских островов пользуются водой с высокой концентрацией хлоридов натрия. 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 году в одном из сельских районов Закарпатья была обнаружена высокая заболеваемость гипертонической болезнью у членов некоторых семей. Определили содержание хлоридов натрия в воде колодезь, из которых брали воду эти семьи. Установили, что содержание *NaCl* здесь в 10 раз превышало содержание его в других колодезях. 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 существует определенная зависимость между поражением сердечно-сосудистой системы и концентрацией ионов кальция в питьевой воде. Причина этого полностью не выяснена, однако ученые считают, что чем мягче вода, тем чаще у людей встречается предрасположение к заболеваниям сердечно-сосудистой системы. Низкие концентрации кальция свойственны водам содового типа.

Помимо показателей по химическому составу, важное значение для оценки питьевой воды имеет ее микробиологическое состояние. Основную опасность для питьевой воды представляет попадание в нее со сточными водами фекальных отходов. Для выяснения возможной связи исследуемой воды с фекально-бытовыми сточными водами пользуются микробиологическими показателями. Для централизованного водоснабжения ГОСТом допускается коли-индекс (количество кишечных палочек в 1000 мл воды) не более 3, а коли-титр (наименьший объем воды в мл, содержащий одну кишечную палочку) не менее 300. При превышении этих норм 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, например, водоснабжение на 75% организовано за счет подземных вод.

2.2. 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 технологичи производства того или иного продукта. Препъявляемые в этом случае требования к воде должны соответствовать специфике данного вида производства: в сахарном - необходимо, чтобы вода имела минимальную минерализацию, так как присутствие солей затрудняет варку сахара; в пивоваренном - требуется отсутствие в воде $CaSO_4$, препятствующего брожению солода; в винокуренном - нежелательно присутствие $CaCl_2$ и $MgCl_2$ (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 промышленности, не допускается присутствие железа, марганца, кремневой кислоты и особенно радиоактивных веществ. Производство искусственного волокна требует минимальной жесткости (до 0,64 мг-эке/л) и малой окисляемости воды (кислорода менее 2 мг/л).

Наиболее высокие требования препъявляются 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 вода 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 концентраций находящихся в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , и карбонатную жесткость, 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 суммой мг-экв Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Один мг-экв жесткости соответствует 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

По величине жесткости воды классифицируются следующие образом:

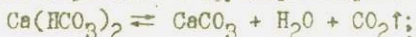
- очень мягкие—до 1,5 мг-экв/л;
- мягкие — 1,5 - 3,0 мг-экв/л;
- средние—3,0- 6,0 мг-экв/л;
- жесткие—6,0 - 10,0 мг-экв/л;
- очень жесткие—более 10 мг-экв/л.

Применение жестких вод весьма неэкономично в ряде производств и процессов. Будучи слабым проводником тепла, накипь сильно снижает теплопроводность котла и вызывает поэтому непроизводительный расход топлива. Слой накипи даже в 1 мм вызывает перерасход топлива до 5%. Под слоем накипи интенсивно протекают и коррозионные процессы. При известных условиях накипеобразователи не осаждаются в виде пластных осадков, а образуют подвижные смеси (шлам). Шлам нарушает правильную

циркуляции 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 в ней солей все время увеличивается, и по достижении предела растворимости при данной температуре соли выпадают в осадок. Обычно выпадают в осадок соли, отличающиеся малой растворимостью (CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , CaSiO_3 , MgSiO_3). Соли, обладавшие высокой растворимостью (NaCl , MgCl_2 , MgSO_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 гидрокарбонаты кальция и магния переходят 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 образуется гипсовая накипь. При содержании в воде кремнекислого натрия и других растворимых солей кремнеиной 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. Особенность этих солей является то, что и без того их малая растворимость при повышении температуры еще более понижается. Поэтому в тепловых аппаратах они оседают на наиболее нагретых частях. Кремнекислая накипь наиболее опасна для паровых котлов, так как 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. Существует разные способы умягчения: термический, химический (солоно-известковый), при помощи катионитов и др.

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. Согласно ГОСТу 4796-49, различают пять видов агрессивности.

Агрессивность в отношении выщелачивания определяется по величине карбонатной жесткости воды. В пластах, сложенных сильнопроницаемыми породами (крупнозернистый песок, сильнотрещиноватые породы и т.д.), вода считается агрессивной при карбонатной жесткости для портландцемента менее 2,14 экв/л (6^0), для шлакового портландцемента - менее 1,07 мг-экв/л (3^0), для пуццоланового и песчано-пуццоланового портландцемента - менее 0,54 мг-экв/л ($1,5^0$).

Агрессивность общекислотная определяется по количеству водородных ионов (по величине pH). Для всех перечисленных цементов в пластах высокой водопроницаемости вода считается агрессивной: а) при $pH < 7$ и карбонатной жесткости $< 8,6$ мг-экв/л, б) при $pH < 6,7$ и карбонатной жесткости $> 8,6$ мг-экв/л. Для слабопроницаемых пластов вода считается агрессивной при $pH < 5$.

Агрессивность углекислотная 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 $Cl^- + SO_4^{2-}$ по таблице, приведенной в ГОСТе - 4796-49). Максимальное содержание агрессивной CO_2 при наиболее опасных условиях - 3 мг/л, при наименее опасных - 8,3 мг/л. Агрессивность воды для слабопроницаемых пластов не нормируется.

Агрессивность сульфатная устанавливается в зависимости от состава бетона по ГОСТу 4796-49.

1. В породах высокой водопроницаемости для бетона на портландцементе вода считается агрессивной при содержании ионов

(в мг/л):	
Cl^-	SO_4^{2-}
0 - 3000	250 - 500
3001 - 5000	501 - 1000
более 5000	более 1000

2. В породах слабой водопроницаемости для бетона на портландцементе вода считается агрессивной при содержании иона SO_4^{2-} более 1000 мг/л, для бетона на пуццолановом, шлаковом и песчано-пуццолановом портланд-цементе - при содержании иона SO_4^{2-} более 4000 мг/л независимо от содержания иона Cl^- .

Агрессивность магниевая определяется по наличию в воде ионов Mg^{2+} . В сильнопроницаемых породах вода считается агрессивной для портланд-цементов при содержании Mg^{2+} более 5000 мг/л; для пуццоланового, песчано-пуццоланового и шлакового портланд-цементов - при содержаниях ионов магния, приведенных ниже (в мг/л):

	при SO_4^{2-}	Mg^{2+}
0 - 1000		> 5000
1000 - 2000		3000 - 5000
2000 - 3000		2000 - 3000
3000 - 4000		1000 - 2000

Для слабопроницаемых пород агрессивность воды не нормируется.

Скорость углекислотной, сульфатной и иных агрессивий 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 вредность действия подземных вод увеличивается.

Серьезное практическое значение имеет полученный экспериментальным путем вывод Ф.Ф.Лаптева о том, что агрессивность вод усиливается при смешении двух даже неагрессивных вод. С явлениями повышения агрессивности вод приходится считаться при нарушениях режима подземных вод, обусловленных строитель-

ством крупных сооружений.

Несколько слов о механизме сульфатной агрессии. Она проявляется:

1) в виде кристаллизации в бетоне новых соединений, образование которых сопровождается увеличением объема, что влечет за собой ослабление бетона или даже разрушение его;

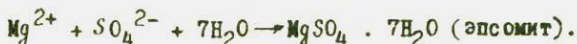
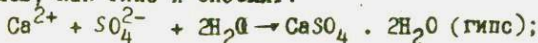
2) в виде процесса выщелачивания из бетона некоторых его составных частей, в той или иной мере растворимых в воде.

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 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 [8].

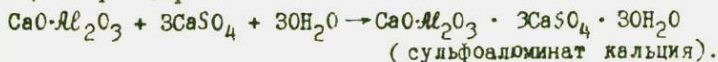
В порах бетона может происходить кристаллизация таких минералов, как гипс и эпсомит:



В первом случае процесс кристаллизации сопровождается увеличением объема приблизительно в два раза, во втором - в четыре.

Характеризуемое явление сильнее выражено при колебаниях уровня грунтовых вод, омывающих бетонные части сооружений (переменное смачивание и высыхание), 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:



Реакция сопровождается сильным увеличением объема. За внешнее сходство с бактериями сульфалюминат кальция иногда называют цементной бациллой. При образовании этого вещества в порах

уже сложившейся структуры цементного камня возникают большие внутренние напряжения, способные нарушить целостность бетона. Если же образование сульфоалюмината или гипса протекает еще до формирования структуры бетона, опасных напряжений может не возникнуть. Разрушение не будет иметь места и в том случае, когда в водах, омывающих бетонное сооружение, содержится много хлоридов, которые повышают растворимость алюминатов и сульфоалюминатов.

В.В.Ласс, Р.В.Попов, И.М.Черненко [9] провели наблюдение за бетонной крепью некоторых шахтных стрелок. Вскоре после завершения строительства она стала интенсивно разрушаться 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.

2.3. Оценка подземных вод для целей орошения

При оценке пригодности воды для орошения, как и для питьевой воды, нельзя установить жестких норм, поскольку в каждом случае, помимо качества используемой воды, придется учитывать особенности почв и гидрогеологические условия орошаемой территории. Благоприятный естественный дренаж, создавший отток вод с орошаемого массива или глубокое залегание грунтовых вод, исключает значительное накопление солей.

При неглубоком же залегании грунтовых вод, плохо фильтрующихся грунтах и отсутствии дренажа засоление протекает весьма интенсивно. В этом случае поливные воды еще больше повысят уровень грунтовых вод, что приведет к усилению испарения, увеличению минерализации вод и засолению почв. Наибольшая опасность возникает при смыкании инфильтрующихся поливных вод с близко залегающими грунтовыми водами высокой минерализации.

Чтобы дать оценку пригодности подземной воды для орошения, необходимо знать: 1) температуру, 2) минерализацию, 3) солевого состав и 4) ирригационный коэффициент.

Температура вод. 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.

М и н е р а л и з а ц и я. Твердо установленных норм содержания солей для поливных вод 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 почвы, климатических условий, качественного состава и количества оросительной воды. 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. Прелельной нормой допустимой минерализации воды А.Н.Костяков называет 5,0 г/л. Степень пригодности для орошения воды, обогащенной растворимыми солями, зависит от типа почвы, состава растворенных солей и характера культурных растений. На легко проницаемых 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 до 1 г/л. Но отсутствие пресных вод вынуждает во многих случаях применять для орошения воды большей минерализации, как, например, воды рек Аракса (0,3 - 1,4 г/л), Шарибаддарьи (до 3 г/л), Атрека (1-9 г/л).

С о л е в о й с о с т а в. Среди солей, растворенных в поливной воде, наиболее вредными считаются соли натрия. Степень вредности этих солей приблизительно характеризуется следующим соотношением весовых величин: $Na_2CO_3 : NaCl : Na_2SO_4 = 1:3:10$. Для хорошо водопроницаемых почв принимаются следующие предельные нормы содержания перечисленных солей, г/л: Na_2CO_3 - 1,0; $NaCl$ - 2,0; Na_2SO_4 - 5,0. При совместном присутствии этих солей в поливной воде нормы снижаются. Для улучшения качества воды с высоким содержанием соли добавляют гипс, который переродит Na_2CO_3 в менее вредный сульфат натрия.

И р р и г а ц и о н н ы й к о э ф ф и ц и е н т. Этот коэффициент предложен Стоблером как критерий оценки качества ирригационной воды. Величина ирригационного коэффициента K_v вычисляется для каждого типа вод по следующим формулам:

$$K_a = \frac{2040}{Cl^-} \quad (\text{тип воды III});$$

$$K_a = \frac{6620}{Na^+ + 2,6 Cl^-} \quad (\text{тип воды II});$$

$$K_a = \frac{662}{Na^+ - 0,32 Cl^- - 0,43 SO_4^{2-}} \quad (\text{тип воды I}),$$

где Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} - концентрации соответствующих ионов в 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 не пригодной 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 не пригодной 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 вод повышенной минерализации для полива сельскохозяйственных культур А.Н.Костяков 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 накопившихся 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 все более сильно минерализованных вод. Поэтому существующие критерии оценки уже не могут считаться удовлетворительными и рассматриваемый вопрос приобретает актуальное значение.

Многочисленными исследованиями 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 среднезасоленных почвах концентрация почвенного раствора гораздо выше, она достигает 20-30 г/л. В сильнозасоленных почвах, включая солончаки, концентрация почвенного раствора в верхних горизонтах достигает до 100-300 г/л.

Не только пресные, но и 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 солончачковых почв способно вызывать разбавление их почвенных растворов. Этим объясняются случаи успешного применения высоко минерализованных вод для орошения в пустынях.

После каждого полива разбавленный почвенный раствор, транспирируясь растениями и испаряясь, снова концентрируется. Если разведение 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 составляет 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 [10], любая оросительная вода, в которой концентрация солей ниже этого предела, может быть успешно использована для улучшения и полива засоленных почв. Единственное важное условие заключается в том, что необходимо поддержи-

вать 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 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.

Требования, предъявляемые к воде с точки зрения опасности засоления, установленные Лабораторией засоленных почв США, приведены в табл.3.

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 3-5 г/л могут использоваться при орошении в виде исключения и только при наличии идеального дренажа и применения поливочного типа.

В классификации оросительных вод, предложенной Торном и Питерсоном, даны границы между различными классами вод: меньше 0,2 г/л - низкая соленость; 0,2-0,5 г/л - умеренная соленость; 1,5 - 2,5 г/л - средняя соленость; 1,5 - 2,5 г/л - высокая соленость; 2,5 - 3,7 г/л - очень высокая соленость; больше 3,7 г/л - чрезмерно высокая соленость. По предложению Дюранда для Алжира граница чрезмерной солености поднята до 15 г/л. Этим же автором разработана для Алжира классификация с учетом содержания солей в воде, механического состава почвы и солеустойчивости культур (табл.4).

Для оценки опасности хлоридного засоления существуют классификации по величине хлоридности.

Содержание бора в оросительной воде классифицируется на основе изучения устойчивости растений к этому элементу. Воды с концентрацией бора менее 0,3 мг/л пригодны для орошения всех культур.

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,

Распределение оросительной воды по группам
(по данным Лаборатории засоленных почв США)

Классификация воды	Приближительная концентрация солей, г/л
С1. Вода низкой солености. Может быть использована для орошения большинства культур на большинстве почв, вероятность засоления невелика	до 0,2
С2. Вода средней солености. Может быть использована в условиях умеренного выщелачивания. Культуры, отличающиеся средней солеустойчивостью, можно выращивать, не применяя специальных мер для борьбы с засолением	0,2 - 0,5
С3. Вода высокой солености. Не может быть использована на недостаточно дренированных почвах. Даже при хорошем дренаже могут потребоваться специальные меры для борьбы с засолением, причем следует выбирать культуры, обладающие высокой солеустойчивостью	0,5 - 1,0
С4. Вода очень высокой солености. Не пригодна для орошения в обычных условиях; использование возможно в отдельных случаях при весьма специфических условиях: почва должна обладать высокой проницаемостью, дренаж быть хорошим и оросительная вода подаваться в избытке, чтобы обеспечить значительное выщелачивание, причем следует выбирать культуры, обладающие очень высокой солеустойчивостью	I - 3

Таблица 4

Допустимый верхний предел солености оросительных вод для различных растений при разном механическом составе почв (по Durand, 1968)

Группа растений по солеустойчивости	Минерализация почвенного раствора	Содержание токсических солей, %	Песок	Супесь	Суглинок	Тяжелый суглинок	Глина
	г/л	на сухую почву	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л
I	2,5	0,15	1,6	1,0	0,6	0,5	0,3
II	2,5-7,0	0,15-0,45	4,0	2,5	1,9	1,4	0,6
III	7,0	0,45					
Финиковая пальма			10-15	3,7-7,0	5,4	3,7	1,9
Садовые			5,4	2,5	2,2	1,6	1,2
Фуражные			8,5	4,5	3,0	-	1,2
Полевые			7,0	3,7	2,6	2,2	1,0

Раствор из почвы выделялся при влажности в состоянии пасты; соотношение воды и почвы приблизительно 1 : 2 для песка, 1 : 1 для средних и 2 : 1 для тяжелых почв.

