

С.Р. КРАЙНОВ
В.М. ШВЕЦ

ОСНОВЫ
ГЕОХИМИИ
ПОДЗЕМНЫХ
ВОД

Крайнов С. Р., Швец В. М. Основы геохимии подземных вод. — М.: Недра, 1980.— 285 с.

В книге рассматриваются теория и методы современной геохимии подземных вод на основе новейших материалов об их вещественном составе и процессах формирования.

Монография состоит из трех частей: первая посвящена физико-химическим основам гидрогеохимии; вторая — гидрогеохимической зональности как глобальному явлению и геохимии типоморфных элементов; третья — наиболее актуальным вопросам прикладной геохимии подземных вод. В книге приводится также геохимическая характеристика современных химико-аналитических методов, используемых при изучении химического состава подземных вод.

Книга предназначена для гидрогеологов, работающих в различных областях теоретической и прикладной гидрогеохимии, а также для геологов, геохимиков, биогеохимиков и химико-аналитиков, имеющих дело с подземными водами. Она может быть полезна также студентам вузов гидрогеологической и геохимической специальностей.

Табл. 52, ил. 41, список лит. — 239 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гидрогеохимическая проблематика занимает важное место в разработке новых методов решения научных и практических задач различных областей гидрогеологии. Быстрый рост потребления подземных вод для различных нужд народного хозяйства, вовлечение в сферу использования солоноватых, соленых вод и рассолов повышают требования к их качественной характеристике.

Без достаточно полных сведений о вещественном составе подземных вод, процессах его формирования и изменения под влиянием естественных и искусственных факторов сейчас практически невозможно серьезное решение многих гидрогеологических проблем, среди которых следует назвать: поиски и разведку подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения и орошения; более полное использование промышленных вод; углубленное изучение минеральных лечебных вод; дальнейшую разработку и внедрение гидрогеохимического метода поисков рудных и нефтяных месторождений; развитие нового перспективного метода подземного выщелачивания для разработки месторождений полезных ископаемых; прогноз гидрогеохимических процессов и явлений, возникающих в результате инженерно-хозяйственной деятельности человека, и др.

Перечисленные задачи могут быть решены на высоком научно-методическом уровне лишь при условии, если специалисты овладеют и будут широко использовать современные средства и методы геохимии подземных вод, ознакомлению с которыми посвящена настоящая монография.

Авторы книги использовали накопленный отечественный и зарубежный опыт гидрогеохимических исследований, а также результаты собственных работ в области геохимии подземных вод. Большое внимание уделено новым методам гидрогеохимии, кото-

рые позволяют получать количественное решение многих важных научных и прикладных задач гидрогеологии. Среди них прежде всего следует назвать использование достижений физико-химической термодинамики и гидродинамики, дающих возможность создавать принципиальные количественные модели гидрогеохимических систем.

Главы II—VII, IX—XIII написаны С. Р. Крайновым, главы I, VIII, разделы X.5, XI.2, а также «Биохимические процессы» в разделе VII.3 — В. М. Швецом.

При работе над книгой отдельные ее положения были обсуждены с Г. А. Волковым, В. К. Кирюхиным, Л. П. Крайновой, А. Д. Миллером, Б. Н. Рыженко, С. И. Смирновым, И. Ю. Соколовым, Г. А. Соломиным, А. В. Щербаковым. Существенную помощь в техническом оформлении рукописи авторам оказали В. М. Тулинова, Н. Н. Соболева, Н. Г. Петрова, Т. Л. Бюрок. Всем им авторы выражают искреннюю благодарность.

В процессе работы над книгой мы получили много ценных советов и критических замечаний от коллег по специальности: Г. А. Волкова, В. К. Кирюхи, Л. П. Крайновой, А. Д. Миллера, Б. Н. Рыженко, С. И. Смирнова, И. Ю. Соколова, Г. А. Соломина, А. В. Щербакова, В. М. Тулиновой, Н. Н. Соболевой, Н. Г. Петровой, Т. Л. Бюрок. Мы благодарим их за их участие в обсуждении отдельных глав и разделов книги. Мы также благодарим В. М. Тулинову, Н. Н. Соболеву, Н. Г. Петрову, Т. Л. Бюрок за их помощь в оформлении рукописи.

Мы благодарим также В. М. Тулинову, Н. Н. Соболеву, Н. Г. Петрову, Т. Л. Бюрок за их помощь в оформлении рукописи.

Мы благодарим также В. М. Тулинову, Н. Н. Соболеву, Н. Г. Петрову, Т. Л. Бюрок за их помощь в оформлении рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогеохимия* изучает вещественный состав подземных вод, процессы его формирования, историю и миграцию химических элементов в подземной гидросфере.

Задачи геохимического изучения подземных вод в наши дни разносторонни и органически связаны со многими разделами наук о Земле. Они включают [Состояние и задачи..., 1978]: 1) изучение геохимической истории подземных вод как природного явления, играющего исключительно большую роль в жизни человека, в истории земной коры и особенно подземной части биосферы; 2) оценку подземных вод как полезного ископаемого (воды питьевые, для хозяйственно-технического водоснабжения, лечебные, промышленные и термальные); 3) изучение подземных вод как фактора формирования и разрушения месторождений полезных ископаемых (нефть, газ, минеральные месторождения); 4) исследование подземных вод как фактора литогенеза и подземной химической эрозии горных пород; 5) изучение подземных вод как фактора, определяющего инженерно-геологические свойства горных пород; 6) оценку подземных вод как среды нахождения инженерных сооружений; 7) поиски полезных ископаемых по гидрогеохимическим признакам; 8) решение задач региональной динамики подземных вод и др. Столь широкая проблематика гидрогеохимических исследований исходит из особой роли подземных вод в истории Земли [В. И. Вернадский, 1960]. Гидрогеохимия включает теоретические исследования, вытекающие из логики внутреннего ее развития и прикладные работы, выполняющиеся для удовлетворения практических запросов производственно-хозяйственной деятельности человека и основывающиеся на результатах теоретических исследований. Важнейшей теоретической проблемой гидрогеохимии является проблема формирования химического и газового состава подземных вод. Она является основой для решения всех прикладных гидрогеохимических задач. Среди них прежде всего следует назвать оценку качества питьевых и технических подземных вод, так как общая

* Авторы, вслед за А. М. Овчинниковым и Е. В. Посоховым, считают термины *гидрогеохимия* и *геохимия подземных вод* синонимами.

минерализация и содержание в них тех или иных компонентов существенно влияют на возможный характер их использования и оценку ресурсов. В настоящее время гост нормирует многие макро- и микрокомпоненты подземных питьевых вод, что увеличивает значимость гидрогеохимических исследований в проблеме питьевых вод. Задача этих исследований — не только контроль за качеством подземных вод на различных стадиях гидрогеологических работ, но и прогнозирование этого качества при различных режимах эксплуатации месторождений подземных вод. Все эти вопросы, особенно в связи с необходимостью охраны подземных вод от загрязнения, приобретают все большее значение в *геохимии питьевых подземных вод*.

Хорошо известна роль растворенных в воде веществ при использовании минеральных вод в лечебных целях. Применение их основано главным образом на наличии в этих водах физиологически активных компонентов химического и газового состава. *Геохимия минеральных лечебных вод* представляет самостоятельную часть гидрогеохимии.

В настоящее время весь получаемый йод и большая часть брома для использования в народном хозяйстве СССР добываются из подземных промышленных вод. На повестку дня все острее встает вопрос о комплексном извлечении из промышленных вод более широкого круга ценных компонентов — лития, рубидия, стронция, бора, германия, цезия и др. Геохимические аспекты этой большой и сложной проблемы, имеющей важное народнохозяйственное значение, рассматриваются в *геохимии промышленных подземных вод*.

Благодаря трудам гидрогеохимиков в практику геологопоисковых работ все шире внедряется гидрогеохимический метод поисков разных полезных ископаемых — цветных и редких металлов, солей, нефти, газа. Именно вследствие разработки и практического применения гидрогеохимических методов поисков в последние 15—20 лет значительно продвинулись вперед научно-методические работы в области химического анализа подземных вод, которые помогли изучить геохимию многих элементов (в том числе редких и рассеянных), органических веществ и растворенных газов. Это направление в гидрогеохимии получило название *рудопоисковой и нефтегазопоисковой гидрогеохимии*. Познание процессов взаимодействия вод с вмещающей их средой необходимо при применении нового прогрессивного метода разработки месторождений полезных ископаемых — подземного выщелачивания. Активизация процессов концентрирования химических элементов в водах до промышленных концентраций в будущем позволит эксплуатировать ныне нерентабельные месторождения многих полезных ископаемых, в частности, руд редких и рассеянных элементов.

Знание химического состава подземных вод используется и в мелiorативной гидрогеологии. Количество земель, орошаемых

подземной водой, с каждым годом увеличивается; в то же время известно, что содержащиеся в водах компоненты по-разному влияют на произрастание сельскохозяйственных культур. Поэтому изучение геохимии элементов в водах, применяемых для орошения, должно широко развиваться.

Формирование гидрогеохимии как научного направления связано с именем академика В. И. Вернадского. Несмотря на то что химический состав подземных вод изучался давно, именно В. И. Вернадский впервые научно сформулировал содержание гидрогеохимии в докладе, прочитанном в Российском минералогическом обществе весной 1929 года под названием «О классификации и химическом составе природных вод» [В. И. Вернадский, 1929]. Многие идеи В. И. Вернадского, изложенные в этом докладе и развитые позднее в его широко известном фундаментальном труде «История природных вод», легли в основу гидрогеохимии. Следует отметить, что в этой работе он систематизировал накопленный к 30-м годам фактический материал по химическому и газовому составу подземных вод, взяв за основу классификации условия нахождения воды в природе, ее физическое состояние, концентрацию солей, газовый состав, преобладание тех или иных химических элементов. В. И. Вернадский установил также основные компоненты природных водных растворов: сам растворитель, растворенные вещества, газы, изотопы. Он считал, что геохимическая история компонентов природных растворов должна изучаться с учетом миграции природных вод и их участия в непрерывных кругооборотах. Среди них он выделил: 1) большой гидрологический кругооборот (атмосферные воды — наземные и подземные воды континентов — морские воды); 2) влагообмен между верхними пластовыми водами и водяными парами; 3) переход иловых морских вод в пластовые воды.

В. И. Вернадский сформулировал положение о единстве природных вод. Он считал, что в геологическом времени все водные массы земной коры составляют единое целое, находясь в сложном динамическом равновесии. Им было показано, что это единство определяется сложными системами взаимодействий вода — порода — газ — живое вещество. В этой связи, по В. И. Вернадскому, подземные воды надо рассматривать как часть общей системы природных вод Земли, а геохимию подземных вод — как часть химии природных вод. Однако следует подчеркнуть, что нахождение подземных вод в геологической системе земной коры, существование их внутри горных пород определяют их интенсивное взаимодействие с этими горными породами и подчинение динамики этих взаимодействий геологическим процессам. Это выделяет подземные воды из общей системы природных вод и побуждает рассматривать геохимию подземных вод в качестве дисциплины, использующей методы познания явлений не только из гидрохимии, но и всего комплекса геологических наук — геологии, гидрогеологии, геохимии и др.



Николай Климентьевич Игнатович
(1899—1950)

Крупный вклад в развитие гидрогеохимии внес Н. К. Игнатович, впервые сформулировавший понятие гидрогеологической зональности как «основной гидрогеологический закон», увязывающий в одно целое гидрогеодинамические и гидрогеохимические особенности структур. В своих статьях начала 40-х годов и труде «Гидрогеология Русской платформы» (1948 г.) Н. К. Игнатович отчетливо показал зависимость гидрогеохимической зональности от динамики подземных вод. Работы Н. К. Игнатовича послужили импульсом в развитии региональной гидрогеохимии, радиогидрогеологии, нефте- и рудопоисковой гидрогеохимии, учения о геологической деятельности подземных вод при образовании нефтяных и рудных месторождений.

Г. Н. Каменский в учении о генетических типах подземных вод учитывал комплекс генетических процессов как геохимического, так и гидрогеодинамического характера. Используя понятия А. Е. Ферсмана о генетических циклах в геохимии, он [Г. Н. Каменский, 1947] выделил следующие генетические циклы в истории подземных вод:

1) инфильтрационный, или континентальный, связанный с инфильтрацией атмосферных вод, с комплексом геохимических процессов, идущих в верхней зоне земной коры под влиянием атмосферных факторов — выветривания, почвообразования, жизнедеятельности организмов;

2) морской или осадочный, связанный с проникновением морских вод в процессе осадконакопления и в дальнейшем с процес-

Григорий Николаевич Каменский
(1892—1959)



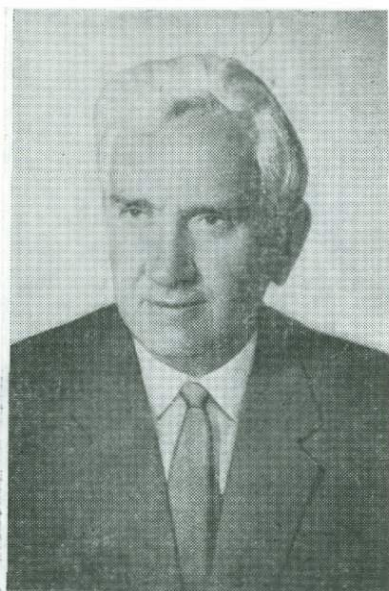
сами диагенеза осадков и метаморфизации заключенных в них вод;

3) метаморфический и магматический, к которым относятся процессы формирования глубинных вод, связанные с термальным, динамическим и региональным метаморфизмом и магматическими процессами.