Минерализация оросительных вод и почвенного раствора рассчитана путем сравнения их электропроводности, определенной при 25°C, с электропроводностью воды с бикарбонатно-хлоридно-сульфатным составом солей.

когда содержание его в оросительной воде выше 50 % от суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

Г Л А В А 3

ЭЛЕМЕНТЫ ПОИСКОВОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ

Гидрогеохимия имеет большое инженерно-прикладное значение. К числу важнейших прикладных задач, стоящих перед гидрогеохимией, да и перед всей геологией в целом, относятся поиски месторождений полезных ископаемых. Существует много разнообразных поисковых методов. Одними из них являются гидрогеохимические поисковые исследования.

В основе гидрогеохимического метода поисков месторождений полезных ископаемых лежит выявление водных ореолов рассеяния месторождений. Размеры ореолов обычно превосходят размеры месторождений и часто выходят на земную поверхность, в то время как полезное ископаемое залегает на большой глубине. Ореолы, таким образом, как бы выводят месторождение на поверхность, делают более доступным обнаружению.

Быстрый рост добычи полезных ископаемых привел к значительному истощению фонда легко открываемых месторождений, т.е. тех месторождений, которые выходят непосредственно на земную поверхность и могут быть открыты обычными визуальными методами в процессе геологической съемки. В настоящее время большую роль приобретают глубоко залегающие, "слепые" месторождения. В связи с этим неуклонно возрастает роль гидрогеохимических исследований, помогающих обнаружить глубоко залегающие месторождения. Опыт работ показал возможность использования этих исследований во всех ландшафтных зонах.

Гидрогеохимические поисковые исследования входят сейчас в качестве сопутствующих исследований в обязательный комплекс работ при проведении геологической съемки, геолого-поисковых и разведочных работ. Иногда гидрогеохимические поиски проводятся и как самостоятельный вид исследований. Применение гидрогеохимических исследований позволяет повышать эффективность использования других поисковых методов. Например, данные

гидрогеохимических поисков часто дают возможность с меньшей затратой труда и более эффективно интерпретировать геофизические аномалии; изучение химического состава вод в поисковых и разведочных скважинах позволяет решать вопросы о необходимости продолжения или прекращения бурения; предварительное проведение гидрогеохимических поисков приводит к сокращению площадей детальных металлометрических и геофизических исследований.

Первые упоминания об использовании данных о химическом составе природных вод в поисковых целях имеются в литературе середины 16 века. Так, А.Лезинсон [II] приводит отрывок из труда Агриколы, опубликованного в 1546 году, где дано по существу изложение основ гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых. Современные методы поисковой геохимии, в том числе и поисковой гидрогеохимии, впервые стали использоваться в Советском Союзе. Начиная со второй половины 30-х годов, постепенно накапливался опыт применения гидрогеохимических исследований при поисково-разведочных работах на месторождениях различных полезных ископаемых. Результаты исследований послужили основой для теоретических разработок.

Гидрогеохимический метод поисков полезных ископаемых находится сейчас в стадии научной разработки. К настоящему времени доказана целесообразность и теоретически обосновано применение гидрогеохимических исследований при поисках месторождений нефти и газа, солей и сульфидных руд. Известны случаи успешного использования гидрогеохимических исследований и для поисков некоторых несulfидных руд (бериллия, циркония, титана, бора, редких элементов и др.). Что касается других полезных ископаемых, то для них пока еще не выявлены достаточно четко гидрогеохимические признаки, которые позволили бы устанавливать их родные ореолы рассеяния.

Гидрогеохимические поисковые исследования могут применяться также при решении задач общего геологического характера, например: для выявления скрытых интрузий, гидротермально измененных пород, тектонических нарушений, различных литолого-стратиграфических комплексов и т.п.

Как и любой другой поисковый метод, гидрогеохимические

поисковые исследования имеют свои преимущества и недостатки. К числу основных достоинств относятся: 1) возможность оценки продуктивности глубоко залегающих горизонтов земной коры, 2) возможность выяснения перспективности обширной территории по относительно небольшому количеству проб воды, так как каждая проба характеризует весьма значительный по площади участок. Основными недостатками являются: 1) ограниченные возможности применения в районах с малым количеством водопоявлений, 2) трудность интерпретации гидрогеохимических аномалий и составления количественных прогнозов, 3) изменение во времени содержания компонентов в водах, что требует проведения специальных режимных наблюдений. Учет указанных недостатков необходим для рационального сочетания гидрогеохимических поисковых исследований с другими поисковыми методами.

3.1. Водные ореолы рассеяния и гидрогеохимические аномалии

Под водным ореолом рассеяния месторождения понимают участок распространения подземных или поверхностных вод, имеющих измененный под воздействием месторождения химический состав. Водный ореол выделяется на фоне вод, которые залегают вне зоны влияния месторождения и формируют свой химический состав под воздействием только региональных факторов (физико-географических, геологических, гидрогеологических и т.п.).

Например, в каком-то районе региональное распространение имеют подземные воды гидрокарбонатного кальциевого состава. На одном из участков этого района, где развита сульфидная рудная минерализация, воды обогащаются сульфатными ионами и ионами тяжелых металлов, изменяется их химический тип, увеличивается минерализация и понижается pH. Участок, где распространены воды такого измененного состава, и является водным ореолом рассеяния сульфидной минерализации. Воды регионального развития в этом случае принято называть фоновыми.

Водный ореол рассеяния имеет обычно неправильную форму, вытянутую по направлению движения водного потока, омывающего месторождение. Поэтому некоторые исследователи (П.А. Удолов и др.) предпочитают говорить не об ореолах, а о потоках рассеяния (рис.7).

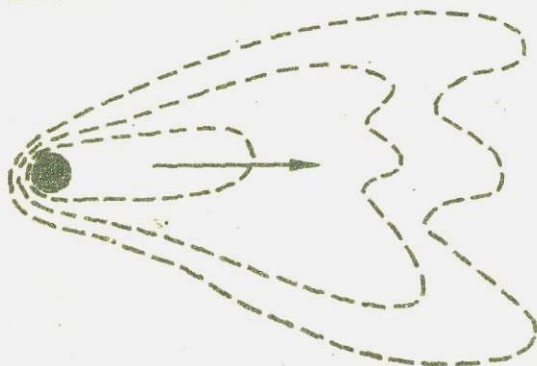


Рис. 7

Схематическое изображение ореола рассеяния рудных элементов в грунтовом потоке

- Изолинии концентрации рудных элементов
- Направление грунтового потока
- Рудное тело

Для водных ореолов рассеяния характерна своеобразная зональность, которая выражается в изменении как компонентного состава, так и количественного содержания отдельных компонентов в родах по мере удаления от залежей полезных ископаемых.

Водные ореолы (потоки) рассеяния могут перемещаться

из водоносного горизонта, который непосредственно соприкасается с месторождением, в вышележащие водоносные горизонты и поверхностные водотоки и родоемы, непосредственно не соприкасающиеся с месторождением. Такое перемещение водных ореолов происходит благодаря наличию восходящих напорных вод и диффузионных процессов.

Различают открытые и закрытые водные ореолы рассеяния.

Открытыми называются ореолы, проявляющиеся на поверхности в виде разнообразных открытых очагов разгрузки подземных вод аномального химического состава (родников, заболоченностей, участков разгрузки подземных вод в поверхностных водотоках и т.п.). Образование открытых водных ореолов происходит чаще всего при залегании месторождения выше местного базиса эрозии или при пересечении его глубокими тектоническими нарушениями, по которым трещинные воды с измененным составом выносятся на поверхность.

Закрытые водные ореолы рассеяния окаймляют месторождения, залегающие ниже местных базисов эрозии, в слабо расчлененных предгорных и равнинных областях. Эти ореолы не вскрываются современными эрозионными формами. Их выявление осуществляется путем изучения выходов вод в различных горных выработках и отбора проб воды из скважин, шурфов, колодцев и пр.

Расстояния, на которые распространяются водные ореолы (потоки) рассеяния, изменяются в больших пределах - от первой сотни метров до 5 км и более. Они зависят от многих факторов: характера и типа месторождения, условий его залегания, состава вмещающих пород, гидрогеологических условий, характера гидрогеохимической обстановки и др.

Для выявления водных ореолов рассеяния месторождения предварительно должны быть установлены гидрогеохимические поисковые признаки. Это те компоненты и показатели состава и свойств воды, содержания и значения которых претерпевают заметные изменения под влиянием месторождения. Например, для сульфидных рудных месторождений таковыми чаще всего являются SO_4^{2-} , ионы определенных тяжелых металлов, pH и некоторые другие показатели. Изменения устанавливаются путем сравнения содержаний и значений показателей с таковыми в фоновых водах.

Участок, на котором обнаружены аномальные значения (повышенные или пониженные) гидрогеохимических поисковых признаков, называется гидрогеохимической аномалией.

Установленная в результате гидрогеохимических исследований аномалия может соответствовать всему водному ореолу рассеяния или какой-либо его части, а может быть вообще не связана с месторождением. Как отмечал А.А.Бродский, причинами гидрогеохимических аномалий, помимо водных ореолов рассеяния месторождения, могут быть повышенная, но не промышленная, рассеянная концентрация в породах отдельных элементов, интенсивные процессы химического выветривания и континентального засоления, перелив вод из другого водоносного горизонта, а также деятельность человека (сброс вод из горных выработок, с обогатительных фабрик и предприятий химической промышленности; дымы металлургических и химических предприятий; загрязнение почв и пород при внесении микроудобрений, при транспортировке

и складировании полезных ископаемых и т.п.). В связи с этим выяснение природы выделенной в процессе гидрогеохимических поисковых исследований аномалий представляется довольно сложной задачей. Не менее сложным является установление пространственного соотношения гидрогеохимической аномалии с залежами полезных ископаемых [12].

Гидрогеохимические аномалии могут быть выделены по одному или нескольким гидрогеохимическим поисковым признакам и могут иметь различную контрастность. Под контрастностью понимают отношение аномальных значений признаков к их фоновым значениям. Поисковые признаки и выделяемые на их основании гидрогеохимические аномалии различны для различных типов месторождений и зависят, кроме того, от всех особенностей природной обстановки и геолого-гидрогеологических условий.

Большинство гидрогеохимических аномалий является постоянными, но некоторые аномалии, особенно в зоне интенсивного водообмена, могут быть временными. Временными называются аномалии, контрастность которых изменяется в зависимости от режима подземных и поверхностных вод. Наглядным примером временных аномалий являются гидрогеохимические аномалии некоторых высокогорных районов, зависящие от условий питания и стока ледниковых вод. Аномалии, выделенные в холодное время года, могут исчезнуть или резко уменьшить свою контрастность в период интенсивного таяния ледников.

Гидрохимические аномалии могут возникать как в подземных, так и в поверхностных водах (небольшие поверхностные потоки, озера, болота). Наиболее ярко они проявляются в грунтовых водах и небольших поверхностных потоках (ручьях), формирующихся за счет стока подземных вод. Аномальность химического состава вод некоторых озер может вызываться либо подпитыванием напорными водами, омывающими залежи полезных ископаемых, либо приносом элементов с обширной территории, для которой характерны или повышенные содержания отдельных элементов или наличие рудных месторождений.

Для правильной интерпретации гидрохимических аномалий большое значение имеет знание геохимической обстановки, в которой происходит миграция компонентов минерализации. Различные

элементы по-разному мигрируют в разных геохимических обстановках. Основными и наиболее широко используемыми показателями геохимической обстановки являются, как известно, свободный кислород, сероводород, pH, Eh, Fe²⁺, Fe³⁺.

Г Л А В А 4

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Гидрогеохимические исследования являются важным звеном в общем комплексе методов поисков нефти и газа. Они находят широкое применение на всех стадиях геолого-разведочных работ. Изучая подземные воды, можно оценить перспективы нефтегазоносности крупных территорий и отдельных локальных структур, а также получить данные об особенностях размещения еще не открытых залежей и характере нефтегазонакопления в них. Помимо качественной оценки нефтегазоносности, в последние годы А.А.Карцевым с группой сотрудников предпринята попытка использовать гидрогеохимические критерии для количественной оценки нефтегазоносности, т.е. оценки прогнозных запасов нефти и газа [13].

Теоретические основы гидрогеохимического метода поисков нефти и газа заложены в трудах В.И.Вернадского, В.П.Савченко и В.А.Сулина. В дальнейшем большую роль в развитии этого метода сыграли работы М.К.Альтовского, Е.А.Барс, Е.Е.Беляковой, М.С.Гуревича, Е.С.Газриленко, В.А.Кротовой, А.А.Карцева, В.Н.Корценштейна, А.С.Зингера, Л.М.Зорькина, Э.Е.Лондон, Е.В.Стадника, Г.М.Сухарева и многих других.

Возможность и целесообразность применения гидрогеохимических исследований при поисково-разведочных работах на нефть и газ определяются сущностью природных процессов формирования и разрушения залежей углеводородов, протекающих в подземной гидросфере.

Подземные воды играют исключительную роль как в первичном перемещении углеводородов, так и в дальнейшей миграции нефти и газа, в формировании и разрушении их залежей. Для накопления углеводородных залежей необходима длительная миграция подземных вод, несущих исходный для залежей материал. Однако значи-

тельная подвижность подземных вод неблагоприятна для сохранения уже сформировавшихся залежей и часто приводит к их разрушению. Рассеивание продуктов разрушения происходит через родонасыщенные толщи. Ввиду такой тесной связи с залежами углеводородов подземные воды хранят в своих свойствах и составе информацию об имеющихся залежах.

Наиболее заметно влияние залежей нефти и газа проявляется в тех водах, которые залегают в одном пласте с залежами. Изучение специфических особенностей этих вод позволило установить гидрогеохимические показатели нефтегазоносности.

4.1. Общие сведения о месторождениях нефти и газа

Нефть и горючие газы генетически тесно связаны между собой, сопутствуют друг другу и потому изучаются совместно. Они могут находиться в самых различных геологических условиях, но приурочены главным образом к коллекторам осадочного чехла. Нефть и газ в недрах Земли залегают в пористых и трещиноватых породах, играющих роль "ловушек". Естественное скопление нефти и газа в пласте, ограниченное непроницаемыми породами и пластовыми водами, называется залежью. Совокупность залежей в пределах участка, обладающего единым геологическим строением, образует месторождение нефти и газа. В настоящее время известно более 10 тысяч месторождений. Ряд месторождений, приуроченных к более крупным структурным образованиям, обычно объединяются в нефтегазоносные районы. В понимании и определении более крупных подразделений - нефтегазоносных бассейнов, провинций, областей и т.п. - нет единства, и по существу они являются терминами свободного пользования.

Различают залежи нефтяные, газонефтяные, газовые и газоконденсатные.

Если в залежи содержание газобразных углеводородов (метана, этана, пропана, бутана) невелико, они не выделяются в виде свободной фазы, а находятся в нефти в растворенном виде, составляя с ней единую смесь. Такая залежь называется нефтяной. При большом содержании газобразных углеводородов в залежи одновременно присутствуют нефть и газ в свободном состоянии. Последний образует над нефтью газовую шапку. Такая залежь именуется газонефтяной. Миграция углеводородных газов из

нефтегазовых залежей может привести к образованию отдельных газовых залежей. В условиях высоких температур и больших давлений могут возникнуть газовые залежи, в которых в газообразном виде будут находиться жидкие нефтяные углеводороды - пентан и более высокие гомологи. При снижении давления в процессе разработки происходит конденсация этих углеводородов. Такие залежи называются газоконденсатными. Так как нефть и газ состоят в основном из углеводородов, нередко применяется термин "залежи углеводородов".

Нефть - весьма сложное минеральное вещество, состоящее из смеси метановых, нафтенных и ароматических углеводородов, а также неуглеводородных соединений, содержащих кислород, азот и серу. В большинстве случаев содержание в нефти углерода составляет 84-87 %, водорода - 12-14 %; на долю кислорода, азота и серы приходится обычно 1-2, реже 3-5 %; в тысячных и сотых долях процента присутствуют фосфор, кремний, ванадий, никель, железо, кобальт, магний, титан, хром и другие элементы, входя в состав различных органических соединений.

В зависимости от преобладания того или иного класса углеводородов различают три типа нефтей: метановые, нафтенные и ароматические. Преимущественным развитием пользуются нефти смешанных типов, а чистые типы встречаются редко.

Метановые углеводороды $C_n H_{2n+2}$ обычно представлены в нефти во всех трех агрегатных состояниях: в виде газообразных ($C_1 - C_4$), жидких ($C_5 - C_{15}$) и твердых (C_{16} и выше). Углеводороды этого класса иначе именуется предельными, насыщенными, алифатическими, парафиновыми, углеводородами жирного ряда, алканами. Они практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и др.). В нефтях присутствуют углеводороды нормального строения и их изомеры.

Нафтенные (полиметиленовые) углеводороды, или цикланы, занимают промежуточное положение по составу и свойствам между метановыми и ароматическими углеводородами. Они образуют несколько гомологических рядов: мононафтены $C_n H_{2n}$ и полинафтены $C_n H_{2n-2}$ и $C_n H_{2n-4}$. Нафтены входят в состав всех нефтей, составляя от 25 до 75 % общего количества углеводородов.

Ароматические углеводороды, или арены - это типичные ненасыщенные углеводороды. Из них в нефти наиболее распространены бензол и его гомологи $C_n H_{2n-6}$.

Большая часть кислородсодержащих соединений приходится на долю смол, асфальтенов и нафтеновых кислот. Меньшую роль в нефти играют жирные кислоты и фенолы.

Азот входит в состав нефти в различных соединениях. Часто отмечается прямая зависимость между содержанием азота и смолистостью нефти.

Содержание серы в нефтях колеблется в значительных пределах: наряду с практически бессернистыми (до 0,2%) нефтями, существует много сернистых и высоксернистых (1-5%) типов. Сера присутствует в основном в виде сернистых органических соединений, а может также быть в свободном состоянии или в виде сероводорода.

Нефти имеют различную плотность - чаще всего от 0,77 до 0,98 г/см³. Различают легкие (до 0,90 г/см³) и тяжелые (0,90 г/см³ и выше) разновидности. Легкие нефти сильно газонасыщены, в них преобладают низкомолекулярные углеводороды, а содержание смол незначительно. К числу наиболее легких относятся газорастворенные нефти, т.е. конденсат газоконденсатных залежей. К числу тяжелых относятся сильно сернистые и окисленные нефти, богатые смолами и слабо газонасыщенные, содержащие в значительных количествах высокомолекулярные углеводороды.

Основным компонентом горючих газов является метан с той или иной примесью более тяжелых углеводородных газов. Как правило, в газовых залежах, особенно находящихся на небольшой глубине, содержание в метане тяжелых углеводородов бывает невелико, составляя в ряде случаев лишь десятые доли процента. Такие газы называют "сухими", или "бедными". Газы газонефтяных и газоконденсатных залежей отличаются меньшим содержанием метана и повышенной (до 10-15%) концентрацией его гомологов. Такие газы называют "жирными", или "богатыми". В газах, растворенных в нефти, содержание тяжелых гомологов иногда близко к содержанию метана, что обусловлено высокой растворимостью в нефти углеводородов $C_2 - C_4$. Например, растворимость метана при нормальных условиях в 5 раз меньше, чем этана, и в 21 раз

ниже, чем пропана [14] .

Помимо метана и других углеводородов, в газах нефтяных и газовых залежей встречаются углекислый газ, азот, сероводород, гелий, аргон. В некоторых случаях содержание углекислого газа и азота приближается к концентрации углеводородных газов, а иногда становится и более значительным.

Для оценки различных углеводородов как возможных нефтегазопоисковых гидрогеохимических показателей большое значение имеют данные о растворимости нефти и газа в воде. Растворимость нефти при нормальном давлении достигает 0,014 %, т.е. в 10 раз выше растворимости кальцита [15,16] . Весовая растворимость некоторых углеводородов при 15-20°C, по В.А.Соколову [17] , составляет, мг в 100 г воды:

Газообразные		Жидкие	
Метан	CH_4 - 2,1	Пентан	C_5H_{12} - 36
Этан	C_2H_6 - 6,1	Гексан	C_6H_{14} - 14
Пропан	C_3H_8 - 7,4	Октан	C_8H_{18} - 1,4
Бутан	C_4H_{10} - 9,3	Бензол	C_6H_6 - 180
		Толуол	C_7H_8 - 47 .

Из приведенных выше данных видно, что растворимость в воде газообразных углеводородов увеличивается с повышением их молекулярного веса, а жидких, наоборот, уменьшается. Наиболее высокой растворимостью обладают ароматические углеводороды (бензол, толуол). Следует также отметить, что эти углеводороды окисляются гораздо труднее, чем метановые углеводороды, и поэтому дольше могут сохраняться в подземных водах.

По данным В.М.Швеца [18] , растворимость жидких углеводородов резко (в десятки раз) возрастает при повышении температуры и в присутствии некоторых растворенных в воде органических соединений. Минеральные соли, как правило, снижают растворимость углеводородов в воде. Однако повышение минерализации воды при наличии органических добавок увеличивает растворимость, но до того момента, когда избыток минеральных солей вызовет коагуляцию органических добавок и переход углеводородов в капельно-жидкое состояние. Отсюда можно сделать вывод, что наиболее богатые нефтяными компонентами воды должны иметь

повышенные температуру, минерализацию и концентрацию растворенного органического вещества.

4.2. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности

Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности подразделяются, как это предложил еще В.А.Сулин (1948), на прямые и косвенные. К прямым показателям относят выделение из воды горючих газов или пленок нефти, преобладание в растворенных газах углеводородов и присутствие в водах определенных емков органического вещества. Косвенные показатели генетически не связаны с нефтегазоносностью и характеризуют условия, благоприятные для формирования и сохранения углеводородных залежей. Наиболее благоприятны для этого гидрогеологически закрытые структуры. Поэтому к числу косвенных признаков нефтегазоносности относят все особенности химического состава подземных вод, свойственные гидрогеологически закрытым структурам: высокую минерализацию воды, хлоридный состав, бессульфатность, древний "возраст" воды, повышенные содержания некоторых микрокомпонентов и др.

Позже по предложению М.В.Альтовского (1960), стали различать региональные и локальные показатели нефтегазоносности. Первая группа показателей используется для оценки перспектив крупных территорий и районов, вторая - при оценке отдельных площадей и локальных структур.

Следует заметить, что деление показателей на региональные и локальные довольно условно. Один и тот же показатель в одних условиях может использоваться как региональный, характеризующий только потенциальную возможность нефтегазоносности исследуемой территории, а в других условиях может указывать на наличие или отсутствие залежей в конкретной локальной структуре. Правильная интерпретация гидрогеохимических данных возможна лишь при учете общей геологической обстановки и гидрогеологических и палеогидрогеологических условий.

В качестве гидрогеохимических показателей нефтегазоносности наиболее часто используются данные об общем ионно-солевом и микрокомпонентном составе подземных вод, составе и концентрации растворенного органического вещества, изотопном составе подземных вод, а также содержания и компонентном составе

растворенных газе.

Рассмотрим поисковое значение основных гидрогеохимических показателей.

4.2.1. Общий ионно-солевой и микрокомпонентный состав подземных вод

Х и м и ч е с к и е т и п ы и м и н е р а л и з а ц и я
в о д. Гидрогеологическим изучением различных нефтегазоне-
сных территорий установлено, что с месторождениями нефти и га-
за связаны обычно хлоридные воды высокой и рассольной мине-
рализации. Так, минерализация пластовых хлоридных вод в За-
падно-Сибирском нефтеносном бассейне чаще всего - 20-30 г/л, в
Восточно-Иреджыкваском - 60-180 г/л, в Днепровско-Лонец-
ком - до 300-320 г/л, в Тимано-Печорском - 150-230 г/л, в
Ангаро-Ленском - 400-600 г/л и выше.

Преимущественное развитие имеет, по В.А.Суяину, воды двух
типов: хлоридно-кальциевого (тип IIIб) и гидрокарбонатно-
натриевого (тип I). Наиболее широко среди нефтяных вод рас-
пространены воды типа IIIб. Они имеют наиболее высокую мине-
рализацию, чаще всего выше 50 г/л, и являются почти чистыми
хлоридными водами группы натрия, реже - натрия и кальция и
еще реже кальция. Воды перестого типа имеют обычно минерализа-
цию 20-50 г/л. По преобладающим ионам они гидрокарбонатно-
-хлоридные натриевые.

Высокоминерализованные хлоридные воды обоих типов харак-
терны для гидродинамической зоны весьма затрудненного водо-
обмена, а такие условия благоприятны для сохранения углево-
дородных залежей. Следовательно, широкое развитие в пределах
исследуемого района (или определенного комплекса пород) вод,
аналогичных рассмотренным, может служить косвенным показате-
лем возможной нефтегазосности.

Указанные типы вод могут формироваться и в иных природных
условиях, вне всякой связи с месторождениями нефти и газа. В
отличие от них воды, связанные с нефтегазосностью, облада-
ют специфическими особенностями, основные из которых рассма-
триваются ниже.

В е с о у д ь ф а т н о с т ь в о д. Характерной чертой
ионно-солевого состава пластовых вод нефтяных и газовых

месторождений является практическое отсутствие сульфатных ионов. Однако бессульфатность вод не всегда связана с нефтегазоносностью недр. Это специфическая особенность всех гидрогеологически закрытых структур, где господствует восстановительная обстановка. В связи с этим отсутствие в подземных водах сульфатных ионов может расцениваться чаще всего как показатель геохимических условий, благоприятных для сохранения залежей углеводородов, т.е. как косвенный показатель возможной нефтегазоносности исследуемой территории.

Отсутствие в подземных водах сульфатных ионов обусловлено процессами десульфатизации, которая наиболее энергично протекает при наличии большого количества органического вещества, особенно при взаимодействии вод с залежами нефти и газа. Восстановление сульфатов сопровождается окислением нефти или газа, поэтому пластовые воды с заметной концентрацией сульфатных ионов обычно ассоциируются с залежами тяжелых сернистых нефтей, находящимися в стадии разрушения. На содержании в пластовых водах сульфат-иона сказывается также сульфатность вмещающих пород. В этом случае, несмотря на протекание процессов десульфатизации, в водах, даже вблизи их контакта с нефтяной залежью, всегда отмечается некоторое количество сульфатных ионов. Такая картина наблюдается на нефтяных месторождениях, залегающих в загипсованных известняках.

При взаимодействии пластовых вод, содержащих сульфаты, с залежами нефти и газа происходит либо полная десульфатизация, либо воды становятся недонасыщенными сульфатами. Степень недонасыщенности можно определить путем соответствующих расчетов, сопоставляя фактическое содержание сульфатных ионов в воде с насыщающей концентрацией их (предельным содержанием при данных температуре, минерализации, химическом составе). Для определения насыщающей концентрации сульфатного иона Б.В.Озолиным (1965) предложена полуэмпирическая формула

$$C_{SO_4} = \frac{110}{d^2 C_{Ca}}$$

где C_{SO_4} - насыщающая концентрация сульфатного иона, мг-экв/100г;

C_{Ca} - концентрация иона кальция, мг-экв/100 г;

d - плотность воды, г/см³ (она суммарно учитывает влияние минерализации, ионно-солевого состава и температуры воды).

Разность между насыщающей концентрацией и фактическим содержанием сульфатного иона и есть недонасыщенность, или дефицит насыщения вод сульфатами. Зоны весьма высокого дефицита насыщения подземных вод сульфатными ионами приурочены, как правило, именно к участкам распространения нефтяных и газовых месторождений. Поэтому в пределах нефтегазовосных площадей или горизонтов недонасыщенность пластовых вод сульфат-ионами на общем фоне более высокого их содержания может использоваться как косвенный показатель нефтегазовосности локальных структур.

Другой характерной чертой пластовых вод месторождений нефти и газа являются повышенные концентрации в них йода, брома, аммония, фосфора. Поискное значение последнего из перечисленных компонентов будет рассмотрено при характеристике органического вещества, так как пока имеются данные только для фосфора органического.

И о д. Дарно известно, что повышенные концентрации йода в подземных водах приурочены, как правило, к нефтегазовосным бассейнам, в связи с чем этот элемент стал рассматриваться как надежный показатель нефтегазовосности. Содержание йода в различных нефтегазовосных бассейнах колеблется в широких пределах, чаще всего от 1 до 470 мг/л. В единичных случаях установлены и более высокие концентрации - до 1400 мг/л. По данным А.В.Кудельского, средневзвешенное (по частости) содержание йода в подземных водах нефтегазовосных бассейнов составляет 18,2 мг/л. Наиболее высокие концентрации отмечаются в водах с минерализацией 10-40 и 280-380 г/л. При минерализации рассола выше 360-380 г/л, при которой относительное содержание натрия резко уменьшается параллельно накоплению кальция и магния, начинает проявляться тенденция к обеднению их йодом [19].

Первоначально полагали, что подземные воды обогащаются йодом в результате взаимодействия с залежами нефти. Однако дальнейшее накопление фактического материала и экспериментальные исследования не подтвердили эту точку зрения: стали известны случаи, когда в подземных водах некоторых нефтяных месторождений йод содержится в очень малых концентрациях или отсутствует совсем; во многих нефтеносных бассейнах повышенные содержания его фиксируются как в водах, контактирующих с неф-

тяжными залежами, так и в водах непродуктивных горизонтов и структур; не замечено увеличения концентраций йода в водах "старых", разрушающихся нефтяных месторождений (тяжелая окисленная нефть, включения озокерита и пр.) по сравнению с водами "молодых" залежей, а иногда наблюдается и обратная картина. Экспериментальные исследования также показали, что источником обогащения подземных вод йодом является не нефть, а органическое вещество, рассеянное в породах [19, 20].

Из сказанного видно, что йод не может служить прямым показателем наличия залежей нефти, хотя и является характерным представителем нефтяных вод. Статистическая обработка многочисленных данных о содержании йода в подземных водах нефтегазоносных структур, проведенная А. В. Кудельским, подтверждает этот вывод. Вместе с тем она указывает на перспективность использования этого показателя для прогнозирования газносности локальных структур.

В геохимической истории йода в осадочной толще земной коры много общего с историей нефти. Они имеют единый первоисточник - рассеянное в горных породах органическое вещество - и являются продуктами его преобразования в условиях высоких температур и давлений. В связи с этим повышенные концентрации йода в подземных водах рассматриваются как региональный показатель возможной нефтегазоносности территории.

Б р о м. Так же, как и йод, бром является характерным компонентом подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Его содержание изменяется от единиц до 6000 мг/л и более. Между концентрацией йода и брома часто наблюдается, по данным Э. Е. Лондон (1965), обратная зависимость. Преобладающая часть брома в подземных водах имеет неорганическое происхождение и тесно связана с галогенными образованиями. В нефтегазоносных бассейнах увеличение его концентрации чаще всего отмечается при увеличении гидрогеологической закрытости недр. Отсюда видно, что повышенное содержание брома в подземных водах может служить региональным показателем условий, благоприятных для сохранения залежей углеводородов.

А м о н и й является постоянным компонентом подземных вод нефтяных и газовых месторождений, где его содержание колеблет-

ся в широких пределах - от следов до 500-550 мг/л, а иногда даже достигает, по данным Г.В.Богомолова и др., 4-8,5 г/л (1970). Максимальное накопление аммония наблюдается в водах типа IIIб.