Идеи о генетических циклах в гидрогеологии Г. Н. Каменский развивал в своих работах по региональной гидрогеологии, динамике и режиму подземных вод и др. В 1955 г. на Всесоюзном совещании по вопросам формирования подземных вод он выступил с основополагающим докладом, в котором подробно и всесторонне рассмотрел проблему формирования подземных вод, в том числе их химического состава [Г. Н. Каменский, 1958]. Рассмотренные в этом докладе положения о состоянии и путях дальнейшего развития проблемы, как показало состоявшееся в 1976 г. Всесоюзное совещание по формированию химического состава подземных вод, актуальны и в настоящее время.

Первой обобщающей работой по основам гидрогеохимии, в течение многих лет являвшейся единственным учебным пособием для студентов вузов, явилась монография А. М. Овчинникова «Минеральные воды» (1963 г.). В ней на современном (для того времени) физико-химическом уровне были приведены главные положения теории растворов, рассмотрены основные процессы формирования минерального и газового состава подземных вод, дана систематизация ионного и газового состава, показано влияние

Александр Михайлович Овчинников
(1904—1969)



окислительно-восстановительных условий на миграцию химических элементов, описаны закономерности формирования различных типов минеральных вод. В следующей крупной работе «Гидрогеохимия» (1970 г.) А. М. Овчинников систематически изложил основное содержание курса гидрогеохимии, который он в течение многих лет читал во МГРИ. В этой монографии рассмотрены гидрогеохимическая зональность водонапорных систем, условия и факторы миграции химических элементов в подземных водах, процессы формирования их химического состава, изложены основы методики гидрогеохимических поисков месторождений полезных ископаемых и составления гидрогеохимических карт. Большое внимание в работе уделено гидрогеохимической характеристике почти 20 химических элементов, наиболее характерных для состава подземных вод месторождений полезных ископаемых (нефть и газ, соли, черные, цветные и редкие металлы).

В современной гидрогеохимии получены совершенно новые данные о химическом и газовом составе подземных вод. Прежде всего это связано: 1) с большим объемом глубокого бурения (особенно в нефтегазоносных областях), в результате которого получена качественно новая информация о химическом составе подземных вод глубоких зон земной коры; 2) с применением новых аналитических методов для изучения химического и газового состава подземных вод. В результате получены сведения о распределении в подземных водах большого числа (~80) химических элементов, органических веществ, микрофлоры и газов.

Процесс изучения геохимии подземных вод включает: а) эмпирическое описание гидрогеохимических явлений в их пространственной и временной последовательности, анализ этих явлений на основе методов традиционных геологических наук; б) изучение гидрогеохимических явлений на основе их экспериментального воспроизведения и моделирования; в) построение теоретических моделей этих явлений и изучение их на основе точных методов физико-химической термодинамики и гидродинамики.

Последнее наиболее сложно, так как применение методов физико-химической термодинамики и гидродинамики в геохимии подземных вод имеет свои положительные и отрицательные стороны, суть которых заключается в следующем: развитие каждой естественной науки всегда проходит несколько стадий, характеризующихся различной глубиной проникновения в существо изучаемых явлений. После эмпирического накопления и обобщения материалов следует установление причинных связей между явлениями и их описание на основе количественных методов, заимствованных из точных наук. Последнее становится основой для прогнозирования явлений — важнейшей задачи любой науки.

В настоящее время гидрогеохимия переживает новый качественный этап своего развития — превращение в комплексную дисциплину, базирующуюся не только на традиционных геологических, но и на точных физико-химических методах.

Совершенно очевидно, что в будущем степень плодотворности работы любого исследователя в геохимии подземных вод будет зависеть от того, насколько он сможет овладеть методами точных наук и применить их к изучению гидрогеохимических явлений. Эти явления по своей сути являются физико-химическими процессами, а все физико-химические законы справедливы для любых масс вещества. Поэтому использование методов физико-химической термодинамики и гидродинамики в геохимии подземных вод позволяет получить количественное решение многих важных теоретических и прикладных задач. Вместе с тем мы должны отметить и негативные моменты использования этих методов в геохимии подземных вод. Нельзя сводить гидрогеохимические исследования только к физико-химическим манипуляциям, ибо вероятность и особенности протекания тех или иных процессов в гидрогеохимических системах зависят от геологической среды. Последняя, выражающаяся в существовании гидрогеодинамической, гидрогеохимической и гидрогеотермической зональностей, является определяющей, а методы точных наук являются лишь средством для объективного познания гидрогеохимических явлений. Мы специально обращаем на это внимание в связи с тем, что в настоящее время имеются случаи методически недопустимых приложений физико-химических методов к анализу этих явлений. Как правило, ошибочность таких приложений заключается в том, что вместо использования физико-химических методов в качестве средства для изучения геологических явлений последние привле-

каются для доказательства тех или иных физико-химических гипотез. Будущее в геохимии подземных вод принадлежит специалистам, умеющим сочетать познания в классической геологии и гидрогеологии с умением использовать методы точных наук в качестве инструмента углубленного и объективного познания гидрогеохимических явлений. Необходимость такого сочетания становится особенно понятной, если вспомнить, что применяя методы точных наук, мы оперируем с моделями, представляющими упрощенное и детерминированное отражение вероятностной гидрогеохимической реальности. Между тем гидрогеохимические процессы протекают в гораздо более сложных многокомпонентных системах (смесях), а сами гидрогеохимические явления, будучи вероятностными явлениями, обладают по сравнению с простыми физико-химическими системами значительно большей неопределенностью. Отсюда неизбежен вывод, что главным критерием достоверности прогнозов, основанных на физико-химических моделях, является гидрогеологическая и геохимическая практика.

Глава I. СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Благодаря успехам аналитической химии в настоящее время в подземных водах обнаруживают подавляющую часть элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Содержания этих элементов в подземных водах изменяются от долей микрограммов на литр до сотен граммов на литр (рис. 1). Минерализация подземных вод изменяется от нескольких миллиграммов на литр до сотен граммов на литр. Максимальная достоверная минерализация подземных вод достигает ~640 г/л. В соответствии с ГОСТ 17403—72 природные воды по степени минерализации делят на следующие группы: пресные (до 1 г/кг), солоноватые (1—25 г/кг), соленые (25—50 г/кг) и рассолы (50 г/кг). В свою очередь рассолы, по И. К. Зайцеву, делят на: весьма слабые (35—

Ряд	Группы										O				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII							
1		H													He
2	Li	Be	B	C	N	O	F								Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl								Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ce	Ni					
5	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br								Kr
6	Hf	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd					
7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I								Xe
8	Ce	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt					
9	Ac	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At								Rn
10	Fr	Ra	Ac	Ka											
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mb	(No)	(Lr)	

Рис. 1. Порядок максимальных содержаний отдельных химических элементов, обнаруживаемых в подземных водах, мг/л. Штриховкой выделены элементы, обнаруживаемые в подземных водах

70 г/кг), слабые (70—140 г/кг), крепкие (140—270 г/кг), весьма крепкие (270—350 г/кг) и сверхкрепкие (>350 г/кг).

По химическому составу подземные воды представляют собой сложные многокомпонентные водные растворы. В их состав входят неорганические (минеральные) и органические вещества, газы, микроорганизмы.

1.1. Неорганические (минеральные) вещества

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

Макрокомпоненты определяют химический тип воды и записываются в формулу химического состава*.

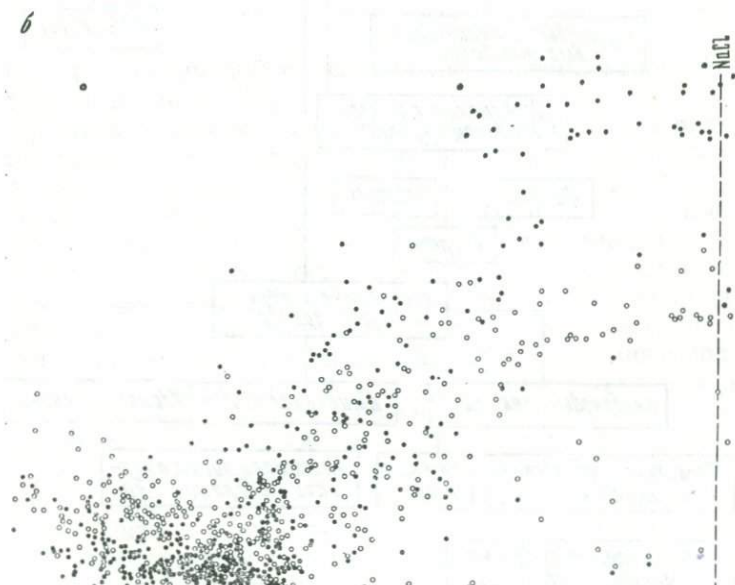
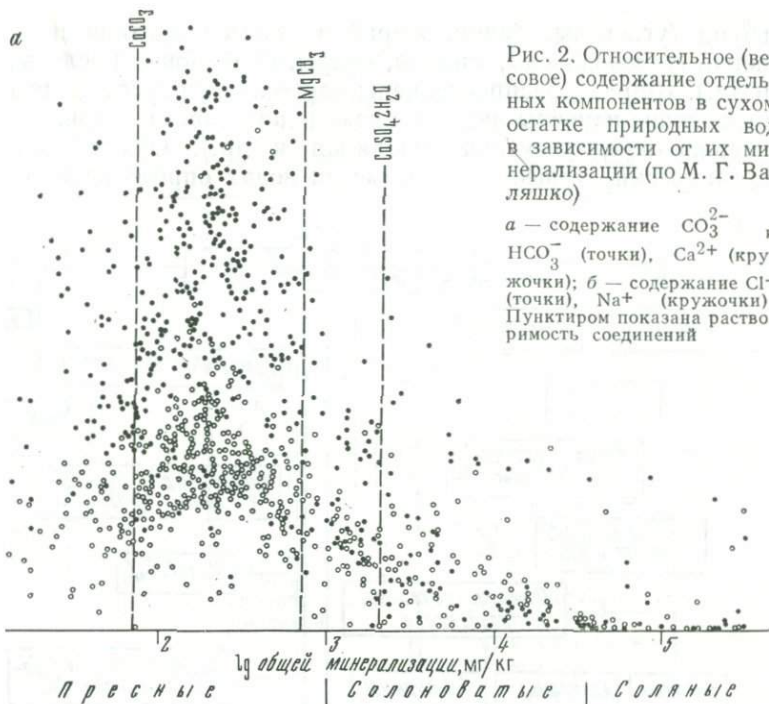
Главными элементами подземных вод являются наиболее распространенные в земной коре катионогенные (Ca, Mg, Na, K, Fe) и анионогенные (Si, C, S, Cl) [М. Г. Валяшко, 1962]. Устойчивость и возможность накопления в водах данной минерализации отдельных компонентов определяется растворимостью соединений, образованных главными катионогенными элементами с главными анионогенными (рис. 2). Увеличение минерализации подземных вод осуществляется за счет появления в растворах все более растворимых соединений.

Микрокомпоненты. Большая часть химических элементов в подземных водах находится в незначительных количествах, определяемых миллиграммами, микрограммами и долями микрограмма в 1 л. Эти элементы не определяют химический тип воды и называются микрокомпонентами. Так, для минеральных лечебных вод специфическими микрокомпонентами, оказывающими бальнеологическое воздействие на организм человека, являются: Fe, As, B, Br, I, F и др. В промышленных водах изучают I, Br, B, Li, Rb, Sr, Cs, Ge, W и др. В подземных водах районов рудных месторождений в качестве гидрогеохимических показателей используют Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Se, W, U, Ni, Co и др. Микрокомпоненты имеют важное значение и при оценке подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения.

1.2. Органические вещества

В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений разных классов (рис. 3). Компонентами растворенных органических веществ являются представители всех химических

* В этой книге химический состав подземных вод характеризуется формулой Курлова (учитывается > 10 мг-экв %). Порядок написания компонентов в тексте соответствует их написанию формуле химического состава.



групп (углеводы, белки, жиры) и классов органических соединений (углеводороды, спирты, эфиры, карбоновые кислоты, амины и др.). Широко распространены карбоновые кислоты, среди которых лучше изучены летучие низкомолекулярные жирные кислоты (муравьиная, уксусная, масляная и др.). Общее содержание органических веществ в подземных водах определяется содержа-

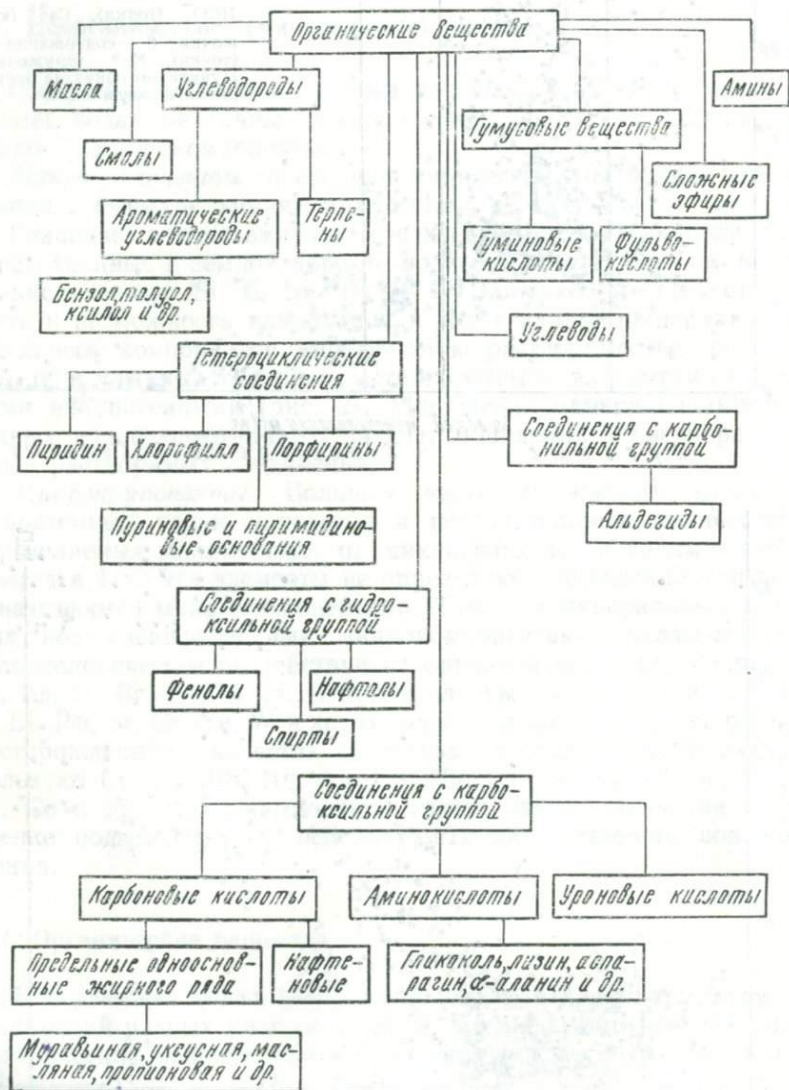


Рис. 3. Органические вещества, содержащиеся в подземных водах

Среднее содержание $C_{орг}$ в различных подземных водах

Подземные воды	Условия распространения подземных вод			$C_{орг}$, мг/л
	Провинции	Области	Тип месторождений горючих ископаемых	
Грунтовые		Гумидные		35
		Аридные		25
Глубокие напорные	Нефтегазоносные			40
	Нефтегазоносные	Наличие нефтегазовых месторождений	Отсутствие месторождений нефти и газа	55
			Газовые	35
			Нефтяные:	
			а) непродуктивные горизонты,	60
	б) за контуром нефтеносности	110		
в) в контуре нефтеносности	375			
		Газоконденсатные	800	

нием $C_{орг}$ или величиной окисляемости — перманганатной, бихроматной и др. (в мг/л).

Содержание и закономерности распространения органических веществ зависят от геолого-гидрогеологических, термодинамических, физико-химических и других условий [В. М. Швец, 1973]. Среднее содержание $C_{орг}$ в различных типах подземных вод приведено в табл. 1, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых месторождений, а минимальное — для грунтовых вод аридных областей. В составе органического вещества нефтяных вод преобладают летучие кислые соединения, такие, как низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая и др.). Их количество максимально в водах газоконденсатных месторождений (>3000 мг/л). Во всех других водах (вне нефтегазовых месторождений) преобладают летучие нейтральные соединения — эфиры, низкомолекулярные спирты, амины, углеводы и др. Широко распространены (во всех типах подземных вод) гумусовые вещества (гуминовые кислоты и фульвокислоты), масла, смолы, высокомолекулярные кислоты, которые могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе водорастворенных органических соединений.

Число индивидуальных соединений и групп органических веществ в подземных водах изменяется в следующих пределах, мг/л:

Жирные кислоты	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^3$
Нафтенновые кислоты	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^2$
Битум	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$
Фенолы	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Бензол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Толуол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Аминокислоты ($N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
Амины ($N_{орг}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$
Спирты	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^0$
Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$
Сложные эфиры	$n \cdot 10^0 - n \cdot 10^1$

Сведения о содержании гуминовых кислот и фульвокислот в подземных водах ограничены. Известно, что в почвенных растворах и водных вытяжках из почв сумма гуминовых кислот и фульвокислот может достигать 2 г/л и более. Известно также, что в поверхностных водах содержание фульвокислот достигает 100 мг/л.

Основными источниками поступления органических веществ в подземную воду являются горные породы, почвы, нефтяные залежи. Часть органических веществ поступает в подземную воду в готовом виде. Это в основном химически и биологически стойкие соединения типа гумусовых веществ, фенолов, углеводов и др. Другая часть является продуктом сложных физико-химических и биохимических превращений.

Все содержащиеся в подземных водах органические вещества в той или иной степени участвуют в био- и геохимических процессах. Так, они играют важную роль в образовании органических миграционных форм элементов. Многие химические элементы вступают в химическое взаимодействие с органическими веществами, образуя прочные комплексные или элементоорганические соединения. Этот процесс играет существенную роль в переводе элементов из породы в водный раствор, в изменении миграционной способности элементов. Все это в конечном итоге проявляется в формировании химического состава подземных вод.

В глубоких водоносных горизонтах, в условиях высоких температур большое значение приобретают процессы химического окисления органического вещества элементами вод и пород. В этих процессах в качестве окислителей могут участвовать элементы с переменной валентностью (Mn, Cr, Cu, Fe и др.). Наличие сероводорода в водах глубоких горизонтов, а также экспериментальные данные позволяют предположить возможность сульфатредукции с помощью растворенного органического вещества без участия микроорганизмов (при температуре $>100^\circ \text{C}$).

1.3. Газы

В подземных водах газы находятся в свободном и растворенном состояниях. Соотношения между ними изменяются в зависимости от температуры и давления. По закону Генри масса газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению газа (или парциальному давлению в смеси газов).

Основными газами, содержащимися в подземных водах, являются кислород O_2 , азот N_2 , углекислота CO_2 , сероводород H_2S , водород H_2 и углеводороды (метан CH_4 и более тяжелые ТУ). Кроме того, подземные воды содержат комплекс редких инертных газов — He, Ne, Ar и др.

По происхождению газы делятся на следующие основные группы: 1) воздушные (N_2 , O_2 , CO_2 , Ne, Ar), проникающие в литосферу из атмосферного воздуха; 2) биохимические (CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , O_2 , ТУ), образующиеся при разложении микроорганизмами органических и минеральных веществ; 3) химические (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO, N_2 , HCl, HF, SO_2 , Cl, NH_3), образующиеся при взаимодействии воды и породы при нормальных и высоких давлениях и температуре; 4) радиоактивные и ядерных реакций (He, Rn).

Наиболее химически активными в подземных водах являются кислород, углекислота, сероводород, водород. Содержание растворенного кислорода в подземных водах обычно изменяется от <1 до 15 мг/л. Он расходуется на различные окислительные процессы и поэтому с глубиной, т. е. по мере удаления от атмосферы и зон фотосинтеза, его содержание в этих водах уменьшается. Но тем не менее известно присутствие кислорода в подземных водах на глубинах до 1000 м. В последнее время обнаружены высокие концентрации кислорода (до 200 см³/дм³) в рассолах на глубинах 2000—3000 м и более. Количество кислорода при этом значительно превышает возможность его растворения (захвата из атмосферы). Парциальная упругость кислорода в исследованных рассолах больше его упругости в воздухе. Это объясняется процессами радиолиза в подземных водах. Последнее определяет наличие прямо пропорциональной зависимости между абсолютными концентрациями кислорода в подземных водах и содержанием в них радия [Л. К. Гуцало, 1971].

Количество растворенной в подземных водах углекислоты изменяется в зависимости от мощности источника ее поступления (биохимические, термометаморфические и другие процессы), химического состава подземных вод и термобарических условий среды. В грунтовых водах содержание растворенной углекислоты обычно изменяется от нескольких до десятков миллиграммов на литр. В глубоких пластовых и трещинно-жильных водах содержание углекислоты может достигать десятков граммов на литр. Максимальное достоверное содержание растворенной угле-

кислоты в подземных водах составляет 40 г/л. Оно зафиксировано в углекислых водах района КМВ на глубине 1300 м. Углекислота имеет важное значение в формировании геохимического облика подземных вод, так как образование гидрокарбонатов в них связано с реакцией $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$.

Сероводород является одной из многочисленных форм присутствия серы в подземных водах (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HSO_4^- , HS^- , H_2S). Наиболее высокие содержания H_2S известны в подземных водах нефтегазоносных провинций, а также в водах серных месторождений. Максимальное достоверное содержание сероводорода в подземных водах составляет ~ 3500 мг/л, но уже известны его единичные определения, показывающие, что в подземных водах нефтяных месторождений максимальное содержание H_2S , по видимому, может достигать 10 000 мг/л (нефтяные месторождения Болгарии). Метан и тяжелые углеводороды наиболее распространены в подземных водах нефтегазоносных провинций краевых прогибов и межгорных впадин.

В последние годы в связи с глубоким бурением в нефтегазоносных провинциях получены новые и часто уникальные сведения о распространении метана (и тяжелых углеводородов), азота, водорода и гелия в подземных водах глубоких структур земной коры [В. Н. Корценштейн, 1977]. Растворимость метана в воде при давлении 0,1 МПа и температуре 25°C мала, поэтому высокие его содержания характерны только для высоконапорных подземных термальных вод глубоких горизонтов земной коры. Максимальные содержания метана и ТУ составляют 10 000 $\text{см}^3/\text{л}$. В подземных водах Терско-Сунженского антиклинория (Восточное Предкавказье) содержания метана и ТУ достигают 12 858 $\text{см}^3/\text{л}$.

Растворенный азот широко распространен в пластовых подземных водах нефтегазоносных провинций и трещинно-жильных термальных водах зон альпийской тектонической активизации. Растворимость азота в воде при давлении 0,1 МПа и 25°C мала, поэтому его высокие содержания известны преимущественно в высокотермальных и высоконапорных водах. Наиболее высокие содержания азота обнаружены в подземных водах глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций. Максимальное содержание азота в подземных водах составляет ~ 1000 мг/л. В подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья на глубине 3200 м обнаружен азот, составляющий 1210 мг/л. Преобладающие содержания азота в подземных водах нефтегазоносных структур составляют десятки — сотни миллилитров на литр, а в трещинно-жильных термальных водах зон тектонической активизации 10—15 мг/л.

В последнее время в газовом составе подземных вод все чаще обнаруживают водород. Его высокие концентрации известны в термальных и углекислых водах зон альпийской складчатости и современного магматизма, а также в подземных водах нефтегазо-

носных структур и районов галогенных формаций. Обычные содержания растворенного водорода в подземных водах нефтегазоносных структур составляют единицы — десятки, реже сотни миллилитров на литр. В уникальных случаях подземные воды содержат более 1000 мл/л растворенного водорода. Так, в глубоких подземных водах юрских водоносных горизонтов Предкавказья обнаружено 1513 мл/л H_2 .

И, наконец, в отдельных геохимических типах подземных вод обнаруживают высокие концентрации гелия и других редких газов. Фоновые содержания гелия в подземных водах составляют $n \cdot 10^{-5}$ мл/л. В трещинно-жильных подземных водах зон тектонической активизации содержания гелия могут достигать $n \cdot 10^{-2}$ мл/л, но в последнее время обнаружены высокие его концентрации и в глубоких подземных водах структур, сложенных осадочными породами ($n \cdot 10^{-1}$ мл/л). Максимальное достоверное содержание гелия в подземных водах достигает ~ 10 мл/л.