Концентрация аммония в пластовых водах продуктивных горизонтов заметно выше, чем в водах непродуктивных горизонтов и "пустых" структур. Всегда на общем фоне намечается возрастание содержания аммония по мере приближения к контуру нефтегазоносности. Контурные воды по сравнению с законтурными обогащены в 5-10 раз [21]. Влияние залежей ощущается на 2000 м и более в направлении движения пластовых вод (в тыловой части залежи), а в противоположном направлении (долобой части залежи) - на 500-1000 м. В пластовых водах более крупных залежей с большими запасами углеводородов концентрация аммония выше, чем в водах, связанных с небольшими залежами. Кроме того, содержание аммония находится в прямой зависимости от степени газонасыщенности вод. Более высокие его концентрации приурочены к пластовым водам газорых скоплений и залежей легких нефтей. Все сказанное позволяет отнести аммоний к числу прямых важных показателей, которые могут быть использованы как для оценки нефтегазоносности локальных структур, так и для выяснения перспектив крупных территорий.

4.2.2. Органическое вещество

Органическое вещество в подземных водах изучается уже около 150 лет и ему большинством исследователей отводится немалая роль в решении многих теоретических и практических проблем геологии, в том числе и в нефтегазопромысловом деле. Сведения об использовании органического вещества как показателя нефтегазоносности приведены в работах М.Е.Альтовского, Е.А. Барс, Э.С.Герасимо, А.С.Зингера, А.А.Карцера, В.М.Иреца и др. Показано, что подземные воды, связанные с залежами нефти и газа, характеризуются повышенным содержанием органического вещества и компонентов, накопление которых происходит при разложении органического вещества (Вода, фосфора, азотистых соединений и др.). Наиболее богаты органическим веществом воды, контактирующие с нефтяными, газонефтяными и газоконденсатными залежами. Содержание в них органических веществ

достигает десятков и сотен мг/л, а иногда даже 2-10 г/л [22], в то время как в водах, не связанных с углеводородными залежами, концентрация растворенной органики обычно не превышает 10 мг/л. Воды чисто газовых месторождений содержат органических веществ значительно меньше, чем воды нефтяных месторождений. По данным В.М.Шреца, их концентрация не превышает 60-70 мг/л.

Количество растворенных органических веществ зависит от химического состава и минерализации подземных вод и типа нефти. Наиболее обогащены органическими соединениями относительно невысоко минерализованные щелочные воды нефтяных месторождений. Рассолы же, особенно хлоридно-кальциевого типа (IIIб), слабее извлекают из нефти растворимые компоненты, в силу чего содержание в них органического вещества в общем невелико. Воды, контактирующие с нефтеносными нефтями, содержат больше растворенных органических соединений, чем воды, связанные с нефтями метанового типа. Наиболее высокие концентрации фиксируются в водах, контактирующих с легкими нефтями, характерными для газо-конденсатных месторождений.

Состав органического вещества вод, связанных с залежами углеводородов, в отличие от вод непродуктивных зон характеризуется преобладанием трудно окисляющихся компонентов (углеводородов, фенолов, битумов, нефтеносных кислот), а также органического фосфора.

Углеводороды являются наиболее труднорастворимой частью водорастворимых соединений нефти, поэтому извлекаются водой из нефти в незначительных количествах. Вместе с тем они, как показали исследования В.Ф.Козлова [23], обладают из всех компонентов органического вещества наибольшей информативностью. При содержании углеводородов более 0,91 мг/л можно с 95 %-ной вероятностью говорить о наличии на исследуемой площади залежей нефти или газа (рис.8).

Наиболее высокую растворимость имеют, как уже отмечалось, ароматические углеводороды - бензол и его гомологи. С повышением температуры степень растворимости их возрастает. Хорошая растворимость, устойчивость к окислителям и генетическое родство с нефтью вывели бензол и его гомологи в число надежных прямых показателей нефтегазоносности.

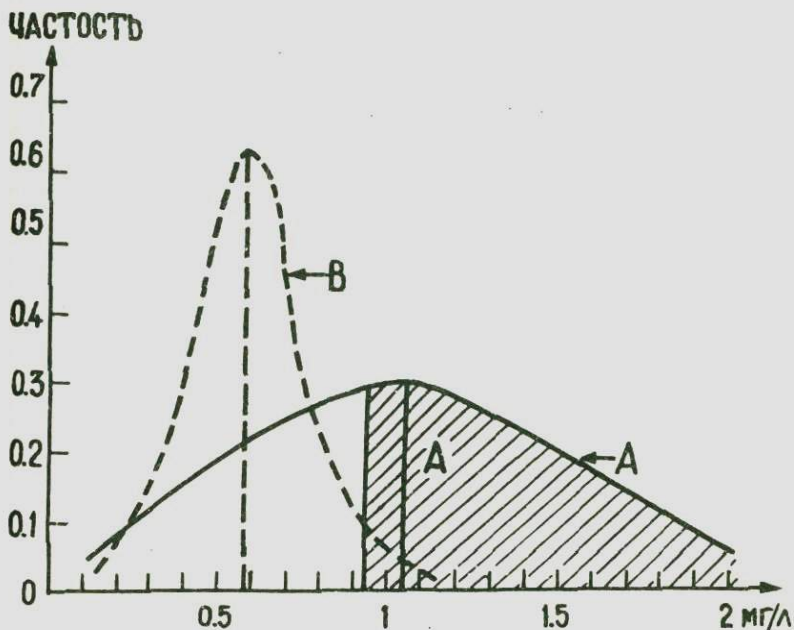


Рис. 8

Нормальное распределение нефтегазоносных и „пустых” площадей по водорастворенным углеводородам

Параметры распределения

$$\bar{x}_A = 1.04$$

$$\bar{x}_B = 0.57$$

$$b_A = 0.47$$

$$b_B = 0.17$$



— область 95-процентной вероятности прогнозирования нефтегазоносных структур

Бензол, как правило, не обнаруживается в подземных водах „пустых” структур и зоны активного водообмена. В скважинах, далеко (более 1,5 км) удаленных от контура нефтегазоносности, он либо отсутствует, либо его концентрация не превышает тысячных долей мг/л. По вертикали влияние залежей на окружающие воды распространяется на 50-80 м, изредка до 200-400 м [21]. Концентрация бензола в водах, контактирующих с чисто газорыми

заделками, не превышает сотых долей мг/л. В водах нефтяных и нефтегазовых залежей его содержание достигает десятых долей мг/л и более. Наиболее высокие концентрации бензола отмечаются в водах, контактирующих с легкими нефтями. Наблюдается также прямая зависимость содержания бензола от газового фактора и температуры пластовых вод. Бензол, таким образом, говорит не только о наличии в недрах углеводородов, но и может указать на вероятный характер залежи.

Так как способность бензола к миграции незначительна, то отсутствие его в водах какого-либо одного пласта не может расцениваться, по мнению А.С.Зингера, как показатель бесперспективности структуры в целом.

В составе нефтей различных нефтегазоносных провинций установлено преобладание толуола $C_6H_5CH_3$ над бензолом. Значение толуола как гидрохимического показателя близко к значению бензола, но толуол обладает меньшей миграционной способностью, поэтому его появление в подземных водах может однозначно указывать на близость нефтяных залежей.

Ф е н о л ы. В качестве прямого признака нефтеносности используются также фенолы C_6H_5OH , точнее, фракции слабокислых компонентов, которые попадают в воды непосредственно из нефтяных залежей. Устанавливается тесная связь между концентрацией фенолов в подземных водах и составом нефтей: с увеличением содержания в нефтях фракций ароматических углеводородов, выкипающих при температурах 200-400⁰С, происходит резкое увеличение количества фенолов.

Концентрация фенолов в пластовых водах колеблется в широких пределах - от I до 105 мг/л [24]. Фенолы находятся в водах как в свободной форме, так и в виде соединений с металлами (особенно с натрием) - фенолятов. Концентрация фенолов четко снижается по мере удаления от контура продуктивности. Влияние залежей по пласту сказывается, по А.С.Зингеру, на расстоянии 1,5-2 км, а иногда и более. По вертикали ореол влияния залежей прослежен на ряде нефтеносных структур, где он достигает 80 м.

В о д н о р а с т в о р е н н ы й б и т у м. Битумная часть органического вещества (та часть, которая извлекается нейтральными органическими растворителями: бензином, скипидаром, бен-

золом, хлороформом, сероуглеродом, четыреххлористым углеродом и т.п.) наиболее тесно связана с нефтесодержанием. Особое значение битумов как нефтепоисковых показателей подчеркивалось многими исследователями. Интересные данные об использовании воднорастворенного битума в поисковых целях приводит А.С. Зингер [25]. Им показано, что в подземных водах непродуктивных структур и горизонтов тип битума легкий и масляный, а концентрация его не превышает 0,001 г/л; в водах нефтяных структур тип битума средний, концентрация изменяется от 0,006 до 0,25 г/л; в водах газонефтяных и газовых горизонтов тип битума масляный и средний, а содержание его изменяется от фонового до 0,125 г/л.

Во всех продуктивных структурах в контурных водах наблюдается наиболее высокое содержание воднорастворенного битума, которое последовательно уменьшается с удалением от залежи. Снижение концентрации до фоновых значений происходит на расстоянии около 1000 м от нефтяных, 600 м - от газонефтяных и первых десятков метров - от газовых залежей.

Из приведенных данных видно, что повышенные концентрации растворенных битумов могут указывать на связь данного водоносного горизонта с залежью, а тип битума позволяет ориентировочно определить характер ожидаемых залежей. В большинстве случаев битум среднего типа характеризует нефтяную залежь, а масляный - газонефтяную.

Н а ф т е н о в ы е к и с л о т ы. Нафтеновые кислоты $C_{n}H_{2n-2}O_2$ - один из показателей, которые первыми стали использоваться в поисковых целях. Их содержание в водах зависит от минерализации и химического типа вод и химического состава нефти. Воды первого типа относительно невысокой минерализации более обогащены нафтенowymi кислотами, чем более высоко минерализованные воды типа IIIБ. Воды, контактирующие с нафтенowymi нефтями, отличаются более высокими концентрациями одноименных кислот, чем воды, связанные с нефтями других типов.

Методика определения нафтенowych кислот до недавнего времени была разработана недостаточно. За нафтеновые кислоты принималась группа соединений, включающая не только рассматриваемые кислоты, но и жирные кислоты, фенолы и пр. Предложенная в

последние годы методика [24] позволяет отделить нафтеновые кислоты в чистом виде. Содержание нафтеновых кислот, выделенных по этой методике, в водах нефтегазоносных районов достигает 0,3 - 19,3 мг/л. Наиболее высокие концентрации устанавливаются вблизи нефтяных залежей. В водах ненефтеносных территорий нафтеновые кислоты отсутствуют.

Таким образом, нафтеновые кислоты в чистом виде являются прямым показателем, имеющим большое нефтепоисковое значение. Обнаружение их в воде источника или скважины является вполне надежным аргументом для постановки или продолжения разведочного бурения на нефть. Вместе с тем нужно иметь в виду, что отсутствие нафтеновых кислот в подземных водах нельзя рассматривать как отрицательный признак нефтеносности.

Ф о с ф о р о р г а н и ч е с к и й. Специальными исследованиями установлено, что органические соединения фосфора попадают в подземные воды в основном из углеводородных залежей и, следовательно, могут быть использованы как прямой показатель нефтегазоносности локальных структур [21]. Содержание в водах органического фосфора зависит от состава залежей. Наиболее высокие концентрации отмечаются на контакте с легкими нефтями и газовыми залежами, где достигают 0,3 - 8,5 мг/л при фоновом содержании 0,01-0,2 мг/л. Воды, контактирующие с тяжелыми нефтями, обычно имеют концентрации в пределах фоновых значений. По мере удаления от контура нефтегазоносности содержание фосфора быстро снижается: в 7-16 раз на расстоянии 200-600 м от залежи.

Помимо указанных компонентов органического вещества, для нефтегазопроисковых целей предлагается использовать и некоторые другие показатели, например, $C_{орг}$, аминный азот, летучие органические кислоты и др. Однако широкого применения эти критерии пока не получили.

4.2.3. Изотопный состав подземных вод

Исследованиями А.С.Уклонского, И.В.Гринберга и М.Е.Петриковской, Ф.А.Алексеева, В.В.Концовой, Е.С.Гавриленко и др. установлено, что пластовые воды нефтеносных горизонтов отличаются от вод непродуктивных горизонтов и структур повышенным содержанием дейтерия. Это хорошо видно на рис.9, где расположе-

ние "пикор" в разрезе скважины соответствует глубине залегания нефтеносных пластов.

Концентрацию дейтерия выражают в мол.%, а чаще о ней судят по избыточной плотности Δd , которая выражается в γ (1 γ эквивалентна $9,3 \times 10^{-4}$ мол.% дейтерия). Избыточная плотность пластовых вод колеблется, по данным различных исследователей, от 1 до 10 γ .

Она всегда ниже, чем избыточная плотность тех вод, которые заключены в самой нефти, прочно с ней связаны и выделяются при нагревании ("воды сжигания").

Увеличение концентрации дейтерия в нефти вызывает повышение его содержания в пластовых водах, контактирующих с нефтяной залежью. Следовательно, относительное обогащение подземных вод дейтерием может рассматриваться как локальный гидрогеохимический показатель нефтеносности.

4.2.4. Газовая составляющая подземных вод

Газы, растворенные в подземных водах, имеют большое нефтегазопромысловое значение. Они, по мнению многих исследователей, обладают наибольшей информативностью. Газовые показатели используются и как региональные признаки, и как локальные. Более того, изучая фазовые равновесия между углеводородными залежами и подземными водами, их смещения и характер изменения упругости растворенных газов, можно не только определить характер залежи, но и правильно представить современную стадию ее развития, т.е. оценить направленность процессов формирования или разрушения залежи.

Поисковое значение имеет, в первую очередь, компонентный

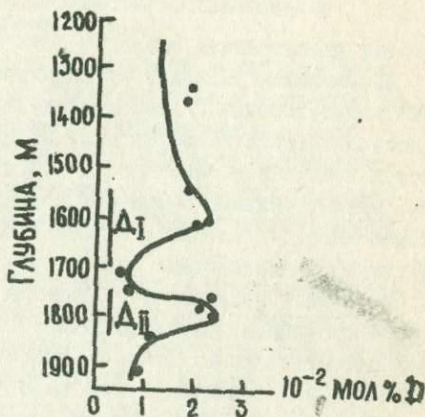


Рис. 9

Распределение дейтерия в подземных водах (по Ф.А. Алексееву и В.В. Концовой)

Д_I, Д_{II} — нефтяные пласты

состав растворенных газов.

Показателем условий, благоприятных для существования залежей углеводородов, является наличие в подземных водах газов восстановительной обстановки. Основные отличительные особенности этих газов заключаются в отсутствии свободного кислорода, незначительном суммарном содержании (1-4% объема) кислых компонентов - углекислого газа и сероводорода, преобладании азота и углеводородных газов. Рассмотрим эти газы.

Источники поступления углекислого газа в подземные воды могут быть самыми разнообразными. Появление его в пластовых водах нефтегазоносных районов чаще всего обусловлено окислением органических веществ, в том числе и находящихся в углеродородных залежах. Если процессы окисления протекают интенсивно, содержание углекислого газа резко возрастает и может достигнуть преобладающих концентраций в составе газов. Следовательно, повышенное содержание углекислого газа в составе газов, растворенных в пластовых водах нефтегазоносных структур, может служить косвенным показателем того, что залежи находятся в стадии разрушения.

Наличие сероводорода в подземных водах указывает на протекание процессов десульфатизации, которые наиболее энергично совершаются на контакте вода-нефть в условиях закрытых геологических структур. Поэтому повышенные концентрации сероводорода в составе растворенных газов следует рассматривать как косвенный признак нефтегазоносности.