В зависимости от геохимических условий формирования в подземных водах существуют различные парагенетические ассоциации газов. Так, для подземных вод нефтегазоносных структур в краевых прогибах и межгорных впадинах характерен парагенезис $CH_4 + TV, H_2S, N_2$, реже CO_2 . В этом парагенезисе обычно преобладает CH_4 (>50 об. %). Для подземных вод активных в тектоно-магматическом отношении районов альпийской системы характерен парагенезис CO_2, N_2, H_2S, CH_4 при обычно значительном преобладании CO_2 (>90 об. %). Для подземных трещинно-жильных вод зон тектонической активизации наиболее типичен парагенезис N_2, O_2, He (и другие редкие газы), CH_4 при значительном преобладании N_2 (>90 об. %). Разнообразные парагенезисы газов формируются в подземных водах районов активного современного магматизма. Для таких вод характерны парагенезисы $H_2S, CO_2, CH_4, H_2S, SO_2, CO_2, HCl, HF$ и др. В последнее время в районах современного магматизма зон рифтогенеза (Исландия) установлен парагенезис H_2, CO_2, H_2S , при этом содержание H_2 в газовом составе достигает 60 об. % и более [В. И. Конов, Б. Г. Поляк, 1977].

1.4. Микрофлора

В подземных водах в пределах биосферы широко распространены разнообразные микроорганизмы, среди которых различают аэробные и анаэробные бактерии. Первые развиваются при наличии свободного кислорода, который используется ими для дыхания, вторые живут при отсутствии или ограниченном доступе свободного кислорода. Необходимый кислород анаэробы черпают из кислородсодержащих органических (углеводы, спирты и др.) и минеральных (нитраты, сульфаты и др.) соединений.

Общее число бактерий в подземных водах колеблется в больших пределах — от нескольких тысяч до 2 млн. клеток в 1 мл

воды. При этом число живых клеток («живое вещество» по В. И. Вернадскому) составляет 95—99%. Среди микроорганизмов подземных вод обнаружены весьма разнообразные их группы. Так, в грунтовых водах распространены гнилостные бактерии и сапрофиты, разлагающие вещества белкового характера. Именно эти бактерии участвуют в бактериологической очистке загрязненных вод.

Глубокие подземные воды характеризуются развитием бактерий, активно участвующих в окислительно-восстановительных реакциях. Например, сульфатредуцирующие, метанообразующие, денитрифицирующие бактерии приводят к образованию в подземных водах H_2S , CH_4 , N_2 . Одновременно другие группы бактерий (водород- и углеводородокисляющие, тионовые, серобактерии и др.) окисляют водород, метан, гептан, сероводород и т. п.

На развитие бактерий в подземных водах влияют экологические условия. Для специфической группы термофилов нижний предел температуры, при котором возможен рост, равен $37^\circ C$, а оптимальные температуры составляют $50—60^\circ C$. Верхний предел температуры, при котором еще может протекать, хотя и в ослабленном виде, жизнедеятельность микроорганизмов, равен не более $80—90^\circ C$.

Давление способствует развитию бактерий. Так, опытами установлено, что развитие *Vibrio desulfuricans* активизируется при температуре $30^\circ C$ и повышении давления от 0,1 до 100 МПа, затем резко падает.

Минерализация воды и ее химический состав практически мало влияют на жизнедеятельность микрофлоры. Существует ряд микроорганизмов, способных развиваться при концентрации солей до 300 г/л и более. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать серебро, ртуть, медь, свинец и др.

1.5. Изотопный состав

Различают стабильные и радиоактивные изотопы химических элементов как самой воды (H и O), так и содержащихся в ней макро- и микрокомпонентов*. Наиболее широко изучаются природные стабильные изотопы водорода (дейтерий 2H), кислорода (^{18}O), углерода (^{12}C и ^{13}C), серы (^{32}S , ^{34}S), а также космогенные изотопы водорода (тритий 3H), углерода (^{14}C) и радиогенные изотопы уран-ториевых рядов (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{236}Ra). Для решения различных задач гидрогеологии используются радиоактивные изотопы-индикаторы (^{131}I , ^{35}S , ^{51}Cr , ^{59}Fe и др.).

А. П. Виноградов отметил, что изотопные смеси кислорода, серы, углерода, водорода и других атомов (особенно легких)

* Изотопный состав подземных вод подробно изложен в монографии [Природные изотопы гидросферы, 1975].

в природных процессах не остаются постоянными, и фракционирование изотопов достигает иногда 5% в ту или другую сторону. Так, основными процессами, при которых происходит фракционирование изотопов Н и О, являются испарение и конденсация. При испарении наиболее летучие легкие изотопы протий (^1H) и ^{16}O уходят из водного раствора, который при этом обогащается дейтерием (^2H) и ^{18}O . Ниже приводятся наиболее характерные отношения дейтерия к протию в различных природных водах (в ат. %):

метеорные и поверхностные воды	$\frac{0,0109-0,0155}{0,0141}$ *
морские и океанические воды	$\frac{0,0150-0,0156}{0,0154}$
подземные воды нефтегазоносных провинций	$\frac{0,0139-0,0163}{0,0152}$

Наиболее постоянным содержанием дейтерия характеризуются воды морей и океанов (изменения в пределах 2%), в связи с чем морская вода принимается за стандарт (SMOW).

Отношения легкого изотопа кислорода к тяжелому ($^{16}\text{O} : ^{18}\text{O}$) в природных водах изменяются в меньших пределах: водяной пар 496, пресные воды 498, морские воды 502.

Пределы отклонений содержания дейтерия и ^{18}O в различных типах природных вод от стандарта морской воды достигают соответственно 400 и 40%.

Соотношение между ^{12}C и ^{13}C равно в среднем 90 : 1 и благодаря естественным процессам фракционирования изменяется в пределах 4%. Соотношение между стабильными изотопами серы (в %): $^{32}\text{S} : ^{33}\text{S} : ^{34}\text{S} : ^{36}\text{S} = 95 : 0,76 : 4,22 : 0,014$.

Стабильные изотопы применяются в гидрогеохимии для определения источников химического состава подземных вод. Так, например, по содержанию дейтерия и ^{18}O можно различать подземные воды растворения солей и метаморфизованные морские воды (первые содержат ^2H и ^{18}O меньше, чем вторые). Соленые воды континентального засоления (испарения) отличаются от морских большей степенью обогащения ^{18}O вследствие неравновесного фракционирования во время испарения. Метаморфизованные морские воды по сравнению с неизменной морской водой имеют относительно повышенные значения величин $^{18}\text{O} : ^2\text{H}$, обусловленные кислородным изотопным обменом с породой (кислородный сдвиг при высоких температурах).

Космогенные радиоактивные изотопы образуются в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, происходящих при взаимодействии атомных частиц — нейтронов космического происхождения с атомами элементов атмосферы (ядра азота). Вместе с атмосферными осадками космогенные радиоактивные

* В числителе приведены пределы колебаний, в знаменателе — средние значения.

изотопы попадают на землю, а при инфильтрации — в водоносные горизонты. Широкое применение в гидрогеологии нашли такие изотопы, как тритий (^3H или T) и радиоуглерод (^{14}C). Перспективными являются ^7Be , ^{10}Be , ^{22}Na , ^{31}Cr , ^{36}Xe , ^3He и др.

Радиоактивные изотопы используются для определения возраста подземных вод, так как радиоактивность воды (и растворенного вещества) со временем уменьшается по закону радиоактивного распада:

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

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

Например, для датирования подземных вод зоны активного водообмена, а также оценки современного питания широко используется тритиевый метод. Содержание трития в атмосферных водах при его образовании под действием космических лучей находится в пределах нескольких (5—10) тритиевых единиц ТЕ**. В результате испытаний термоядерных устройств в атмосфере содержание T в осадках северного полушария увеличилось в 1000 раз, поэтому подземные воды, поступившие в водоносные горизонты после 1954 г., и особенно после 1963 г., обнаруживаются достаточно легко по уровню содержания в них T , который значительно выше, чем в водах, поступивших до начала термоядерных испытаний.

Радиоуглеродный метод датирования подземных вод аналогичен тритиевому. Благодаря большому периоду полураспада ^{14}C по сравнению с T (5568 лет и 12,26 года) этот метод дает возможность определять возраст воды до 30 тыс. лет (по T до 50 лет). Однако серьезным недостатком этого метода является то, что ^{14}C входит в состав не молекул воды, а растворенных в ней компонентов (соли, газы, органические вещества), которые непрерывно поступают в воду в разное время в результате различных процессов и разбавляют воду нерадиоактивным углеродом.

Радиоактивный изотоп кремния ^{32}Si можно использовать для определения возраста подземных вод до 3 тыс. лет, изотоп хлора ^{36}Cl — до 1,5 млн. лет, но применение этих изотопов пока еще связано с трудностями методического характера.

Различные значения $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ наблюдаются в водах разного происхождения: речные воды 1,25; грунтовые воды 1,5—2; глубокие воды тектонических разломов 3—10. Величину избытка ^{234}U над ^{238}U можно применять для идентификации вод разломов. Эффект увеличения значения $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ в периоды, предшеству-

* Возраст воды — условное понятие. Под ним обычно понимают промежуток времени между началом формирования воды в горной породе и моментом наблюдения.

** ТЕ — это содержание трития в воде, равное одному атому ^3H на 10^{18} атомов ^1H .

ющие землетрясения, позволяет использовать эту величину (наряду с содержанием радона, гелия и др.) для прогнозирования землетрясений.

Таким образом, сравнительно молодое направление гидрогеохимии — изотопная гидрогеохимия при активном его развитии поможет успешно решать разнообразные задачи гидрогеологии и смежных геологических наук. К ним относятся такие задачи гидрогеологии как формирование подземных вод, включающее оценку условий питания подземных вод в результате инфильтрации поверхностных вод и подтока вод по глубинным разломам, установление взаимосвязи между отдельными водоносными горизонтами, между поверхностными и подземными водами, изучение процессов массопереноса и др.

Термобарические параметры формирования подземных вод отличаются исключительным разнообразием. Температура подземных вод изменяется от минусовых значений (известны рассолы с температурой менее 0 С) до $>300^{\circ}\text{C}$ (рассолы Солтон-Си, Западные штаты США). Давление, существующее в структурах, содержащих подземные воды, изменяется от атмосферного до 100 МПа. Такие высокие давления характерны для подземных вод отдельных структур краевых прогибов и межгорных впадин, а также для подсольевых рассолов.)

Пластовое давление подземных вод не всегда подчинено гидростатическому. Во многих, особенно тектонически активных структурах известны аномально высокие пластовые давления, значительно превышающие гидростатические. Степень этого превышения, выраженная через коэффициент $P_{\text{пл}}/P_{\text{гидр}}$, достигает 2—2,5.

Глава II. СОСТОЯНИЯ (ФОРМЫ ПЕРЕНОСА) ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

II.1. Общие сведения

Распределение химических элементов в подземных водах зависит от внутренних факторов миграции, определяемых общими физико-химическими особенностями элементов и образуемых ими соединений, и от внешних факторов, определяемых геологическими и гидрогеохимическими особенностями среды, в которой происходит миграция элементов. В этой главе рассматривается влияние внутренних факторов миграции на геохимические свойства элементов в подземных водах. В сущности все гидрогеохимические особенности элементов предопределяются строением атома и параметрами, вытекающими из этого строения — такими как потенциал ионизации, электросродство, электроотрицательность, потенциал ионизации, ионный потенциал и т. д. Все эти показате-

тели, характеризующие энергию связи электронов с ядром, определяют состояния элементов в водных растворах. Поскольку перечисленные параметры элементов изменяются в зависимости от положения последних в периодической системе, то и состояния этих элементов в водных растворах проявляют периодичность, определяемую положением элемента в системе Менделеева. Это положение является основой для понимания и прогноза гидрогеохимических свойств химических элементов.

Состояния химических элементов в подземных водах чрезвычайно разнообразны. Существо вопроса в том, что в сложной многокомпонентной системе, которой являются подземные воды, многие элементы находятся не только в виде простых диссоциированных ионов (в которых выражается анализ), но и в виде ассоциированных соединений различной степени сложности. В связи с этим природные состояния многих элементов в подземных водах не соответствуют форме выражения химического анализа этих вод. Состояния макро- и микрокомпонентов в подземных водах (т. е. их формы переноса в этих водах) относительно хорошо изучены. О них судят на основании расчетных и экспериментальных исследований.

Так, в относительно маломинерализованной сульфатной воде, имеющей суммарный состав (в мг/л):

Na ⁺ + K ⁺	48,6	SO ₄	1391,6
Ca ²⁺	515,6	Cl ⁻	8,5
Mg ²⁺	60,8	F ⁻	2,2
HCO ₃ ⁻	219,6	pH	7,0

$$M_{2,2} \frac{SO_4 88 HCO_3 11}{Ca 79 Mg 15} T_{15}^{\circ C}$$

судя по результатам машинного расчета, проведенного Б. Н. Рыженко, И. В. Васильковой (по программе, составленной в МГУ Ю. В. Шваровым), компоненты находятся в следующих неорганических формах (в процентах от суммы молярных концентраций всех форм):

Кальций		Натрий		Карбонат	
Ca ²⁺	64,10	Na ⁺	97,50	CO ₃ ²⁻	16,31
CaSO ₄ ⁰	33,69	NaSO ₄ ⁻	2,17	H ₂ CO ₃ ⁰	17,61
CaHCO ₃ ⁺	1,32	<i>Сульфат</i>		CaCO ₃ ⁰	47,37
CaCO ₃ ⁰	0,80	SO ₄ ²⁻	64,79	MgCO ₃ ⁰	18,64
<i>Магний</i>		CaSO ₄ ⁰	29,91	<i>Хлор</i>	
Mg ²⁺	64,98	MgSO ₄ ⁰	4,98	Cl ⁻	96,41
MgSO ₄ ⁰	28,85	NaSO ₄ ⁻	0,32	CaCl ⁺	2,63
MgHCO ₃ ⁺	4,20	<i>Гидрокарбонат</i>		MgCl ⁺	0,83
MgCO ₃ ⁰	1,62	HCO ₃ ⁻	91,66	NaCl ⁰	0,12
MgF ⁺	0,26	CaHCO ₃ ⁺	5,02		
		MgHCO ₃ ⁺	3,12		

В кислой сульфатной воде, содержащей (в мг/л):

H ⁺	143,3	Al ³⁺	608,4
Na ⁺ + K ⁺	555	Cl ⁻	4928
Ca ²⁺	344,4	F ⁻	52
Mg ²⁺	226,7	SO ₄ ²⁻	8855,3
Fe ²⁺	774,2	pH	0,86
Fe ³⁺	417,0		

$$M_{17,65} \frac{SO_{457} Cl_{43}}{H_{45} Al_{21} Fe_{15,5}}$$

компоненты находятся в следующих неорганических формах:

<i>Алюминий</i>		NaSO ₄ ⁻	2,1	<i>Сульфат</i>	
Al ³⁺	19,1	<i>Железо (III)</i>		SO ₄ ²⁻	16,53
AlF ₂ ⁺	11,15	Fe ³⁺	6,82	HSO ₄ ⁻	58,33
AlF ₂ ⁺	0,46	FeSO ₄ ⁺	87,39	AlSO ₄ ⁺	12,2
AlSO ₄ ⁺	47,55	FeCl ₂ ²⁺	5,15	Al(SO ₄) ₂ ⁻	4,7
Al(SO ₄) ₂ ⁻	18,38	FeF ²⁺	0,43	∑ Fe ^{II-III} (SO ₄) _n	3,8
AlCl ₂ ²⁺	2,66	<i>Магний</i>		CaSO ₄ ⁰	2,1
AlCl ₂ ⁺	0,70	Mg ²⁺	57,87	MgSO ₄ ⁰	1,8
<i>Железо (II)</i>		MgCl ⁺	25,41	<i>Хлор</i>	
Fe ²⁺	58,5	MgSO ₄ ⁰	16,72	Cl ⁻	93,22
FeSO ₄ ⁰	15,8	<i>Кальций</i>		FeCl ⁺	3,99
FeCl ⁺	25,68	Ca ²⁺	61,89	MgCl ⁺	1,72
<i>Натрий</i>		CaSO ₄ ⁰	21,17	CaCl ⁺	1,06
Na ⁺	92,5	CaCl ⁺	16,94	<i>Фтор</i>	
NaCl ⁰	5,4			AlF ₂ ²⁺	96,0
				AlF ₂ ⁺	3,95

Для сравнения покажем, что в морской воде (S 35%, T 15° C) основные компоненты находятся в следующих неорганических формах [В. С. Савенко, 1977 г.]:

<i>Кальций</i>		<i>Натрий</i>		<i>Гидрокарбонат</i>	
Ca ²⁺	85,3	Na ⁺	98,6	HCO ₃ ⁻	73,8
CaSO ₄ ⁰	13,9	NaSO ₄ ⁻	1,3	CaHCO ₃ ⁺	3,1
CaHCO ₃ ⁺	0,7	NaHCO ₃ ⁰	0,1	MgHCO ₃ ⁺	12,5
<i>Магний</i>		<i>Сульфат</i>		NaHCO ₃ ⁰	10,6
Mg ²⁺	87,7	SO ₄ ²⁻	51,4	<i>Карбонат</i>	
MgSO ₄ ⁰	11,7	CaSO ₄ ⁰	5,0	CO ₃ ²⁻	23,9
MgHCO ₃ ⁺	0,5	MgSO ₄ ⁰	22,0	CaCO ₃ ⁰	13,7
MgCO ₃ ⁰	0,1	NaSO ₄ ⁻	20,9	MgCO ₃ ⁰	44,7
				NaCO ₃ ⁰	17,7
				<i>Хлор</i>	
				Cl ⁻	100

С увеличением минерализации подземных вод степень закомплексованности компонентов их химического состава увеличивается, и в рассолах концентрации свободных ионов минимальны. Так, в рассолах с минерализацией более 300 г/л, судя по машинным расчетам [Б. Н. Рыженко, Г. А. Волков], степень закомплексованности натрия и хлора достигает 50%, а кальция, магния и сульфата 95%.

Из приведенных примеров следует, что основными неорганическими состояниями макрокомпонентов в природных водах

являются: простые катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ и анионы Cl^- , F^- ; анионы, представляющие собой соединения элементов с кислородом и водородом, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и др., а также сложные ионные и молекулярные ассоциаты, называемые в настоящее время комплексными или координационными соединениями CaSO_4^0 , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , CaCl^+ , CaCl_2^0 , MgSO_4^0 , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , MgCl^+ , MgCl_2^0 , NaCl^0 , NaSO_4^- , NaHCO_3^0 и др.*. Еще более сложными являются состояния микрокомпонентов в подземных водах. Как показали специальные исследования, миграция многих из них в подземных водах осуществляется преимущественно в виде сложных ассоциатов — комплексных соединений [С. Р. Крайнов, 1973].

Миграция элементов в подземных водах в виде сложных ионных и молекулярных ассоциатов имеет важные геохимические, биогеохимические и химико-аналитические последствия.

Разные соединения одного и того же элемента имеют различные термодинамические, физико-химические и гидродинамические параметры (свободные энергии, коэффициенты ионной и молекулярной диффузии). Поэтому процессы массопереноса (растворение, ионный обмен, кристаллизация, диффузионные и конвективно-диффузионные перемещения вещества в растворах), составляющие основу формирования химического состава подземных вод, невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать без знания форм переноса элементов. Именно эти формы определяют возможность, геологическую значимость процессов, а также их кинетику. Имеются и другие геохимические вопросы, правильное решение которых невозможно без знания состояний элементов в подземных водах. Так, при оценке степени насыщения подземных вод карбонатом или сульфатом кальция использование в расчетах суммарных активностей кальция, карбонатов и сульфатов без вычета тех их частей, которые связаны в сложные ионные и молекулярные соединения, часто приводит к ошибочным выводам о пересыщениях ими подземных вод. Суждение о мнимом пересыщении подземных вод этими соединениями широко распространено в гидрогеохимической литературе.

Легко гидролизующиеся элементы, такие как алюминий, бериллий, железо и др., образующие гидроокиси с минимальными произведениями растворимостей ($<10^{-20}$) в случае их нахождения

иногда является для химического анализа формы минерализации

* В сущности миграцию многих химических элементов в природных водах в простой ионной форме достаточно трудно представить, ибо вода — самый популярный из обычных аддендов и, следовательно, в ее присутствии должно происходить образование комплексных соединений типа $[\text{Me}^m(\text{H}_2\text{O})_n]$. Причина хорошей растворяющей способности воды частично заключается в образовании устойчивых аквакомплексов с ионами элементов. Вследствие нейтральности молекул H_2O образующиеся в этом случае комплексные ионы сохраняют тот заряд, который первоначально имел элемент. Так как им обычно является катион, то аквакомплексы обычно — катионные соединения.

в подземных водах в виде соединений AlF_n^{3-n} , BeF_n^{2-n} и др., гораздо труднее подвергаются гидролизу и интервал их осаждения из вод может быть сдвинут далеко в щелочную сторону. Геохимическими последствиями этого является расширение кислотно-щелочного диапазона водной миграции гидролизующихся элементов.

Существование различных состояний одного и того же элемента в водах влияет на результаты их участия в ионообменных процессах и процессах сорбционных соосаждений, ибо в обмен и сорбцию вступают не простые катионы и анионы, а совершенно иные соединения — соединения иного заряда и даже знака заряда. Биогеохимическое действие элементов также изменяется в зависимости от тех состояний, в которых они находятся в воде. Биогеохимический эффект сложных состояний элементов не адекватен эффекту их простых форм. Так, фтор, будучи токсичным для человека (при содержаниях $>1,5$ мг/л) в случае нахождения его в водах в виде F^- , перестает быть таковым при существовании его в этих водах в виде BF_4^- . Экспериментально установлено, что введение в организм человека токсичных доз фтора в виде BF_4^- исключает риск заболевания человека флюорозом, так как, будучи устойчивым в кислых средах, это соединение не усваивается организмом. Более того, последние исследования специалистов в области бионеорганической химии [К. Б. Яцимирский, 1976 и др.] показали, что влияние элементов на биохимические процессы изменяется не только в зависимости от их концентраций и соединений в растворах, но даже и от форм связи и структуры этих соединений.

И, наконец, имеются значительные химико-аналитические последствия существования различных форм элементов в подземных водах. Это происходит от того, что многие методы определения элементов в водах (особенно колориметрические) рассчитаны и разработаны только на их определенные состояния, поэтому существуют противоречия между формами определения элементов в водах и их конкретными состояниями в них. В результате этого в водах не обнаруживается часть концентраций элементов и, следовательно, получаются недостоверные данные об их истинных содержаниях. В связи с этим необходимо знать и прогнозировать вероятные состояния элементов в подземных водах.

II.2. Классификация химических элементов по их вероятным состояниям в подземных водах

Классификации вероятных состояний и свойств химических элементов в геохимических системах созданы давно. Они основаны на анализе кислотно-основных свойств элементов, определяемых по таким физико-химическим показателям как ионный потенциал, потенциал ионизации (средний или первый) электроотрицатель-

ность и др. (классификации В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, В. В. Щербины). Исходя из этих классификаций, а также расчетных и экспериментальных методов, широко применяющихся в геохимии подземных вод, все химические элементы, присутствующие в подземных водах, можно разделить на следующие три группы (табл. 2).

1. Катионогенные элементы (электроотрицательность * менее 600 ** кДж/моль).

2. Элементы — гидролизаты, которые по их формам миграции в водах точнее следует называть элементами-комплексобразователями (электроотрицательность равна 600—1100 кДж/моль). Миграция этих элементов в природных водах в зависимости от их гидрогеохимической среды может происходить как в катионной, так и анионной формах в виде целой гаммы комплексных соединений различной степени сложности. Многие из этих элементов (но не все) обладают в природных условиях свойством амфотерности.

3. Анионогенные элементы (электроотрицательность более 1100 кДж/моль).

Комментируя эту классификацию химических элементов по их свойствам и формам переноса в подземных водах, мы должны подчеркнуть следующее: деление элементов на три предлагаемые группы следует рассматривать только в вероятностном плане, характеризующем общую тенденцию элементов к катионогенности или анионогенности. Внешние геохимические условия (химический состав подземных вод, параметры Eh — pH) могут вносить существенные коррективы в вероятные состояния элементов. Например при высоких концентрациях хлора, характерных для

* В этом разделе широко используется понятие *электроотрицательность*. В связи с критикой в физико-химической литературе возможностей его применения для решения различных химических вопросов, авторы считают необходимым пояснить приложимость этого понятия к анализу гидрогеохимических явлений. Строго говоря, электроотрицательность представляет энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами [С. С. Бацанов, 1962; Паулинг, 1947]. В сущности это способ интегрального выражения свойств атома в данном состоянии. Понятие электроотрицательности не имеет строгого физического обоснования, ее значения получены косвенно. В химической литературе оно имеет самые противоречивые оценки. В результате анализа материалов дискуссии по поводу электроотрицательности следует подчеркнуть следующее. Возможность приложимости электроотрицательности к решению различных вопросов зависит от степени точности, с которой они решаются. Электроотрицательность нельзя использовать для точных физико-химических расчетов. В то же время она, характеризуя свойства атома, может быть широко применена для качественных и полуквантитативных решений, указывающих на положение элементов в каком-либо ряду, или для определения принципиальных свойств элементов и соединений (характер связей, катионогенность — анионогенность и т. д.). Именно в таком смысле она может быть широко использована при анализе гидрогеохимических явлений.