Азот имеет главным образом воздушное или биохимическое происхождение. С увеличением глубины залегания подземных вод азот атмосферного происхождения постепенно сменяется азотом биогенным, или "безаргонным". Чем больше "безаргонного" азота в растворенных в подземных водах газах, тем выше гидрогеологическая закрытость недр, тем более благоприятны условия для сохранения углеводородных залежей. Концентрация аргона существенно понижается также за счет ухода его из раствора при образовании газовых залежей [26]. Поэтому по уменьшению содержания аргона в подземных водах можно судить о возможном наличии газовых залежей.

Для определения относительной доли воздушного и биогенного

азота в их смеси пользуются аргон-азотным коэффициентом

$$\frac{Ar}{N_2} \frac{\% \text{ объёмн.}}{\% \text{ объёмн.}} \cdot 100.$$

Для воздуха он равен 1,18, что в равновесном водном растворе соответствует 2,52. Если в газах, растворенных в подземных водах, есть примесь биогенного азота, значение аргон-азотного коэффициента становится ниже 2,52. Чем ниже этот коэффициент, тем значительнее доля биогенного азота. В девонских рассолах Волго-Уральской области, например, доля "безаргонного" азота достигает 100% от всего азота.

О степени гидрогеологической закрытости недр говорит и отношение гелия к аргону в водорастворенных газах. Величина этого отношения возрастает пропорционально времени пребывания воды в породах и характеризует застойность и древность подземных вод. В подземных водах нефтегазоносных районов она обычно выше 4.

Из углеводородных газов преимущественное распространение имеет метан. Появлением своим в подземных водах нефтегазоносных районов он обязан влиянию нефтяных и газовых залежей. Необходимо, однако, отметить, что метан может возникать в различных условиях. Широкое распространение его как в нефтегазоносных бассейнах, так и в ненефтегазоносных осадочных толщах и магматических породах делает поисковое значение метана довольно неопределенным. Однако наличие высоких концентраций его в растворенных газах на больших глубинах может служить косвенным показателем возможной нефтегазоносности территории.

Важное нефтепоисковое значение имеют гомологи метана - этан, пропан и бутан. В.А.Соколовым показано, что наиболее высокое содержание тяжелых углеводородов (в среднем 17%) характерно для нефтяных газов, более низкие концентрации (в среднем 3%) отмечаются в газовых залежах, а газы другого генезиса практически лишены этих компонентов [27]. Отсюда видно, что появление в подземных водах тяжелых гомологов метана отражает влияние залежей углеводородов и может рассматриваться как прямой показатель главным образом нефтеносности пород. Обнаружение тяжелых углеводородов в составе растворенных углеводородных, азотно-углеводородных и существенно азотных газов является вполне достаточным для благоприятной оценки перспек-

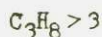
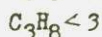
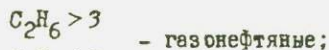
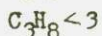
тиг нефтегазоносности территории.

Тяжелые углеводороды (т.у.) используются не только как региональный показатель нефтегазоносности, а и для оценки перспективности локальных структур и характера залежей. В различных нефтегазоносных бассейнах для этого применяют различные коэффициенты. Так А.С.Зингер (1966) использует коэффициенты

$\frac{C_{H_4} \% \text{ объемн.}}{N_2 \% \text{ объемн.}}$ и $\frac{C_{H_4} \% \text{ объемн.}}{\sum \text{т.у.} \% \text{ объемн.}}$,
на основании которых им выделяются три типа структур:

	$\frac{C_{H_4}}{N_2}$	$\frac{C_{H_4}}{\sum \text{т.у.}}$
1) обводненная и не содержащая залежей нефти и газа	— < 14	> 38;
2) содержащая нефтяные залежи	— < 14	< 35;
3) содержащая газовые и газо-нефтяные залежи	— > 14	> 8.

Н.С.Ермаков (1965) выделяет типы углеводородных месторождений, учитывая соотношения между концентрациями этана и пропана, % объемн.:



Для выяснения наличия или отсутствия залежей углеводородов используются также данные по содержанию в растворенных газах бутана и изобутана. Для продуктивных структур величина отношения изобутана к нормальному бутану $\frac{iC_4H_{10}}{nC_4H_{10}}$ колеблется от 0,3 до 0,6 и характеризует приконтурные роды углеводородных скоплений. Для непродуктивных структур этот коэффициент изменяется в пределах 0,9-1,2 [21].

Состав растворенных газов претерпевает закономерные изменения по мере удаления от залежей нефти и газа.

Наиболее высокие концентрации метана и его гомологов отме-

чаются в приконтурных водах. При удалении от контура продуктивности содержание углеводородных газов уменьшается при одновременном возрастании доли азота. Такая зависимость прослеживается в пластовых водах газовых, нефтегазовых и нефтяных месторождений.

Учет закономерностей изменения состава растворенных газов позволяет выделить на исследуемых территориях наиболее перспективные площади.

Помимо изменения качественного состава растворенного газа, большое поисковое значение имеет также изменение газонасыщенности подземных вод и упругости растворенных в них газов.

Газонасыщенность воды представляет собой сумму объемов всех растворенных в воде газов. Она выражается чаще всего в см³/л. При нефтегазопромысловых исследованиях интерес представляет не только общая газонасыщенность вод, но и количество растворенных в них углеводородов. Эти данные позволяют судить о масштабах накопления газообразных углеводородов в водоносных комплексах, а следовательно, и об общих условиях существования залежей.

Упругость (давление насыщения) растворенного газа равна его объему, отнесенному к растворимости газа при данных термодинамических условиях. Общая упругость растворенных в воде газов равна сумме парциальных упругостей отдельных растворенных газов и более точно, чем газонасыщенность воды, характеризует условия нахождения залежей в данной гидрогеологической обстановке. Упругость выражают чаще всего в кгс/см² (или кГ/см²), реже в других единицах, соотношения между которыми следующие: 1 кгс/см² = 1 кГ/см² = 1 ат = 10⁴ мм вод.ст. = 7,35 · 10² мм рт.ст. = 9,6 · 10⁻³ атм = 9,81 · 10⁴ $\frac{H}{M}$ = 9,81 · 10⁴ Па, где ат - техническая атмосфера; Н - ньютон; Па - паскаль, атм - физическая атмосфера.

Региональный фон газонасыщенности подземных вод и упругости растворенных газов изменяется в широких пределах в зависимости от геологического строения и гидрогеологических условий территорий. В крупных структурных зонах, в пределах которых находятся нефтегазонасыщенные структуры, газонасыщенность вод и упругость растворенных газов более высоки по сравнению

с окружающим фоном. Наиболее высокими значениями этих показателей отличаются воды, контактирующие с залежами углеводородов. Их общая газонасыщенность может достигать 3000-9000 см³л, а упругость растворенных газов - 400-600 кгс/см² [21, 28].

При удалении от залежи газонасыщенность вод и упругость растворенных газов, по данным Е.Е.Беляковой (1956), понижаются вначале быстро - на расстоянии 0,5-1 км значения снижаются на 40-70%, а затем темп резко замедляется.

Упругость растворенных в воде газов (P_r) часто сравнивают с величиной пластового давления ($P_{пл}$)*.

Отношение $\frac{P_r}{P_{пл}}$ характеризует степень насыщения вод газами, его часто называют также "коэффициентом насыщения вод газами", "относительной упругостью растворенных газов", а иногда и "относительной газопругостью". Этот показатель имеет наиболее важное нефтегазопромысловое значение. Он используется и как прямой, и как косвенный, и как региональный, и как локальный.

Значение относительной упругости растворенных газов, равное единице или превышающее ее, является прямым показателем, однозначно указывающим на близость газовых или нефтегазовых залежей.

Если относительная газопругость значительно ниже единицы, т.е. воды недонасыщены газом, нельзя делать однозначного вывода.

Косвенным положительным показателем нефтегазонасыщенности считается обнаружение структур, где насыщение вод газами превышает 0,3-0,5 величины пластового давления, а газонасыщенность вод и упругость растворенных газов возрастает в определенном направлении. Значение относительной газопругости, составляющее 0,1-0,3, является региональным показателем возможной нефтегазоперспективности территории.

Относительная упругость растворенных газов используется и для установления характера фазового равновесия между углеводородными залежами и подземными водами, которое необходимо учитывать при оценке перспектив локальных структур и для

* Под пластовым давлением понимают давление, под которым находятся вода, нефть и газ в пласте. Оно зависит от глубины залегания пласта и обычно близко к гидростатическому.

выяснения направленности современного развития залежей [21]. Выделяются три принципиально отличные гидрогеохимические обстановки: 1) фазового равновесия, 2) нарушенного фазового равновесия, 3) отсутствия фазового равновесия.

В обстановке наличия фазового равновесия упругость растворенных в воде газов, как правило, превышает 200 кгс/см^2 , а коэффициент насыщения вод газами $\frac{p_z}{p_{пл}} \geq 1$. Это означает, что подземные воды насыщены и перенасыщены растворенными углеводородными газами. Последние, выделяясь в свободную фазу, пополняют существующие или образуют новые газовые скопления, т.е. обстановка характеризуется современным ростом газовых и газоконденсатных залежей. Территория, где фиксируется состояние фазового равновесия, перспективна преимущественно на газоконденсат.

Обстановка смещенного фазового равновесия между залежами и подземными водами характеризуется превышением пластового давления над упругостью растворенных газов. Величина $\frac{p_z}{p_{пл}}$ изменяется от 0,2 до 0,99, а упругость воднорастворенных газов превышает $40-60 \text{ кгс/см}^2$. Залежи нефти и газа находятся в этой обстановке в стадии разрушения. Степень смещения фазового равновесия зависит от масштабов и длительности разрушения углеводород. Территории, где установлено незначительное смещение ($\frac{p_z}{p_{пл}} = 0,4 - 1$), перспективны как на газ, так и на нефть. При значительном смещении фазового равновесия между водами и залежами ($\frac{p_z}{p_{пл}} = 0,2-0,4$) территории перспективны преимущественно на нефть.

При отсутствии фазового равновесия между залежами и подземными водами упругость растворенных газов обычно не превышает 20 кгс/см^2 , а величина $\frac{p_z}{p_{пл}}$ менее 0,2. В этом случае территории малоперспективны на нефть и бесперспективны на газ.

4.3. Методика оценки перспектив нефтегазоносности по гидрогеохимическим показателям

Оценка перспектив нефтегазоносности по гидрогеохимическим показателям проводится обычно в три этапа:

1) общая оценка перспектив нефтегазоносности бассейнов или

крупных территорий в целом;

2) оценка перспектив отдельных водоносных комплексов или зон в пределах бассейна;

3) оценка перспектив нефтегазоносности локальных структур.

На первом этапе выясняются потенциальные возможности нефтегазоносности крупных бассейнов и территорий, исходя из гидрогеохимических условий недр. Для этого необходимо установить:

1) благоприятны ли условия для сохранения углеводородных залежей в пределах изучаемого региона; 2) имеется или была ли возможность протекания в недрах процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления.

Ответ на первый вопрос может быть получен путем анализа данных об общем ионно-солевом и микрокомпонентном составе подземных вод и общей геологической и гидрогеологической обстановки. Изучение же растворенных газов и органического вещества позволит установить возможность протекания в недрах процессов нефтегазообразования. Исходя из первичности регионального фона газонасыщения и органической составляющей пластовых вод и вторичности залежей, Л.М.Зорькин и др. вывели следующие общие положения [21].

Бассейны, сложенные мезо-кайнозойскими отложениями, при региональном отсутствии углеводородных газов или резкой недонасыщенности ими подземных вод бесперспективны как на нефть, так и на газ. Древние палеозойские и допалеозойские бассейны при тех же условиях бесперспективны на газ, но, возможно, перспективны на нефть. Присутствие в газах тяжелых гомологов метана (начиная с пропана и выше) и наличие в водах бензола, толуола, повышенных концентраций аммония, фенолов позволяет более уверенно прогнозировать нефтеносность древних отложений.

Исследования второго этапа производят только на тех территориях, где установлена принципиальная возможность протекания в недрах процессов нефтегазообразования. На этом этапе должны быть определены наиболее перспективные районы, в пределах которых следует сосредоточить основные объемы поисковых, а затем и разведочных работ. Для уверенной оценки степени перспективности выделенных районов необходимо установить характер фазового равновесия между газами и растворен-

ными в них газами. Интерпретация этих данных должна проводиться в зависимости от общих гидрогеохимических условий, геологического строения и гидрогеологического развития бассейна, расположения зон питания и разгрузки подземных вод, геотермических условий и т.п.

В пределах выявленных перспективных районов производится оценка возможной нефтегазоносности локальных структур (третий этап). Вначале на основании косвенных локальных показателей устанавливается, благоприятны ли существующие в пределах структуры условия для формирования и сохранения углеводородных скоплений. При благоприятных условиях дальнейшая оценка перспективности ведется на основании прямых локальных показателей.

Локальная положительная структура может быть однозначно отнесена в разряд продуктивных, если к своду структуры в направлении от регионального фона прослеживаются следующие закономерности в изменении состава подземных вод и их газовой составляющей: 1) увеличение общей газонасыщенности вод, упругости растворенных газов и коэффициента насыщения вод газами; 2) увеличение в растворенном газе содержания углеводородных компонентов, сопровождающееся уменьшением содержания азота; 3) увеличение парциальной газонасыщенности и упругости углеводородных компонентов; 4) обогащение растворенного газа сероводородом и углекислым газом; 5) увеличение содержания в водах бензола, толуола, аммония, фосфора и фенолов; 6) увеличение дефицита насыщения вод сульфатами; 7) наличие в водах сульфатредуцирующих и углеводородокисляющих бактерий.

Эффективность применения прямых показателей при оценке перспектив локальных структур различна в разных гидрогеохимических обстановках. Наибольшее значение они имеют в условиях смещенного фазового равновесия между залежами и подземными водами.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гидрогеохимические поиски ведутся в различных регионах страны и за рубежом. Их эффективность проверена и подтверждена практикой геологических исследований в течение уже более десяти лет. Применение гидрогеохимических исследований в комплексе геолого-поисковых работ позволило выявить различные типы рудных месторождений (полиметаллические, медно-никелевые, сурьмяно-ртутные, урановые, редких элементов и другие [29, 30, 31]).

Наиболее широко гидрогеохимические исследования применяются при поисках сульфидных месторождений. В последние годы гидрогеохимический метод используется и при поисках несulfидных рудных месторождений (месторождения олова, вольфрама, бериллия, циркония, титана, ниобия и тантала и некоторых других металлов).

В разработке теоретических основ гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений большую роль сыграли работы С.С.Смирнова, В.В.Шербины, А.А.Бродского, А.И.Германова, Г.Б.Свешникова, П.А.Удодова, Г.А.Голевой, С.Р.Крайнова и др. Начиная с 1950 года, большое внимание стали уделять также разработке методики полевых гидрогеохимических исследований.

5.1. Общие сведения о рудных месторождениях

Рудные месторождения представляют собой участки земной коры, в пределах которых сконцентрирована руда. Она может слагать одно или несколько обособленных рудных тел. Если промышленная ценность участка, где обнаружена руда, не выяснена, говорят не о месторождении, а о рудопроявлении. При дальнейшем изучении оно либо может быть переведено в число месторождений, либо будет установлена его бесперспективность для промышленного использования.

Под рудой понимают такой минеральный агрегат или породу, из которых возможно промышленное извлечение металлов или их соединений. Различают металлы черные (железо, марганец, хром), цветные (медь, свинец, цинк, алюминий, магний), благородные (золото, серебро, платина и элементы группы платины), радиоактивные (уран, радий, торий) и редкие, рассеянные и редкоземельные (титан, ванадий, никель, кобальт, молибден, вольфрам, олово, висмут, мышьяк, сурьма, ртуть, тантал, ниобий, бериллий, цирконий, кадмий, селен, теллур, литий и ряд других). В последнее время термин "руда" распростра-

яются на некоторые и неметаллические полезные ископаемые, например, асбест, апатит, серу, бор и др. .