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

Физико-химические параметры элементов

Элемент	Валентное состояние ν	$R_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал W/R_i	Электроотрицательность, кДж/моль
<i>Катионогенные элементы (преобладающие состояния Me^{n+})</i>				
Li	1+	0,68	1,47	523
Na	1+	0,98	1,02	495
K	1+	1,33	0,752	419
Rb	1+	1,49	0,671	406
Cs	1+	1,65	0,606	377
Ca	2+	1,04	1,92	574
Sr	2+	1,20	1,67	523
Ba	2+	1,38	1,45	481

Элементы-комплексообразователи

8-электронные или с малым числом *d*-электронов (преобладающие состояния Me^{n+} , MeF_n^{m-} , $Me(CO_3)_n^{m-}$, $MeOH_n^{m-}$)

Mg	2+	0,74	2,7	733
Be	2+	0,34	5,89	880
Al	3+	0,57	5,26	921
Sc	3+	0,83	3,62	837
Y	3+	0,97	3,1	670
La	3+	1,03	2,88	615
Ce	3+	1,02	2,94	688
Ce	4+	0,88	4,55	837
Прочие РЗЭ *	3+	0,80—1,0	3,0—3,75	636—800
Ti	4+	0,64	6,25	1046
Zr	4+	0,82	4,88	837
Nb	5+	0,66	7,6	1005
Ta	5+	0,66	7,6	900

18-электронные (преобладающие состояния Me^{n+} , MeI_n^{m-} , $MeBr_n^{m-}$, $MeCl_n^{m-}$, $Me(SO_4)_n^{m-}$, $Me(HS)_n^{m-}$, $MeOH_n^{m-}$, $Me(CO_3)_n^{m-}$)

Cu	1+	—	—	750
Cu	2+	0,80	2,5	984
Ag	1+	1,13	0,89	733
Au	1+	1,37	0,73	880
Au	3+	0,85	3,5	960
Zn	2+	0,83	2,41	860
Cd	2+	0,99	2,02	816
Hg	2+	1,12	1,78	900
Pb	4+	0,76	5,26	1025
Pb	2+	1,26	1,59	733
Bi	3+	1,20	2,5	816

Переходные (преобладающие состояния Me^{n+} , $MeOH_n^m$, $Me(SO_4)_n^m$ и др.)

Mn	2+	0,91	2,2	720
Mn	3+	0,70	4,29	1090
Fe	2+	0,80	2,5	774
Fe	3+	0,67	4,48	1020

Элемент	Валентное состояние W	$R_i, 10^{-8}$ см	Ионный потенциал W/R_i	Электроотрицательность, кДж/моль
---------	-------------------------	-------------------	--------------------------	----------------------------------

Анионогенные элементы

Образующие простые анионы A^- и анионы с кислородом MeO_n^{m-} (элементы с малым числом электронов, 8-электронные и тяготеющие к ним переходные элементы)

B	3+	0,21	14,29	1215
C	4+	0,20	20,0	1550
Si	4+	0,39	10,26	1130
N	5+	0,15	33,3	1883
P	5+	0,35	14,3	1340
V	5+	0,60	8,33	1320
S	6+	0,30	20,0	1610
Se	4+	0,69	5,8	1047
Se	6+	0,35	17,14	1486
W	6+	0,65	9,23	1050
F	7+	0,07	100,0	2553
Cl	7+	0,26	27	1925
Br	7+	0,39	17,9	1780
I	7+	0,50	14	1570

Образующие анионы с кислородом MeO_n^{m-} и серой MeS_n^{m-} (18-электронные элементы)

Ge	4+	0,44	9,1	1100
As	5+	0,47	10,6	1270
Sb	5+	0,62	8,06	1180

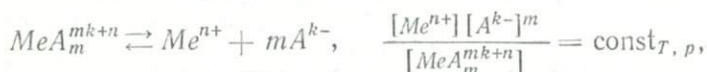
* РЗЭ — здесь и далее редкоземельные элементы.

рассолов галогенных формаций, значительная часть активностей таких катионогенных элементов, как Ca, Li, Na, оказывается связанной в комплексные соединения типа $MeCl_n^{1-n}$. Существенное влияние на вероятные состояния элементов в водах оказывает строение их электронных оболочек. Это проявляется в том, что элементы с 8- и 18-электронной оболочками образуют разные формы в подземных водах. Так, 18-электронные анионогенные элементы Ge, As, Sb в бессульфидных водах образуют анионы с кислородом, а в сульфидсодержащих водах — анионы с серой. 8-электронные анионогенные элементы, а также элементы с дефицитом электронов в обоих типах сред образуют анионы с кислородом. Но особенно существенные различия по состояниям в подземных водах между 8- и 18-электронными элементами характерны для элементов-комплексобразователей. Комплексообразование — повсеместное явление в подземных водах, а элементы-комплексобразователи в них широко распространены, поэтому состояния их в подземных водах рассмотрим более детально.

II.3. Основы геохимии комплексных соединений в подземных водах

Комплексными (или координационными) соединениями являются соединения-ассоциаты, образующие в растворе изолированные группы ионов, молекул и характеризующиеся наличием диссоциации и координации [К. Б. Яцимирский, 1967]. Отличительной особенностью комплексных соединений является несоответствие координационного числа * и главной валентности, соответствующей степени окисления.

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



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

$K = \frac{[Me^{n+}][A^{k-}]^m}{[MeA_m^{mk+n}]}$ или обратная ей величина $\beta = 1/K$, называемая константой устойчивости. В практике физико-химических и геохимических исследований также широко применяют величину pK , являющуюся отрицательным логарифмом значения константы нестойкости ($pK = -\lg K$). Диссоциация комплексного соединения происходит ступенчато по схеме (например, $AlF_6^{3-} \rightleftharpoons AlF_5^{2-} + F^- \rightleftharpoons AlF_4^- + 2F^- \rightleftharpoons AlF_3^0 + 3F^- \rightleftharpoons AlF_2^+ + 4F^- \rightleftharpoons AlF^2+ + 5F^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$), поэтому применяют полную (K) и ступенчатые ($k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_i$) константы нестойкости комплексных соединений, связанные между собой выражением $K = k_1 \cdot k_2 \times \dots \times k_i$ или $pK = pk_1 + pk_2 + pk_3 + \dots + pk_i$.

В равновесных стандартных условиях (при $T = 25^\circ \text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) константа нестойкости комплексного соединения K

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

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

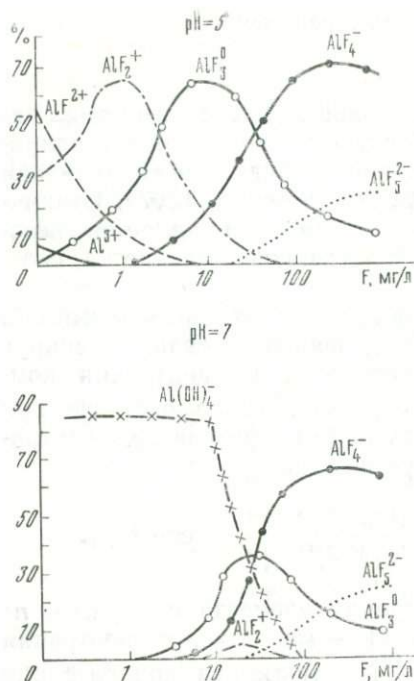


Рис. 4. Соотношение между формами алюминия в системе $Al^{3+}-F^- - OH^-$ при pH, равном 5 и 7 (расчетные данные для $25^\circ C$)

рых ступеней комплексообразования. С ростом ступеней комплексообразования степень устойчивости этих соединений уменьшается.

Константы нестойкости комплексных соединений, а также их стандартные свободные энергии приведены в работах: [К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев, 1959; L. Sillen, A. Martell, 1964; J. Vjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, 1958; Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, 1971; R. Smith, A. Martell, 1977], а также в многочисленных статьях, посвященных комплексным соединениям отдельных элементов. Знание значений констант комплексных соединений и их свободных энергий (а иногда только их порядка) позволяет рассчитывать вероятные неорганические состояния элементов в подземных водах.

* G — изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. Она характеризует энергетические изменения, сопровождающие переход системы из одного состояния в другое при постоянных температуре и давлении [Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, 1971]. В дальнейшем для краткости при обозначении этой функции используем термин *свободная энергия*.

связана со значением свободной энергии Гиббса * реакции ΔG^0 выражением $\Delta G^0 = -1,364 \lg K$, где ΔG^0 — стандартная энергия реакции, равная $\sum \Delta G^0_{\text{прод. реак.}} - \Delta \sum G^0_{\text{исх.}}$.

Состав комплексных соединений какого-либо элемента-комплексообразователя в подземных водах при прочих равных условиях зависит от концентраций анионов-аддендов. Изменение концентраций аддендов в системе $Me^{n+} - A^-$ приводит к формированию целой гаммы соединений, находящихся в динамическом равновесии: $Me^{n+} + A^- \rightleftharpoons MeA^{n-1} + A^- \rightleftharpoons MeA_2^{n-2} \rightleftharpoons MeA_3^{n-3} \rightleftharpoons MeA_4^{n-4} \dots$ и т. д.

При увеличении активностей адденда равновесие в указанной системе сдвигается в правую сторону к конечным членам ряда (рис. 4). Устойчивость образуемых при этом комплексных соединений изменяется. Наиболее устойчивы комплексные соединения пер-

Расчетные и экспериментальные исследования показали, что существуют две главные особенности, определяющие гидрогеохимию элементов-гидролизатов и комплексообразователей.

1. Склонность к гидролизу в водных растворах (произведения растворимости их гидроокисей обычно $<10^{-20}$). В системах $Me^{n+} - OH^-$ большинство элементов-комплексообразователей уже при $pH < 7$ образуют малорастворимые гидроокисные соединения. В связи с этим обычно предполагается, что в околонеутральных, а тем более щелочных водах содержания элементов-гидролизатов должны быть ничтожны.

2. Склонность к образованию комплексных соединений с большим числом природных аддендов. Природные воды являются многокомпонентными системами, поэтому в них существует постоянное противоборство в системе $Me^{n+} - OH^- - A^{k-}$. При наличии в природных водах достаточных концентраций адденда равновесие в указанной системе сдвигается в сторону образования растворимых комплексных соединений.

Поскольку способности элемента к образованию гидроокисей и комплексных соединений являются отражением энергии связи электронов с ядром, выражаемой электроотрицательностью, то существует положительная коррелятивная связь между устойчивостью комплексных соединений элементов и ПР их гидроокисей, выражаемая в следующем: чем ниже ПР гидроокиси элемента, тем выше устойчивость образуемых им комплексных соединений. Поэтому многовалентные элементы-гидролизаты с минимальными ПР гидроокисей являются наиболее сильными комплексообразователями. Для большинства таких элементов комплексообразование сдвигает pH гидролиза в щелочную сторону, так как ион, частично или полностью связанный с аддендом, подвержен гидролизу в гораздо меньшей степени, чем соответствующий простой гидратированный ион. Растворимость многих комплексных соединений обычно значительна, поэтому комплексообразование существенно расширяет кислотно-щелочный диапазон водной миграции элементов-комплексообразователей. При этом чем устойчивее комплексное соединение какого-либо элемента, тем слабее его гидролизуемость, и, следовательно, выше его миграционная способность в водах.

Группа элементов-комплексообразователей чрезвычайно многочисленна и разнообразна, в нее входят многие элементы средней части периодической системы (в том числе и большинство переходных). За основу классификации комплексных соединений принято строение электронных оболочек, ибо это свойство является первичным. Именно оно определяет физико-химические параметры элементов-комплексообразователей и особенности их взаимодействия с компонентами среды. Исходя из строения электронных оболочек, элементы-комплексообразователи делятся на три основных типа:

I. Элементы, образующие ионы с внешней завершенной 8-электронной оболочкой или с малым (1—2) числом *d*-электронов. К ним относятся Be, Mg, Al. Условно их называют 8-электронными элементами.

II. Элементы, образующие ионы с внешней 18-электронной оболочкой. К ним относятся Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi и др. Условно их называют 18-электронными элементами.

III. Переходные элементы, т. е. элементы, атомы которых содержат частично заполненные *d*- и *f*-оболочки, причем не только в нейтральном, но и в обычно встречающихся валентных состояниях — состояниях окисления [Е. М. Шусторович, 1973]. К ним относятся: Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os и др. В зависимости от строения электронной оболочки большая часть этих элементов может тяготеть к первому или второму типу и приобретать многие их свойства. Так, к I типу явно тяготеют: Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, а ко второму — Co, Ni. Поэтому в дальнейшем перечисленные переходные элементы условно отнесем к названным первым двум типам и рассмотрим их совместно.

Свойства комплексных соединений 8-электронных элементов. Комплексные соединения этих элементов по устойчивости с галогенами располагаются в следующий ряд: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, а по устойчивости с элементами группы серы в ряд: $O^{2-} > S^{2-} > Se^{2-} > Te^{2-}$. В комплексных соединениях 8-электронных элементов существует взаимозаменяемость $F^- — OH^-$, $F^- — CO_3^{2-}$ и т. д. Комплексные соединения с этими аддендами имеют значительную устойчивость. Типичные 8-электронные элементы-комплексообразователи в гидрогеохимических системах не меняют своих валентностей. Их состояния в подземных водах зависят главным образом от концентраций отдельных аддендов и кислотно-щелочных условий среды комплексообразования. Устойчивость этих соединений увеличивается с ростом заряда, потенциала ионизации, ионного потенциала, электроотрицательности. На рис. 5 показано, что устойчивость комплексных соединений рассматриваемых элементов возрастает с ростом электроотрицательности как в пределах отдельных групп элементов (в периодической системе), так и вообще.

Внутри каждой группы периодической системы среди 8-электронных элементов максимальной устойчивостью обладают комплексные соединения элементов первых верхних периодов, обладающих максимальными значениями электроотрицательности и других названных параметров. При этом характерно, что в каждой группе элементов с ростом электроотрицательности (т. е. в верхних периодах) происходит увеличение сложности образуемых соединений по общей принципиальной линии: катионы → комплексные соединения → анионы.

Свойства комплексных соединений 8-электронных элементов-комплексообразователей удовлетворительно описываются с по-

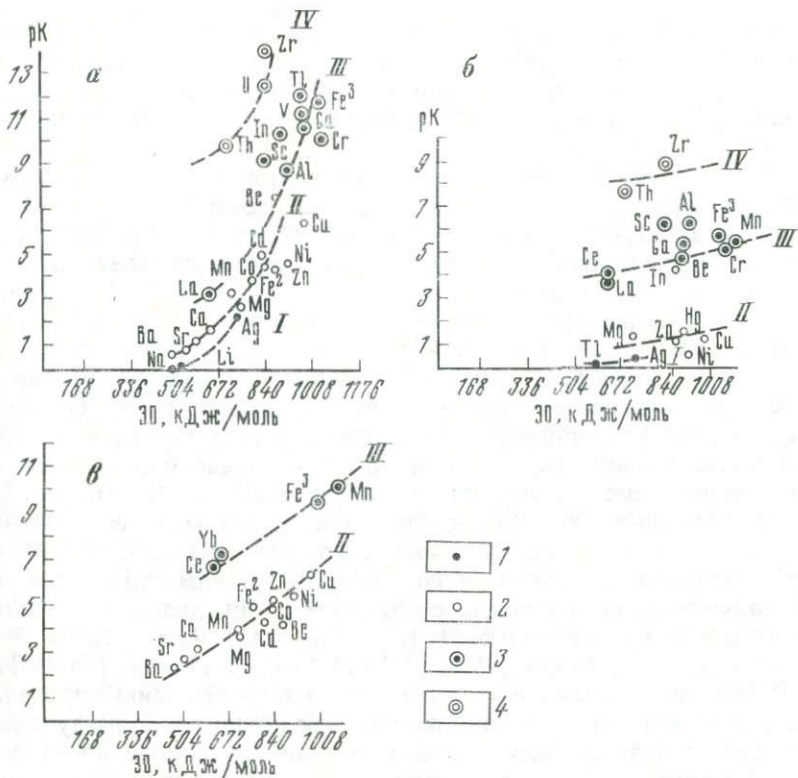


Рис. 5. Связь устойчивости комплексных соединений элементов pK с их электроотрицательностями ЭО для соединений с преобладанием ионной связи
a — гидроксокомплексы; *б* — фторидные комплексы; *в* — оксалат-комплексы; I, II, III, IV — средние линии групп элементов периодической системы; 1—4 — элементы (1 — первой группы, 2 — второй группы, 3 — третьей группы, 4 — четвертой группы)

зиций модели ионных связей. Поэтому эти элементы в физико-химической литературе часто называют ионными, или электростатическими. В основе такого утверждения лежит положение о том, что, вступая в соединение, атом элемента, теряя или присоединяя соответствующее число электронов, стремится приобрести электронную оболочку ближайшего (в периодической системе) благородного газа. Модель ионной связи позволяет удовлетворительно объяснять и прогнозировать гидрогеохимические особенности 8-электронных элементов-комплексообразователей. Например, из простейших электростатических представлений следует, что фторкомплексные соединения 8-электронных элементов должны быть наиболее устойчивыми среди их галогенидных комплексов, ибо исходя из принципа ионной связи 8-электронные элементы должны приобретать адденды с максимальными значе-

ниями электроотрицательности (т. е. должен соблюдаться ряд $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$). При этом степень прочности связи в соединениях должна возрастать по мере увеличения разницы между значениями электроотрицательностей элемента-комплексообразователя и адденда. Именно это и наблюдается в ранее указанных рядах.

Далее, если для 8-электронных элементов с ионными связями в соединениях устойчивость комплексных соединений возрастает с ростом электроотрицательностей, то можно и наоборот производить ориентировочную оценку устойчивости комплексных соединений в системе диаграмм $pK - ЭО$ (см. рис. 5). Следует отметить, что такие ориентировочные методы установления свойств соединений широко распространены в химической литературе [М. К. Карапетьянц, 1965; Р. М. Гаррелс и Ч. Крайст, 1968 и др.]. В геохимии подземных вод эти методы должны иметь большое значение, так как знание даже порядка констант дает возможность установить значимость того или иного комплексного соединения в миграции элемента. Исходя из диаграмм $pK - ЭО$ (см. рис. 5), можно заключить, что 8-электронные элементы-комплексообразователи различных групп Периодической системы по способности к образованию комплексных соединений с каким-либо аддендом и устойчивости комплексных соединений с ним должны располагаться в следующие ряды: II. $Be > Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$. III. $B > Al > Sc > Ga > La$. IV. $Ti > Zr > Hf$. V. $Nb > Ta$.

В настоящее время существует несколько способов определения характера связей в комплексных соединениях. Наряду с достаточно сложными расчетными методами (на основе квантовой химии) в химии и геохимии применяются ориентировочные и принципиальные методы установления характера связей в соединениях. К числу последних в первую очередь относится метод разницы электроотрицательностей [Л. Полинг, 1974; С. С. Бацанов, 1962; А. С. Поваренных, 1956]. Эмпирическая кривая для определения степени ионности и ковалентности связей в соединениях приведена на рис. 6.

Свойства комплексных соединений 18-электронных элементов. Эти элементы при прочих равных условиях являются более типичными и сильными комплексообразователями по сравнению с 8-электронными элементами. По устойчивости с галогенами комплексные соединения многих 18-электронных элементов располагаются в следующий ряд: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, а по устойчивости с элементами группы серы в ряд: $Te^{2-} > Se^{2-} > S^{2-} > O^{2-}$. Нетрудно заметить, что эти ряды противоположны рядам 8-электронных элементов. Типоморфными аддендами для 18-электронных элементов являются Cl^- , Br^- , I^- , HS^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$. Адденды 18-электронных элементов, как правило, легко поляризуются, некоторые из них обладают заметно выраженными восстановительными свойствами. 18-электронные элементы так же как и 8-электронные образуют устойчи-

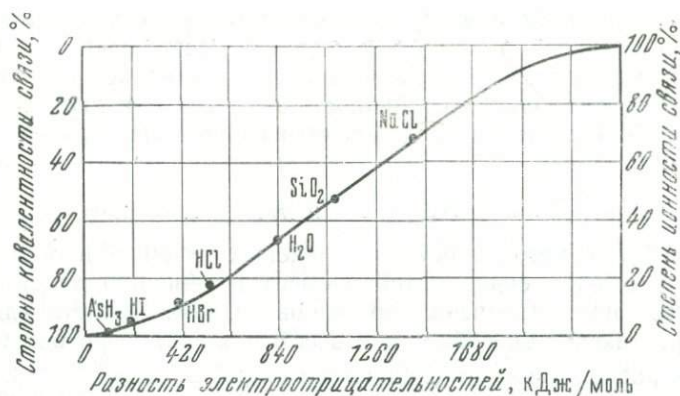


Рис. 6. Эмпирическая кривая, показывающая долю ионной связи в гибридной ионно-ковалентной связи в зависимости от разницы электроотрицательностей элементов, вступающих в соединения (по А. С. Поваренных)

вые комплексные соединения с OH^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Эти анионы являются универсальными аддендами.

В комплексных соединениях 18-электронных элементов преобладают ковалентные связи, при этом чем больше степень ковалентности связи, тем более устойчивым является комплексное соединение. Указанные ряды соответствуют уменьшению степени ковалентности связей в комплексных соединениях. В свою очередь в каждой группе периодической системы увеличение ковалентности связей в комплексных соединениях означает увеличение их устойчивости. В первой группе системы степень ковалентности связей и устойчивость комплексных соединений увеличиваются в ряду $\text{Au}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^+$, во второй группе — в ряду $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Устойчивость комплексных соединений 18-электронных элементов не зависит от заряда центральных ионов. Действительно, многие комплексные соединения Au^+ , Ag^+ , Cu^+ по устойчивости превосходят аналогичные комплексные соединения двух- и даже трехвалентных катионов. Например, при 18—25° С pK равны для AgCl^0 3,36; CdCl^+ 1,35; ZnCl^+ 0,11; FeCl^{2+} 0,76 (ионная сила 1,0).

Многие из 18-электронных элементов характеризуются свойством переменной валентности. Разнозарядные ионы одного какого-либо элемента обладают различными физико-химическими параметрами и поэтому устойчивость комплексных соединений одного и того же элемента с переменной валентностью изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды, определяющих заряд центрального иона.

Так, преобразование $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ означает резкое увеличение устойчивости многих комплексных соединений меди ($pK_{\text{CuCl}_3^-} = 0,52$; $pK_{\text{CuCl}_2^-} = 4,94-5,54$). В свою очередь устойчивость комплексных соединений элементов с переменной валент-

ностью зависит от стандартных электродных потенциалов элемента-комплексообразователя и адденда. Чем больше стандартный электродный потенциал иона элемента-комплексообразователя (в вольтах), тем больше устойчивость образуемых им комплексных соединений. В этом отношении элементы располагаются в следующий ряд:



И наоборот, устойчивость комплексных соединений типа MeX_n^m (где X — адденд, содержащий элемент переменной валентности) возрастает при увеличении восстановительных свойств адденда. По возрастающей способности к восстановлению серосодержащие адденды располагаются в следующий ряд: $\text{HS}^{-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Это означает, что при прочих равных условиях по степени устойчивости с серосодержащими аддендами комплексные соединения 18-электронных элементов располагаются в аналогичный ряд.

Отсюда следует важный вывод о том, что при появлении в растворе, содержащем комплексное соединение, адденда с меньшим значением стандартного потенциала, происходит вытеснение прежнего адденда новым, характеризующимся меньшим потенциалом (в соответствии с вышеприведенным рядом). Одновременно происходит снижение валентности центрального иона. Например, хлоркомплексы Cu^{2+} в присутствии HS^{-} преобразуются в гидросульфидные комплексы Cu^{+} . Таким образом, образование комплексных соединений с аддендами, имеющими низкие значения стандартных потенциалов, расширяет окислительно-восстановительный диапазон водной миграции элементов с переменной валентностью. И, следовательно, подземные воды с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала, содержащие, например, HS^{-} , не являются запрещенными для водной миграции 18-электронных элементов-комплексообразователей, имеющих низкую растворимость своих сульфидов (ZnS , PbS , CuS и др.). Наоборот, в таких водах миграция этих элементов интенсифицируется, ибо устойчивость их гидросульфидных комплексов очень велика. Известно, что pK_1 комплексных гидросульфидных соединений ряда элементов (Ag , Co , Cd и др.) составляет 10 и более; pK_2 гидросульфидных комплексов многих элементов (Ag , Co , Zn , Pb , Cd) — более 10, а в отдельных случаях, например для $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, достигает 40 [И. Л. Ходаковский, 1966]. Это означает, что в подземных водах с низкими значениями Eh, содержащих $n \cdot 10 - n \times 100$ мг/л HS^{-} , даже при высоких концентрациях хлора ($n \times 100$ г/л) и брома (n г/л) среди форм миграции 18-электронных элементов (Cu , Zn , Pb) преобладают их гидросульфидные комплексы.

Значимость гидросульфидных комплексов в подземных водах уменьшается при понижении pH, так как рост концентраций H^{+} приводит к их разрушению и образованию MeS (например, $\text{Zn}(\text{HS})_3 + \text{H}^{+} = \text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{S}$).

II.4. Влияние органических веществ на состояния элементов в подземных водах

В настоящее время установлено, что образование элементо-органических соединений является общим геохимическим феноменом, охватывающим большую часть элементов периодической системы.

На рис. 7 показаны элементы, для которых достоверно установлены соединения с органическими веществами. Эти элементы характеризуются самым различным строением электронных оболочек. При этом диапазон электроотрицательностей элементов, образующих природные соединения с органическим веществом достаточно велик. Это свидетельствует о разнообразии связей при образовании элементоорганических соединений и разнообразии химических свойств таких соединений. Последнее определяет тот факт, что способность к образованию природных элементо-органических соединений проявлена не только у катионов-комплексообразователей (это явление давно известно), но и у элементов с резко выраженными анионогенными свойствами. Широкую гамму элементоорганических соединений образуют такие анионогенные элементы, как фтор, иод, бром, бор и др.