Минералы, содержащие ценные металлы, называют рудными. Они представляют собой преимущественно различные химические соединения и гораздо реже самородные элементы. В эндогенных месторождениях цветных и редких металлов главную роль играют сульфиды и их аналоги (арсениды, антимониды). Окисные соединения металлов в виде окислов, гидроксидов, силикатов, карбонатных и других солей характерны для осадочных месторождений и зоны окисления эндогенных месторождений. В самородном виде могут встречаться медь, серебро, золото, элементы платиновой группы, мышьяк, висмут.

Рудные минералы обычно находятся в различных парагенетических ассоциациях. Наиболее ярким примером такой ассоциации являются полиметаллические руды, в состав которых входят медь, свинец, цинк, кадмий, индий, серебро, золото и ряд других редких и рассеянных элементов.

Кроме рудных минералов, в рудах обычно находятся сопутствующие минералы, не имеющие практической ценности. Такие минералы называют жильными (в эндогенных месторождениях) или нерудными (в месторождениях осадочного происхождения). К их числу относятся разновидности SiO_2 (кварц, опал, халцедон), карбонаты (кальцит, доломит), сульфаты (барит, гипс), силикаты (полевые шпаты, хлорит, серицит, гранат, каолинит, турмалин), апатит $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F)$, пирит и марказит FeS_2 , пирротин $Fe_{x-1}S_x$ и др.

В зависимости от того, в каких соотношениях находятся рудные и жильные минералы, различают два типа руд: массивные и вкрапленные. Руды, в которых рудных минералов более 80%, называют массивными. Если рудных минералов менее 80%, руду называют вкрапленной. Массивные руды характерны для железа, хрома, меди, свинца, цинка, марганца; вкрапленные - для золота, серебра, платины, молибдена, вольфрама, олова, никеля, кобальта, сурьмы, ртути, висмута.

По количественному содержанию в руде все ценные металлы можно подразделять на металлы, определяющие промышленную ценность рудных тел, и металлы-спутники, т.е. те металлы, содержание которых не достигает промышленных кондиций. К металлам-спутникам иногда относят и металлы с промышленным содержанием, но не образующие самостоятельных минералов, а входящие в другие минералы в

виде изоморфной примеси. Различное содержание тех или иных металлов в рудных телах, естественно, сказывается на концентрации их в подземных водах, непосредственно соприкасающихся с рудным телом. Такие воды, по предложению А.А.Бродского, называют рудными. Так, например, рудные воды медных месторождений обычно содержат меди больше, чем цинка и свинца; в свинцово-цинковых месторождениях цинк преобладает над всеми иными микрокомпонентами. Иногда наблюдается отклонение от такой зависимости.

При поисковых исследованиях необходимо установить форму рудных тел и условия их залегания, определяемые главным образом тектонической структурой месторождения и литологическим составом рудообъемляющих пород. Тектонические нарушения часто сопровождаются характерными водными ореолами, на основании которых они могут быть выявлены при гидрогеохимических исследованиях. Литология рудообъемляющих пород, определяя форму рудных тел и условия их залегания, влияет также на размеры, контрастность и химический состав водных ореолов рассеяния. Различают породы активные, которые легко вступают в химическое взаимодействие с водами, растекающимися от рудных тел, и породы инертные (точнее, мало активные). К числу первых относят карбонатные отложения и породы с карбонатными включениями. Такой литологический состав рудообъемляющих пород не способствует образованию значительных водных ореолов. Песчаные и многие изверженные и метаморфические породы отличаются малой и весьма малой активностью. В них наиболее возможно формирование обширных водных ореолов вокруг рудных тел.

5.2. Особенности миграции металлов в воде

В основе формирования водных ореолов рассеяния рудных месторождений лежит способность рудного вещества переходить в том или ином виде в природные водные растворы. При этом происходит изменение как в макро-, так и в микрокомпонентном составе вод. Наиболее отчетливо водные ореолы выделяются особенностями микрокомпонентного состава, главным образом пониженными концентрациями тяжелых металлов.

Рудные элементы переходят в водный раствор и мигрируют в природных водах не изолированно, а в определенных соединениях. Характер этих соединений, как впервые показано А.Е.Ферсманом (1934), определяется как свойствами самих элементов (внутренние факторы), так и условиями внешней среды (внешние факторы).

Из числа внутренних факторов наибольшее значение имеет валентность элемента и его ионный потенциал, который определяется отношением валентности к радиусу иона, выраженному в ангстремах. Работами многих исследователей установлено, что одно- и двухвалентные металлы с низким (менее 2,5) ионным потенциалом в водном растворе находятся в виде простых катионов (Zn^{2+} , Bi^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ , Hg^{2+} и др.) и комплексных соединений [32]^а. Металлы, четырех- и более высоковалентные с высоким ионным потенциалом (более 6), мигрируют в виде комплексных анионов с кислотным родом. К этой группе металлов относятся Si^{4+} , V^{5+} , U^{6+} , Nb^{5+} и др. Группа металлов с промежуточными значениями валентности и ионного потенциала (V^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} др.) обладает амфотерными свойствами и образует соединения, подверженные гидролизу, с чем связано осаждение их в виде гидроокисей. В присутствии органического вещества гидроокиси могут образовывать коллоиды и в таком виде мигрировать в водных растворах.

Из числа внешних факторов, влияющих на характер и растворимость соединений, образуемых рудными элементами, большую роль играют щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия и химический состав природных водных растворов.

Щелочно-кислотные условия природных вод. Рудные элементы, образующие катионы ("катионогенные элементы"), наиболее подвижны в кислых средах, в Mo , Si , Se , As^{5+} и другие элементы, образующие анионы ("анионогенные элементы"), - в щелочных средах. Те и другие менее подвижны в нейтральных водах. Металлы переменной валентности в кислой среде существуют как простые катионы, в нейтральной - как нерастворимые гидроокиси и, наконец, в щелочной - как анионы или нерастворимые гидроксидные соединения.

Ниже приводятся, по литературным данным [II, 33, 34], значения pH, выше которых начинается выпадение гидроокисей металлов из разбавленных (децинормальных) растворов, "pH гидролиза":

^а Под комплексными соединениями понимают соединения, содержащие в своем составе комплексный анион или катион. Эти соединения тяжелых металлов часто обладают высокой растворимостью и устойчивостью в водных растворах. Комплексные ионы, состоящие из нескольких простых ионов, например $[MgCl_4]^{2-}$, $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$, $[Ni_2(CO_3)_4]^{4-}$, в водном растворе не распадаются на составляющие их ионы. Типичными комплексобразователями являются катионы Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и др. В геохимии и гидрогеохимии комплексные соединения представляют еще слабо изученную область.

Гидроокиси:	pH	Гидроокиси:	pH
$Al_2(OH)_2$	10,5	$Zn(OH)_2$	5,2
$AgOH$	9	$Cr(OH)_3$	5,3
$Co(OH)_2$	6,8	$UO_2(OH)_2$	4,2
$Ni(OH)_2$	6,7	$Al(OH)_3$	4,1
$Pb(OH)_2$	6,0	$Sr(OH)_2$	3,0
$Be(OH)_2$	5,7	$Fe(OH)_3$	2,48-4,5
$Fe(OH)_2$	5,5	$Ti(OH)_4$	1,4-1,6
$Cu(OH)_2$	5,4	$Zr(OH)_4$	2,0
		$Sr(OH)_2$	2,0

С ростом температуры и уменьшением концентрации элемента pH начала осаждения гидроокиси повышается. Приведенные данные позволяют выяснить ориентировочно возможность нахождения тех или иных металлов в виде простых ионов в конкретных родных растворах.

Большое влияние на pH выпадения гидроокисей и миграцию металлов в родных растворах оказывает способность элементов образовывать комплексные соединения. Значение комплексобразования можно показать на примере урана. В кислых растворах уран чаще всего присутствует в виде уранила $[UO_2]^{2+}$, pH выпадения гидроокиси которого равен 4,2. В нейтральных и щелочных средах уран должен был бы осажаться в форме гидроокиси $UO_2(OH)_2$, карбонатов и других солей. Однако он легко мигрирует в содовых водах, образуя комплексное хорошо растворимое соединение типа $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. Аналогичные соединения могут давать медь, серебро, бериллий, цирконий и редкоземельные элементы [33].

Из приведенных данных видно, что кислые воды, возникающие при окислении сульфидных руд, благоприятны для миграции многих тяжелых металлов. По мере того как кислые воды разбавляются водами с высоким pH или реагируют с вмещающими породами, происходит их нейтрализация, и многие тяжелые металлы выпадают в осадок, так как достигается pH их гидролиза. В то же время при низких концентрациях металлов, что характерно для многих редких металлов, величина pH практически не сказывается на интенсивности их родной миграции.

О к к с л и т е л ь н о - в о с с т а н о в и т е л ь н ы е
у с л о в и я. Миграция элементов в воде зависит также от окислительно-восстановительного потенциала E_h , или редокс-потенциала, который количественно связан с величиной pH.

Редокс-потенциал определяет возможность протекания окислительно-восстановительных реакций, при которых элементы изменяют свой валентность. При этом образуются более трудно или более легко растворимые соединения, которые облегчают или ограничивают переход металлов в роду. Увеличение валентности одних металлов (*U, V, As, Mo* и др.) влечет за собой повышение растворимости их соединений, другие же металлы (*Fe, Mn, Co, Sn*) с повышением валентности образуют практически нерастворимые соединения. Изменение валентности элементов-неметаллов также сказывается на родной миграции металлов. Так, например, в окислительной среде двухвалентный анион серы переходит в шестивалентный катион. Трудно растворимые сульфиды металлов (*PbS, ZnS* и др.) переходят в хорошо растворимые сульфаты, вследствие чего увеличивается миграционные свойства всех металлов, в том числе и имеющих постоянную валентность.

Для изучения родной миграции металлов большое значение имеет предложенное А.И.Перельманом выделение трех основных обстановок: окислительной, восстановительной без H_2S и восстановительной cH_2S [35].

Окислительная обстановка характеризуется наличием свободного кислорода, обуславливающим высокие положительные значения Eh (более 0,15-0,4В). Эта обстановка благоприятна для появления сульфатных соединений тяжелых металлов и миграции последних в виде простых катионов. В присутствии металлов переменной валентности (железа, меди, марганца и др.) образуются также хорошо растворимые и мигрирующие в водах тиосульфатные комплексы металлов - неустойчивые кислородные соединения, в которых валентность серы ниже 6. В такой форме может мигрировать даже серебро, золото, ртуть — $[Au(S_2O_3)_2]^{2-}$. Образование сульфатных и тиосульфатных комплексов металлов способствует жизнедеятельности тионовых бактерий. Металлы с высоким ионным потенциалом (урен, молибден, мышьяк, хром, ванадий и др.) в условиях окислительной обстановки легко мигрируют в виде комплексных анионов MO_2^{2-} , $[WO_2(CO_3)]^{4-}$ и др. Присутствие свободного кислорода создает благоприятные условия и для образования в роде коллидных комплексов и миграции металлов в таком виде. Могут возникнуть также хорошо растворимые комплексы металлов с органическими кислотами. Вместе с тем условия окислительной обстановки неблагоприятны для родной миграции тех металлов, увеличение валентности которых приводит к образованию нерастворимых гидроксидов (*Fe, Mn, Sn* и др.).

Восстановительная без H_2S обстановка отличается отсутствием свободного кислорода и значениями Eh , колеблющимися около нуля. Любое соединение, включающее элементы переменной валентности, характеризуется своей величиной Eh . В зависимости от соотношения последней с Eh внешней среды может происходить окисление или восстановление этих соединений. Для рассматриваемой обстановки наиболее характерно восстановление трехвалентных ионов железа до двухвалентных. Аналогично ведет себя марганец. Двухвалентные ионы железа и марганца образуют хорошо растворимые соединения, в результате чего могут накапливаться и мигрировать в родных растворах. В то же время способность к родной миграции U, Cr, V, As и металлов с постоянной валентностью заметно снижается по сравнению с таковой в условиях окислительной обстановки.

Восстановительная с H_2S обстановка характеризуется весьма низкими, отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала (часто ниже $-0,5B$). Все металлы в этих условиях образуют с H_2S весьма труднорастворимые сульфиды. Миграция их в родной среде практически прекращается.

Из приведенных данных видно, что наиболее благоприятные условия для перехода металлов в родную среду создаются в зоне окисления (гипергенеза) рудных месторождений.

Возможность дальнейшей миграции тяжелых металлов зависит от многих факторов, прежде всего, от наличия в родной среде тех или иных компонентов, ограничивающих подвижность металлов. Экспериментальные данные К.Б. Краускопфа (1958) показывают, что в условиях, когда возможно возникновение вторичных сульфидов, родная миграция металлов практически прекращается; гидроксильный ион OH^- ограничивает родную миграцию трехвалентного железа, алюминия, бериллия, трехвалентного кобальта, хрома, галлия, ртути и олова; карбонатный ион уменьшает рассеяние ионов свинца, кобальта, кадмия, двухвалентного железа и цинка.

Миграция металлов в подземной гидросфере зависит также и от ряда других факторов (диффузионно-фильтрационных, гравитационных, сорбционных и др.), однако количественная их роль представляется в большинстве случаев незначительной.

5.3. Особенности формирования родных ореолов рассеяния сульфидных месторождений

Водные ореолы рассеяния рудных месторождений являются весьма

сложными геологическими образованиями. Они формируются под воздействием противоположно направленных процессов. Одна группа процессов, стремясь перевести рудное вещество или отдельные составные части его в раствор, способствует образованию водных ореолов. К их числу относятся растворение, выщелачивание, окисление сульфидов, гидролиз, катионный обмен, механическое разрушение пород, электрохимическое растворение, биохимические и диффузионно-фильтрационные процессы и др. Другая группа процессов препятствует миграции вещества рудных минералов, основными из них являются выпадение в осадок и сорбция. Интенсивность течения тех или иных процессов зависит от всей совокупности физико-географических, геологических и гидрогеологических условий рудоносных зон и районов, и, в свою очередь, определяет размеры, форму, компонентный состав и контрастность водных ореолов рассеяния.

Рудные тела в зависимости от глубины и условий залегания, структурно-тектонических, литологических и ландшафтно-геоморфологических особенностей месторождения и интенсивности водообмена в породах рудовмещающей толщи могут в различной мере подвергаться процессам окисления, а могут быть и не затронуты ими.

На сульфидных месторождениях, затронутых процессами окисления, в пределах рудного тела обычно выделяется три геохимические зоны: 1) окисления, или гипергенеза; 2) вторичного обогащения сульфидных руд; 3) неизмененных первичных руд.

В первой зоне под влиянием свободного кислорода происходит химическое разрушение сульфидных минералов. Продукты окисления, поступая в подземные воды, образуют водный ореол месторождения. Во второй зоне свободный кислород практически отсутствует. Проникающие сюда из первой зоны воды, содержащие продукты окисления, взаимодействуют с рудами, вызывая обогащение последних металлами. В третьей зоне первичные сульфидные руды никаких изменений не претерпевают.

В настоящее время теоретически разработаны и находят широкое практическое применение гидрогеохимические поиски тех сульфидных месторождений, которые затронуты процессами окисления. Рассмотрим основные особенности их водных ореолов.

Специфика химического состава рудных вод, формирующихся в зоне окисления, определяется в основном продуктами окисления сульфидов. Причем появление характерных особенностей вод обуславливается

не столько их первоначальным химическим составом и минерализацией (они могут быть и гидрокарбонатными, и хлоридными, и сульфатными, и пресными, и солеными), сколько содержанием свободного кислорода.

Сульфидные минералы обладают весьма низкой растворимостью от $n \cdot 10^{-25}$ до $n \cdot 10^{-3}$ мг/л [12]. Под влиянием свободного кислорода сульфиды металлов окисляются и переходят в сульфаты. Протекают реакции типа $MeS + 2O_2 \rightarrow MeSO_4$. Сульфаты почти всех металлов обладают весьма высокой растворимостью. По данным Вейгеля и Эммонса, растворимость сульфатов при 20°C характеризуется следующими значениями, г/л [36]:

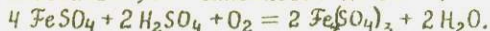
$PbSO_4$ — 0,43;	$NiSO_4$ — 274,8 ;
$FeSO_4$ — 157,0;	$AlnSO_4$ — 393,0 ;
$CuSO_4$ — 172,0;	$ZnSO_4$ — 531,0 .
$CoSO_4$ — 265,8 ;	

Более значительные преобразования наблюдаются при окислении дисульфидов, самым распространенным из которых является пирит. Присходящий процесс обычно представляет в виде реакции

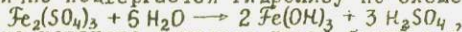


И.И. Гинзбург и др. (1961), Т.И. Дробышева и С.А. Дуров (1962) экспериментально показали, что в процессе окисления сульфидных руд сера может находиться в различных формах. Количество промежуточных соединений серы зависит от состава окисляющегося минерала и характера среды. Все промежуточные соединения серы менее устойчивы, чем сульфат-ион, и поэтому рано или поздно окисляются до последнего.

При избытке свободного кислорода (в условиях резко окислительной обстановки) Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} :



$Fe_2(SO_4)_3$ частично подвергается гидролизу по схеме



в результате которого выпадает ржаво-бурий осадок гидроксидов железа; часто образующий на сульфидных месторождениях специфическую зону, называемую "железной шляпой", и появляется свободная H_2SO_4 .

Из приведенных данных видно, что процессы окисления сульфидных руд ведут к обогащению рудных вод сульфат-ионом и ионами тяжелых металлов и понижению величины pH за счет накопления H_2SO_4 .

Понижение pH вод приводит к постепенному исчезновению HCO_3^- (при pH ниже 5 - 5,5 он не может существовать в воде) и накоп-

лению свободной CO_2 , которая в зависимости от условий среды может насыщать воду или же удаляться из нее. Вследствие понижения pH и накопления свободной CO_2 воды приобретает общекислотную и углекислотную агрессивность.

Под влиянием агрессивных вод химически разрушаются жильные, особенно карбонатные, и несulfидные рудные минералы, обычно не подвергавшиеся изменению при процессах окисления. Входящие в состав этих минералов элементы переходят в воды. Таким образом рудные воды обогащаются не только металлами, определяющими промышленную ценность руд, но и металлами-спутниками. Высокая растворимость сульфатных соединений большинства металлов обуславливает значительную (иногда более 100 г/л) концентрацию в рудных водах ионов тяжелых металлов и SO_4^{2-} , что вызывает резкое увеличение минерализации и изменение химического типа вод. Они становятся сульфатными, чаще всего кальциевыми. Воды любого первоначального химического состава и минерализации, если они взаимодействуют с окисляющимися сульфидными минералами, приобретают такие специфические черты.

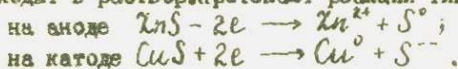
Количественная сторона отмеченных изменений зависит от многих факторов, из которых главную роль играет интенсивность процессов окисления. Наиболее интенсивно окисление сульфидных руд протекает в хорошо водопроницаемой зоне аэрации, особенно на участках, где уровень грунтовых вод подвержен резким колебаниям. При низком стоянии уровня сульфидные минералы энергично окисляются. Продукты окисления, обрастая сульфиды, вызывают постепенное прекращение процесса. Но при подъеме уровня вод они растворяются, и при последующем снижении уровня окисление возобновляется.

В том или ином количестве свободный кислород всегда находится в грунтовых водах и при определенных условиях может проникать на значительную (до 700 м и более) глубину. Процессы окисления сульфидных руд, следовательно, могут протекать и ниже уровня грунтовых вод. Наиболее интенсивно они проявляются и распространяются на большую глубину в открытых хорошо промытых структурах, лишенных неокисленного органического вещества.

Различные сульфиды, как было показано С.С. Смирновым, окисляются с различной скоростью. Например, пирротин, халькопирит,

сфалерит в водно-воздушной оболочке окисляются значительно быстрее, чем пирит. Скорость окисления возрастает, когда различные сульфиды окисляются совместно. Это усиление окисления обуславливается электрическими токами, возникающими в контакте минералов, обладающих различными потенциалами. Электрический ток, направляясь от минерала с высшим потенциалом к минералу с низким, вызывает более быстрое окисление последнего. По степени возрастающей величины электродного потенциала сульфидные минералы располагаются в следующий ряд: сфалерит, галенит, арсениопирит, пирротин, халькопирит, пирит, марказит [37]. Так как руды всегда содержат не один, а несколько сульфидных минералов, роль указанного явления в окислении сульфидных руд может быть весьма существенной.

Значение электрохимических явлений не ограничивается их влиянием на окисление сульфидов, а гораздо универсальнее. Под влиянием разности потенциалов, возникающих между различными сульфидными минералами в водной среде, происходит их электрохимическое разрушение [38]. При этом из минерала с более низким электродным потенциалом, соответствующего аноду, металл в виде иона переходит в раствор. Протекают реакции типа:



Наиболее электроположительными являются пирит, марказит, сульфиды меди. Сульфиды же никеля, свинца, цинка, молибдена относятся к группе относительно электроотрицательных минералов. Разность между крайними значениями потенциалов в нейтральных растворах составляет около 0,45 В. В зависимости от характера и состава раствора величина электродного потенциала может существенно изменяться, иногда до 1,0-1,2 В. Наибольшее потенциалопределяющее значение имеет минерализация воды, ее pH и E_h .

Интенсивность электрохимического растворения тем больше, чем больше разность между потенциалами минералов, чем больше электропроводность этих минералов и чем активнее воздействие деполляризаторов. Роль последних играет главным образом движение подземных вод, удаляющее продукты разрушения.

Электрохимическое растворение сульфидных минералов обуславливает появление водных ореолов рассеяния даже в зонах, где свободный кислород отсутствует. Ореолы электрохимического происхождения отличаются от ореолов, возникающих при окислении сульфидных руд,

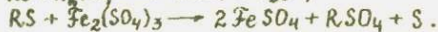
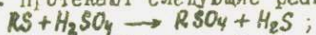
невысоким содержанием SO_4^{2-} , гидрохимическим типом и величиной pH, близким к фоновым, и своеобразным микрокомпонентным составом.

Лабораторными опытами установлено, что при электрохимическом растворении полиметаллической руды без доступа воздуха концентрация в воде Pb^{2+} достигает 50 мг/л, Zn^{2+} не превышает 12 мг/л, а содержание Cu^{2+} не более 1 мг/л, т.е. в воде отмечается соотношение $Pb > Zn > Cu$ [12, 38]. При формировании же рудных вод в окислительных условиях соотношение между концентрациями указанных металлов иное - $Zn > Cu > Pb$ или $Cu > Zn > Pb$. Такое изменение соотношения содержаний металлов объясняется более низким электродным потенциалом галенита по сравнению с халькопиритом и большей электропроводностью галенита по сравнению со сфалеритом, хотя последний и является более электроотрицательным минералом.

Электрохимическое растворение имеет большое значение для повышения содержания металлов в бескислородных водах, взаимодействующих с глубоко залегающими рудными телами.

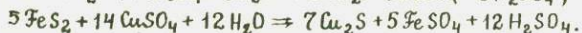
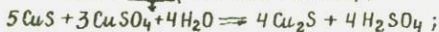
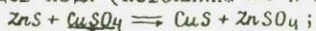
Большое влияние на интенсивность окисления оказывает характер жильной массы и текстура рудных тел, водопроницаемость рудоотрашающих пород и условия их залегания. Чем труднее разрушается жильная масса и вмещающие породы, тем труднее доступ окисляющих растворов к рудным минералам. Так, при прочих равных условиях руда с карбонатной жильной массой окисляется быстрее, чем руда существенно кварцевая. Сплошные руды окисляются быстрее, чем вкрапленные. Если рудное тело залегает среди хорошо водопроницаемых пород, процесс окисления сульфидов протекает довольно быстро. В том же случае, когда рудоотрашающие породы сильно уплотнены и практически водонепроницаемы, процесс окисления сульфидов протекает чрезвычайно медленно.

Процесс окисления сульфидов, начавшись под воздействием свободного кислорода, в дальнейшем протекает более интенсивно под влиянием тех продуктов окисления, которые сами являются сильными окислителями. К таковым относятся H_2SO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4$. Переход сульфидов металлов в сульфаты, эти соединения подвергаются восстановлению. Протекают следующие реакции:



В водной среде в условиях постоянного притока свободного кислорода $FeSO_4$, свободная сера и H_2S энергично окисляются соответственно до $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4 , которые опять окисляют сульфиды.

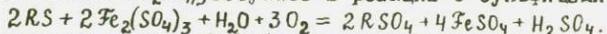
Окисляющая способность CuSO_4 наиболее заметно проявляется, по данным С.С.Смирнова, в зоне вторичного обогащения сульфидных руд, где ощущается недостаток или полное отсутствие свободного кислорода. При взаимодействии CuSO_4 с первичными сульфидными минералами происходят реакции, сопровождающиеся образованием вторичных сульфидов меди (ковеллина CuS и халькозина Cu_2S):



Эти уравнения реакций разработаны на основании экспериментальных исследований, проведенных при различных температурах и без доступа кислорода. Воздействуя на сульфиды, CuSO_4 приводит, как видно из рассмотренных реакций, к накоплению в подземных водах свободной H_2SO_4 , вызывающей дальнейшее окисление сульфидов и дополнительное обогащение руд сульфатными ионами и ионами тяжелых металлов.

Значительно интенсивней процессы окисления протекают в присутствии тионовых бактерий, которые в процессе своей жизнедеятельности окисляют серу и содержащие серу соединения. Одни виды тионовых бактерий (*Thiobacillus thiooxidans*, *Th. ferrooxidans*): используют для этой цели свободный кислород, другие - кислород, связанный в тех или иных соединениях (например, *Thiobacillus denitrificans* окисляет сульфиды, восстанавливая NO_3^- и NO_2^- до N_2).

Наиболее активизируются процессы окисления сульфидов под влиянием *Th. ferrooxidans*, превращающего FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в условиях низких значений pH, когда химически этот процесс протекает чрезвычайно слабо. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ вступает в реакцию с сульфидами:



В результате реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ восстанавливается до FeSO_4 и образуется H_2SO_4 , которая частично также окисляет сульфиды, а частично, диссоциируя на 2H^+ и SO_4^{2-} , приводит к дополнительному снижению величины pH. В присутствии бактерий FeSO_4 опять окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и реакции повторяются вновь.

Экспериментальными исследованиями установлена значительная роль микроорганизмов в обогащении руд тяжелыми металлами. Так, при участии *Th. ferrooxidans* меди из халькопирита переходит в раствор в 10 раз, а железа из колчеданной руды в 200 раз больше, чем в опытах без бактерий [39]. Исследования, проведенные

Л.Е.Крамаренко (1962), показали, что рудные месторождения, воды которых заселены активными тионовыми бактериями, обычно выделяются обширными родными ореолами рассеяния.

Рудные воды, выходя за пределы рудных тел, вступают во взаимодействие с вмещающими породами и фоновыми водами. Формируются ореольные воды, по мере удаления от рудного тела постепенно изменяющие свой химический состав.

Первоначально кислые сульфатные воды, растворяя частично вмещающие породы, несколько увеличивают свою минерализацию, рН их при этом повышается и, как следствие, снижается концентрация рудообразующих металлов. Одновременно воды обогащаются теми металлами, которые находятся в породообразующих минералах в виде изоморфной примеси. Таким путем в ореольных водах могут появиться металлы, которые отсутствуют в рудах. Например, в ореольных водах медноколчеданных месторождений Урала отмечается повышенная распространенность Ni . Вмещающие основные эффузивы также характеризуются повышенным содержанием этого элемента, в то время как в рудных телах его содержание не превышает кларковых значений.

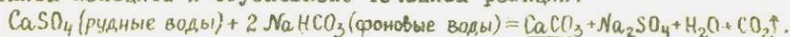
В результате взаимодействия с фоновыми водами растекающиеся рудные воды снижают свою минерализацию и кислотность. Повышение рН приводит к повышению концентрации HCO_3^- , что вызывает выпадение в осадок металлов, контролем содержания которых является растворимость их гидроксидов и основных карбонатов и сульфатов. Содержание тяжелых металлов уменьшается также за счет сорбции их выпадающими коллоидами $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, которыми весьма часто обогащены рудные воды.

Ореольные концентрации рудообразующих металлов резко отличаются как от рудных, так и от фоновых. Содержание тяжелых металлов в рудных водах достигает десятков, сотен и тысяч мг/л, в то время как в ореольных водах оно составляет только десятые, сотые и тысячные доли мг/л. Фоновые же концентрации обычно в десятки раз ниже ореольных.

По мере удаления от рудных тел в водах отмечается постепенное снижение концентрации тяжелых металлов и обеднение их компонентного состава. Вначале из вод исчезают металлы, произведение растворимости (ПР) гидроксидов и карбонатов которых не превышает $n \cdot 10^{-30}$ - Sb, Bi, Nb, Hg, Cd, Sn и др. Повышенные содержания

этих металлов обычно не выходят за пределы рудных вод. Затем перестают обнаруживаться металлы, имеющие ПР гидроокисей и карбонатов около $n \cdot 10^{-20}$ (Pb, Cu и др.). На значительном удалении от рудных тел (около 2-5 км и иногда более) обнаруживаются Zn, Ni, Mn и другие металлы, ПР гидроокисей и карбонатов которых составляет $n \cdot 10^{-17} - n \cdot 10^{-16}$.

При взаимодействии рудных вод с фоновыми, помимо изменений в микрокомпонентном составе, происходит нередко формирование своеобразных химических типов подземных вод. Так как сульфидное оруденение залегает чаще всего в вулканогенно-осадочных толщах, где фоновые воды имеют обычно гидрокарбонатный натриевый состав, то в периферических частях водных ореолов рассеяния возникает сульфатные натриевые воды. Появление этих вод сопровождается выпадением кальцита и обусловлено течением реакции:



Таким образом, водные ореолы рассеяния сульфидных месторождений имеют весьма сложное неоднородное строение, что следует учитывать при проведении гидрогеохимических поисковых исследований.

5.4. Формирование водных ореолов рассеяния несульфидных рудных месторождений

В настоящее время водные ореолы рассеяния известны не только для сульфидных, но и для некоторых силикатных, окисных и карбонатных рудных месторождений, например, для месторождений бериллия, олова, титана, бора, редких элементов.

Несульфидные рудные минералы, особенно окислы и силикаты, отличаются весьма низкой растворимостью и высокой химической устойчивостью. Это обстоятельство долгое время служило препятствием для постановки гидрогеохимических поисковых исследований. Однако в последние годы установлено, что в условиях гипергенеза процесс разрушения этих минералов не ограничивается простым растворением. Под влиянием органических кислот, растворенной CO_2 возникают коллоиды и металлоорганические комплексы, вытесняются основания родородом, протекает гидролиз и т.п. Все это приводит к обогащению вод рудными элементами в количествах, позволяющих улавливать их современными методами анализа.

В результате одновременного разрушения сопутствующих минералов и вмещающих пород воды также несколько обогащаются и другими микрокомпонентами. Например, по данным С.Р. Крайнова [40], в

подземных водах большинства месторождений редких элементов всегда отмечаются повышенные концентрации фтора и редкоземельных элементов. Общий же химический состав подземных вод несulfидных рудных месторождений изменяется чрезвычайно слабо.

5.5. Гидрогеохимические поисковые признаки рудных месторождений

Из приведенных выше данных видно, что одним из показателей, позволяющих отличать воды, связанные с рудной минерализацией, от вод фоновых, является своеобразный микрокомпонентный состав.

Состав и поведение микрокомпонентов в водах рудных месторождений зависят от многих факторов, главным образом от минерального и генетического типа руд, характера вмещающих пород, геологических и гидрогеологических условий. Для каждого типа месторождений, а также для месторождений одного и того же типа, но залегающих в районах с различными природными условиями, состав микрокомпонентов своеобразен. Тем не менее у него есть и общая, характерная особенность, а именно: в водах всех рудных месторождений всегда прослеживается та или иная ассоциация рудообразующих элементов. В водах, не связанных с рудной минерализацией, такая "парагенетическая" ассоциация элементов отсутствует. Отмеченная особенность является весьма надежным поисковым критерием всех типов рудных месторождений, поэтому при проведении гидрогеохимических исследований и интерпретации их результатов серьезное внимание уделяется именно комплексу микроэлементов.

В таблице 5 приведены наиболее распространенные ассоциации микрокомпонентов в водах основных типов рудных месторождений. Эти данные используются для предварительной оценки возможного типа выявленного оруденения.

Помимо определенной ассоциации микрокомпонентов, большое поисковое значение имеют также повышенные концентрации отдельных элементов. Наиболее контрастные гидрогеохимические аномалии образуют элементы рудных минералов. Контрастность аномалий, обусловленных металлами-спутниками, сопутствующими минералами и изоморфной примесью в минералах вмещающих пород, обычно незначительна. Отсюда следует, что чем выше в водах концентрация того или иного элемента и чем контрастнее его аномалия (по отношению к фоновым водам), тем более вероятно, что этот элемент входит в состав руд выявленной зоны минерализации. Элементы с наиболее контрастными содержа-

ниями называют основными, или редуцими. Они составляют поисковую ассоциацию компонентов.

Таблица 5

Наиболее распространенные ассоциации микрокомпонентов в родных ореолах основных типов рудных месторождений (составлена по материалам [30, 41])

Тип месторождений	Комплекс микрокомпонентов в родных ореолах
Медно-никелевые (в основных породах)	<u>Ni</u> , <u>Cu</u> , <u>Zn</u> , <u>Co</u> , <u>Ag</u> , Ba, Sn, Pb, U
Медноколчеданные (в метаморфизованных вулканогенноосадочных породах)	<u>Cu</u> , <u>Zn</u> , <u>Pb</u> , <u>As</u> , <u>Mo</u> , Cd, Ni, Ag, Mn, <u>Hg</u> , <u>Ge</u> , <u>Se</u>
Полиметаллические	<u>Pb</u> , <u>Zn</u> , <u>Ag</u> , <u>Cu</u> , <u>Cd</u> , <u>Mo</u> , <u>Sb</u> , <u>Ni</u> , Co, Ba, Ti, V, Cr
Медно-молибденовые (порфириновые)	<u>Mo</u> , <u>Cu</u> , <u>Ag</u> , <u>As</u> , Co, Zn
Титаномагнетитовые	<u>Ti</u> , <u>Fe</u> , Ni, Co, Cr
Золоторудные	<u>Au</u> , <u>Ag</u> , <u>Sb</u> , <u>As</u> , Bi, Sn, Mo, Zn, Cu
Ртутные и сурьмяно-ртутные	<u>Hg</u> , <u>Sb</u> , <u>As</u> , <u>Ag</u> , Se, Cu, Zn, B, F
Редкометалльные (в кварцевых жилах и грейзенах)	<u>W</u> , <u>Sn</u> , <u>Mo</u> , Zn, Cu
Оловянные (в коре выветривания)	<u>Sn</u> , <u>W</u> , Mo, Cu, Zn, Mn, Ti

Примечание: подчеркнуты основные (редуцие) компоненты.

Концентрация основных элементов в родах несulfидных рудных месторождений обычно невелика - от десятых долей до десятков мкг/л. Воды же sulfидных месторождений характеризуются более широким комплексом тяжелых металлов и более высокой (на несколько порядков) концентрацией основных элементов - от долей до сотен мкг/л.

Ранее было показано, что несulfидная рудная минерализация вызывает изменения только в микрокомпонентном составе руд, следовательно, особенности этого состава являются единственным

гидрогеохимическим признаком несulfидных рудных месторождений. Воды сульфидных месторождений имеют и другие характерные отличия: высокую концентрацию сульфатных ионов и чаще всего сульфатный состав вод, повышенную минерализацию, пониженное значение рН, обуславливающее отсутствие или пониженную концентрацию гидрокарбонатных ионов, или наоборот, повышенное содержание свободной углекислоты. Все перечисленные особенности наряду с особенностями микрокомпонентного состава являются гидрогеохимическими признаками сульфидного оруденения.

Гидрогеохимические поисковые признаки делят также на прямые и косвенные. К прямым относят аномальные содержания в водах металлов, определяющих промышленную ценность рудных тел, например, меди - для меднорудных месторождений, молибдена - для молибденовых. К косвенным признакам относят всевозможные изменения химического состава подземных вод, обусловленные влиянием сульфидной минерализации: повышенную минерализацию вод, повышенные концентрации SO_4 и металлов-спутников и пониженные значения рН. Многие косвенные признаки устойчивей, чем прямые, поэтому площади распространения их более значительны и могут быть легче выявлены. В неизученных районах при проведении поисковых исследований использование косвенных признаков часто более рационально, чем использование прямых признаков. Значение тех или иных гидрогеохимических поисковых признаков зависит от масштаба и детальности работ.

Для оценки металлогенических особенностей района имеют значение не только концентрации тех или иных металлов, но и их распространенность, или встречаемость, которая определяется отношением числа случаев обнаружения того или иного элемента к общему количеству проанализированных родных проб.

В качестве поискового признака некоторые исследователи предлагают использовать обитающие в водах сульфатовосстанавливающие и тионовые бактерии, а также специфическую микрофлору, приспособившуюся к высоким концентрациям элементов рудной минерализации [30, 42].

По мере дальнейшего развития рудопоисковых гидрогеохимических исследований могут быть выявлены новые поисковые признаки.

Помимо общих гидрогеохимических признаков, интерес представляют также частные поисковые признаки, характерные для конкрет-

ного района и устанавливаемые на основании изучения его геохимических и гидрогеохимических особенностей. Например, в аридных районах, где повышенные концентрации SO_4^{2-} могут возникать как в результате окисления сульфидных руд, так и за счет концентрирования вод при испарении, в качестве поискового признака используют $\frac{\gamma SO_4}{\gamma Cl}$ [12]; в гумидных районах Сибири, где источником SO_4^{2-} могут также служить загипсованные породы, используют коэффициент $\frac{\gamma SO_4}{\gamma Ca}$, который в случае окисления сульфидов значительно больше единицы, иногда в десятки раз [30]; в Норильском районе используют отношение $\frac{Ni}{Cu}$, в водах медно-никелевых месторождений достигающее 1000, по мере удаления от рудных тел резко уменьшающиеся и в водах, не связанных с рудными телами, не превышающее 0,2 [30]; в том же Норильском районе поисковым признаком медно-никелевого оруденения являются хлоридные воды различного катионного состава повышенной минерализации, которые, как показали исследования, генетически связаны с рудоносными интрузиями [31].

Гидрогеохимические поисковые критерии необходимо использовать комплексно с результатами других поисковых методов. Только в этом случае можно сделать правильные выводы о перспективности опоскованной площади.

5.6. О методике гидрогеохимических исследований

Гидрогеохимические рудопоисковые исследования проводятся обычно в три этапа.

Задачей первого этапа (рекогносцировочных исследований) является общая оценка перспектив региона на наличие рудной минерализации и выделение перспективных для дальнейших исследований территорий. Исследования проводят путем выборочного опробования родопроявлений, характеризующих важнейшие комплексы пород, контакты, зоны тектонических нарушений. Пробы подвергают общему химическому и спектральному анализам на типовые микроэлементы, исходя из общих металлогенических особенностей региона.

Задача второго (поискового) этапа заключается в обнаружении водных ореолов и в выделении возможных рудных полей. Исследования проводят в комплексе с другими видами поисков на перспективных территориях. Опробованию подвергают источники, приуроченные к понижениям эрозионного или тектонического происхождения,

и искусственно вскрытые неглубоко (до 2-3 м) залегающие грунтовые воды. Пробы подвергают химическому (общему и специальному) и спектральному анализу. После установления редущих гидрогеохимических поисковых признаков число определяемых элементов может быть сокращено.

Задачей третьего этапа является установление пригоды наиболее перспективных гидрогеохимических аномалий и выявление отдельных рудных тел. Исследования проводят в пределах обнаруженных рудных полей, подвергая опробованию поверхностные воды и все водопроявления подземных вод на поверхности, в горных выработках и буровых скважинах. Пробы анализируют как на общий химический состав, так и на основные поисковые компоненты, характерные для данного типа месторождений.

Следует отметить, что единая методика проведения и интерпретации гидрогеохимических поисков рудных месторождений пока еще не разработана. Из числа имеющейся методической литературы наибольшего внимания заслуживают методические указания Г.А.Голевой, С.Р.Крайнова и И.Ю.Соколова [41] и методическое руководство, опубликованное П.А.Удоловым с соавторами [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Посохов Е.В. Гидрогеохимия. Курс лекций. Новочеркасск, НПИ, 1974.
2. Толстихин Н.И. О классификации природных вод по химическому составу и их нумерация. Известия Забайкальского филиала географического общества, т. II, вып. 3, 1966.
3. Дуров С.А. Синтез в гидрохимии. Ростовское книжное издательство, 1961.
4. Чердинский С.Н. Гигиенические вопросы водоснабжения сельских населенных мест. М., "Медицина", 1965.
5. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970.
6. Сарченко П.С. Содержание йода в почвах и водах УССР (к вопросу об эндемии зоба). "Проблемы эндокринологии и гормонотерапии", 1955, № 1.
7. Косицкий Г.И. Цивилизация и сердце. М., "Наука", 1971.

8. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М., Стройиздат, 1968.
9. Пасс В.В., Попов Р.В., Черненко И.М. Об агрессивных свойствах подземных и шахтных вод Кризорожского железорудного бассейна. Изв. вузов "Геология и разведка", 1969, № 4.
10. Почвы аридной зоны как объект орошения. Под ред. В.В. Егорова и Н.Г. Минашиной. М., "Наука", 1968.
11. Левинсон А. Введение в поисковую геохимию. М., "Мир", 1976.
12. Бродский А.А. Основы гидрогеохимического метода поиска сульфидных месторождений. М., "Недра", 1964.
13. Карцер А.А., Вагин С.Б., Яворчук и др. Возможность практического использования гидрогеологических критериев для оценки скопления углеводородов. М., ВНИОЭНГ, 1975.
14. Карцер А.А. Основы геохимии нефти и газа. М., "Недра", 1969.
15. Леворсен А.И. Геология нефти. М., Гостоптехиздат, 1958.
16. Рассел У.Л. Основы нефтяной геологии. М., Гостоптехиздат, 1958.
17. Соколов В.А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., "Недра", 1965.
18. Швец В.М. Органические вещества в подземных водах. М., "Недра", 1973.
19. Кудельский А.В. Гидрогеология, гидрогеохимия Яода. Минск, "Наука и техника", 1976.
20. Никаноров А.М. Связь Яода с органическим веществом и оценка его как гидрохимического показателя нефтегазоносности. В сб.: Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. Минск, "Наука и техника", 1971.
21. Зорькин Л.М., Стадник Е.В., Сошников В.К. и др. Гидрогеохимические показатели оценки перспектив нефтегазоносности локальных структур. М., "Недра", 1974.
22. Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М., "Недра", 1970.
23. Козлов В.Ф. Закономерности распределения и нефтепоисковое значение органических веществ в подземных водах. В сб.: Прогнозирование нефтегазоносности по гидрогеологическим данным. Л., НИГРИ, 1973.
24. Герасюто З.С. Органическое вещество и его нефтепоисковое значение. В кн.: Нефтепоисковые гидрогеологические критерии. Л., "Недра", 1969.
25. Богомолов Г.В. и др. Гидрогеология Волго-Уральской нефтегазо-

- носной области. М. "Недра", 1967.
26. Савченко В.П. Аргон и гелий как индикаторы условий происхождения нефти и газа и формирования их залежей. - "Газовая промышленность", 1958, № 5.
27. Соколов В.А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., "Недра", 1966.
28. Ермолаев В.Г., Котов В.С., Матвиенко В.Н. и др. Особенности гидрогеологии Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. В сб: Проблемы нефтегазоносности Краснодарского края. М., "Недра", 1973.
29. Албул С.П. Рудопоисковая гидрогеохимия. М., УДН, 1969.
30. Удодов П.А. и др. Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. М., "Недра", 1975.
31. Кузьмин Е.Е. Эффективность гидрогеохимического метода поисков сульфидных медно-никелевых месторождений в условиях многолетней мерзлоты (на примере северо-запада Сибирской платформы). Автореферат канд. дисс., НПИ, 1970.
32. Гинзбург И.И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд редких металлов. М., Госгеолиздат, 1957.
33. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов. М., "Высшая школа", 1975.
34. Гаврусевич Б.А. Основы общей геохимии. М., "Недра", 1968.
35. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., "Недра", 1972.
36. Сауков А.А. Геохимия. М. "Наука", 1966.
37. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л., АН СССР, 1955.
38. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., ЛГУ, 1967.
39. Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликowa Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. М., АН СССР, 1962.
40. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., "Недра", 1973.
41. Голева Г.А., Крайнов С.Р., Соколов И.Д. Методические указания по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. М., "Недра", 1968.
42. Белякова Е.Е., Резников А.А., Крамаренко Л.Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1962.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Графическое изображение химического состава природных вод	4
Глава 2. Оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей	13
2.1. Вода для хозяйственно-питьевых целей	13
2.2. Вода для технических целей	20
2.3. Оценка подземных вод орошения	26
Глава 3. Элементы поисковой гидрогеохимии	33
3.1. Водные ореолы рассеяния и гидрогеохимические аномалии	35
Глава 4. Гидрогеохимические поиски месторождений нефти и газа	39
4.1. Общие сведения о месторождениях нефти и газа	40
4.2. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности	44
4.2.1. Общий ионно-солевой и микрокомпонентный состав подземных вод	45
4.2.2. Органическое вещество	49
4.2.3. Изотопный состав подземных вод	54
4.2.4. Газовая составляющая подземных вод	55
4.3. Методика оценки перспектив нефтегазоносности по гидрогеохимическим показателям	61
Глава 5. Гидрогеохимические поиски рудных месторождений	64
5.1. Общие сведения о рудных месторождениях	64
5.2. Особенности миграции металлов в воде	66
5.3. Особенности формирования водных ореолов рассеяния сульфидных месторождений	70
5.4. Формирование водных ореолов рассеяния несulfидных рудных месторождений	78
5.5. Гидрогеохимические поисковые признаки рудных месторождений	79
5.6. О методике рудопоисковых гидрогеохимических исследований	82
Литература	83

ПОСОХОВ Ефим Васильевич
ПРОКОФЬЕВА Нина Михайловна

ГИДРОГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Учебное пособие

Редактор Михайлова О.А.
Техн. редактор Лидум А.В.

Подписано к печати 28.03.78г. № 04240

Формат бумаги 60x84 ¹/₁₆ Типографская №2

Объем 5,11 усл. п.л. 5,11 уч.-изд. п.л.

Тираж 900 экз. Заказ № 575 Цена 50 коп.

Типография политехнического института г. Новочеркасск,
Ростовская обл., ул. Просвещения, 132.

Цена 50 коп.

2546