Полученные в последнее время данные говорят о значительной устойчивости комплексных соединений многих элементов с орга-

Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	(H)						H	He						
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Ac	Ku										
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)

Рис. 7. Элементы, для которых установлена химическая связь с органическим веществом природных вод (выделены штриховкой)

Условные константы устойчивости комплексных соединений различных элементов с фульвокислотами

pH	Строение соединения	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Ce ³⁺	Y ³⁺	Cu ²⁺
<i>pK</i>								
3	Men ⁺ —ФК	1,23	2,04	—	6,45	—	—	5,78
5	Men ⁺ —ФК	2,09	2,92	—	—	—	—	8,69
<i>K_{уст}</i>								
—	Men ⁺ : ФК 1:1	—	(4,4± ±3,7)·10 ³	(3,7± ±4,7)·10 ³	—	(6,0± ±3,8)·10 ⁴	(8,1± ±4,0)·10 ⁴	—
—	Men ⁺ : ФК 1:2	—	—	—	—	—	—	—
—	Men ⁺ —ФК	—	—	—	—	—	—	0,55·10 ¹³

ническим веществом. Особенно большое значение для комплексообразования в подземных водах имеют фульвокислоты (ФК). Они представляют типичный пример полифункционального комплексообразующего вещества со значительными вариациями молекулярной массы — от 300 до 60 000. В растворах ФК проявляют свойства типичных трехосновных кислот: $K_1 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ [Г. М. Варшал, 1977]. Устойчивость соединений многих элементов с ФК значительна (табл. 3).

Содержания органических веществ в подземных водах достаточно велики [В. М. Швец, 1973], при этом содержания фульвокислот достигают $n \cdot 100$ мг/л. В сочетании с высокой устойчивостью элементоорганических комплексных соединений это означает, что существенная доля среди состояний элементов в подземных водах принадлежит их комплексным соединениям с органическим веществом, а миграция элементов в виде таких соединений имеет массовый характер.

Нетрудно подсчитать, что в подземных водах, содержащих высокие концентрации ФК, большая часть концентраций (80—95%) таких элементов-комплексообразователей, как Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, находится в виде соединений с этими кислотами. Геохимические последствия этого значительны. При наличии устойчивых комплексных соединений происходит смещение равновесий в геохимических процессах (растворение, выщелачивание, осаждение и сосаждение, сорбция, ионный обмен, окисление, восстановление) в сторону водной фазы. При этом чем устойчивее элементоорганическое соединение, тем сильнее эти смещения. Экспериментально установлено, что фульво- и гуминовые кислоты предохраняют многие элементы-гидролизаты (Fe, Al, Cu и др.) от полного гидролиза, тормозят образование гидроокисных соединений

Zn ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Литературный источник
1,73	3,09	2,2	3,47	1,47	5,06	—	[M. Schnitzer, S. Skinner, 1966, 1967]
2,34	6,13	3,69	4,14	3,78	5,77	9,4	То же
—	—	—	—	—	(4,7± ±0,2)·10 ⁴	(1,4± ±0,4)·10 ⁷	[Г. М. Варшал, 1977]
—	—	—	—	—	—	5·10 ¹¹	[Л. Н. Инцкирвели, 1975]
—	—	—	—	—	—	—	[В. Г. Залетов, 1969]

и удерживают эти элементы в околонейтральных и даже щелочных водах. Так, в присутствии ФК и оксалатных ионов область существования растворимых комплексных соединений Fe³⁺ в кислородсодержащих водах протягивается до pH 5—8. Концентрации железа в таких водах могут исчисляться миллиграммами на литр, в то время как при наличии в них только неорганических состояний они должны составлять 17 мкг/л [Г. А. Соломин, 1967].

Мы рассмотрели прямое влияние органических веществ на состояния элементов в подземных водах. Но существует и косвенное их влияние, выражающееся в окисляющем и восстанавливающем действии органических веществ на уже существующие формы элементов в подземных водах. Стандартный потенциал гуминового препарата с водой E^0 равен 0,7В [М. Силади, 1972] и, следовательно, гумусовые вещества должны восстанавливать вещества, потенциал которых >0,7В и окислять вещества, потенциал которых <0,7В. Это означает, что в гидрогеохимических системах окислительно-восстановительные действия гумусовых веществ приводят к уменьшению (при стандартном потенциале реакций >0,7В) и увеличению (при стандартном потенциале реакций <0,7В) заряда катионных форм элементов (например, Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺, Cu⁺ - e⁻ = Cu²⁺ и т. д.). В свою очередь это приводит к изменению устойчивости комплексных соединений, образуемых этими элементами.

В заключение обратим внимание на два положения, которые необходимо учитывать при изучении и прогнозировании форм миграции элементов в подземных водах.

1. Вследствие того что подземные воды являются многокомпонентными системами, велика вероятность существования в них смешанных комплексных соединений. Эти соединения содержат

в координационной сфере не один, а несколько аддендов. Примеры смешанных комплексных соединений — заведомо существующие в подземных фтороносных водах фторгидрооксосоединения алюминия $AlF(OH)^+$, бора $BF(OH)_3^-$, бериллия $BeF_2(OH)^-$ и др. Образование смешанных комплексных соединений связано с конкурирующей способностью ионов в растворе (например, $BF_4^- + OH^- = BF_3OH^- + F^-$; $BF_3OH^- + OH^- = BF_2(OH)_2^- + F^-$ и т. д.).

Вероятность образования смешанных комплексных соединений в значительной степени предопределяется совместимостью аддендов. У 8-электронных элементов наиболее хорошо совмещаются F^- и OH^- ионы, у 18-электронных — хлорид, бромид, иодид. По степени совместимости в комплексных соединениях 18-электронных элементов галогены располагаются в следующий ряд: $Cl^- — Br^- — I^-$, т. е. хлорид лучше всего совмещается с бромидом и хуже — с иодидом [К. Б. Яцимирский, 1971]. Отсюда следует, что в подземных рассолах, содержащих высокие концентрации Cl^- , Br^- , I^- , более вероятно образование смешанных комплексов элементов с хлором, бромом или иодом, чем образование элементами-комплексобразователями (Zn, Cu, Pb, Cd) однородных комплексных соединений (например, с хлором типа $MeCl_n^{2-}$).

Устойчивость смешанных комплексных соединений зависит от свойств элемента-комплексобразователя и адденда, а также от сочетаний аддендов. Часто устойчивость смешанных комплексов какого-либо элемента с разными аддендами является промежуточной между значениями устойчивости простых соединений, образуемых элементом с этими аддендами (табл. 4).

2. Устойчивость комплексных соединений и, следовательно, их геохимическая значимость изменяются в зависимости от температуры подземных вод. Известно, что устойчивость гидрооксокомплексов при увеличении температуры возрастает. В связи с этим при увеличении температуры многие сильные электролиты становятся более слабыми, их константы уменьшаются с 10^{-2} до 10^{-5-6} . Даже такие сильные электролиты, как NaOH и KOH, при высоких температурах только умеренно диссоциированы,

Т а б л и ц а 4

Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений типа $MeXY$ [К. Б. Яцимирский, 1971]

Y	X			Y	X		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
HgXY				CuXY ⁻			
Cl ⁻	13,3	16,8	19,3	Cl ⁻	5,54	—	—
Br ⁻	16,3	17,3	21,2	Br ⁻	7,17	8,10	—
I ⁻	19,3	21,2	23,8	I ⁻	9,54	9,90	9,10

и среди их состояний существенную роль играют ассоциаты. Устойчивость фторидных комплексов 8-электронных элементов-комплексообразователей при увеличении температуры также всегда увеличивается (на один-два порядка), и в высокотермальных фтороносных водах эти элементы становятся трудно гидролизуемыми. По данным Г. Хелгесона [H. Helgeson, 1969] и др., устойчивость хлоридных комплексов слабых комплексообразователей (Cu^{2+} , Zn^{2+}) с ростом температуры увеличивается, а сильных (Au^+ , Au^{3+} , Hg^{2+}) — уменьшается. Устойчивость гидросульфидных комплексов многих 18-электронных элементов при увеличении температуры уменьшается, а карбонатных — может возрастать. Это означает, что общая картина состояний элементов в термальных водах глубоких водоносных горизонтов может сильно отличаться от их состояний в холодных водах приповерхностных зон земной коры. В частности, в таких термальных водах 8-электронные элементы-комплексообразователи, образующие соединения с F^- и OH^- , оказываются более закомплексованными по сравнению с холодными водами. Более того, при увеличении температуры подземных вод многие катионогенные элементы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} приобретают свойства элементов-комплексообразователей. В термальных водах, особенно рассолах, возрастает вероятность образования и значимость таких комплексных соединений, как NaCl^0 , NaSO_4^- , NaF^0 , KCl^0 , KSO_4^- , LiCl^0 , LiSO_4^- , CaOH^+ , CaCl^+ , CaF^+ , CaSO_4^0 .

Из вышеизложенного следует, что существует закономерное изменение природных форм водной миграции элементов в зависимости от их физико-химических свойств, определяемых положением этих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. В этой системе катионогенные, анионогенные элементы, а также элементы-комплексообразователи (8- и 18-электронные, различающиеся по свойствам и составу аддендов) сосредоточены в отдельные поля и группировки, положение которых в периодической системе показано на рис. 8. Следовательно, можно прогнозировать гидрогеохимические особенности еще не изученных элементов.

В настоящее время состояния элементов в подземных водах устанавливают расчетными и экспериментальными методами. Расчеты основаны на методах равновесной физико-химической термодинамики. С их помощью устанавливают количественные соотношения между вероятными для вод данного химического состава формами элементов. Имеются различные модификации таких расчетов, начиная от простейших вариантов, учитывающих взаимодействия и равновесия в двух-трехкомпонентных системах, до машинных расчетов равновесного состава всей многокомпонентной системы подземных вод. Расчет состояний элементов-комплексообразователей в водах основан на том положении, что количественные соотношения между присутствующими в этих водах состояниями какого-либо элемента-комплексообразователя

Периоды	П о д з е р у н ы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		
1																		
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

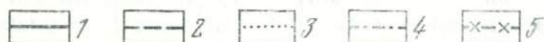


Рис. 8. Связь вероятных состояний элементов в подземных водах с их положением в периодической системе (для вод с минерализацией <35 г/л)

1 — катиогенные элементы; 2—8-электронные элементы-комплексообразователи; 3 — 8-электронные аниогенные элементы; 4 — 18-электронные и переходные элементы-комплексообразователи; 5 — 18-электронные аниогенные элементы

зависят, с одной стороны, от констант нестойкости комплексных соединений, а с другой — от концентраций аддендов. Этот расчет сводится к совместному решению системы уравнений материального баланса и закона действующих масс. Методика таких расчетов различной степени сложности приведена в ряде работ: [С. А. Брусиловский, 1963; А. К. Лисин, 1965; Г. А. Соломин, 1974; В. И. Гудзь, А. М. Эленбоген, 1970; Д. Батлер, 1973; С. Р. Крайнов, 1973 и др.].

Более достоверными являются машинные методы расчета, учитывающие максимальное число возможных равновесий в данной системе, а также все конкурирующие за данный компонент реакции. В настоящее время на основе машинных расчетов возможно теоретически корректное определение равновесного состава системы любой компонентности и фазового состояния. Определение равновесного состава ведется на ЭВМ и основано на нахождении такого состава гидрогеохимической системы, который отвечает минимуму свободной энергии. При определении равновесного состава можно учесть до 40—60 вероятных форм элементов. Так, для кальция (магния) учитывают Ca^{2+} , CaOH^+ , CaF^+ , CaCl^+ , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaSO_4^0 , $\text{CaH}_2\text{SiO}_4^+$; для натрия Na^+ , NaF^0 , NaCl^0 , NaHCO_3^0 , NaCO_3^- , NaSO_4^- ; для алюминия Al^{3+} , Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3^0 , Al(OH)_4^- , AlF_2^{2+} , AlF_3^0 , $\text{Al(SO}_4)_2^-$, AlCl_2^{2+} и т. д. Теоретические основы и методика таких расчетов имеются в работах [Б. Н. Рыженко, 1976; Ю. В. Шваров, 1976; И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников, 1976; Н. Helgeson, 1969],

а пример расчета для подземных вод в работе [Состояния фтора..., 1978]. Принципы и методы экспериментального установления состояний элементов в подземных водах имеются в работах [С. Р. Крайнов, 1973; А. К. Лисицин, 1975; Г. М. Варшал, 1977].

Глава III. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДОСТОВЕРНОСТЬ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД *

III.1. Общие положения

Достоверность гидрогеохимических исследований зависит от применяемых методов анализа химического состава подземных вод. Между тем подземные воды представляют сложную и трудную для химического анализа многокомпонентную среду. Сложность заключается в том, что достоверность результатов химического анализа подземных вод изменяется в зависимости от их химического состава, концентраций и состояний в них элементов. Применяя различные методы анализа к познанию химического состава подземных вод, можно получить совершенно разные результаты и сделать неверные выводы. Поэтому для проведения полноценных гидрогеохимических исследований необходимо знать химико-аналитические методы, их возможности и недостатки.

При гидрогеохимических исследованиях необходимо выбрать среди множества методов такие, которые позволят получить при определенном химическом составе подземных вод максимальную и точную информацию, необходимую именно для данного вида и данной стадии исследований. В противном случае можно получить либо искаженные данные о содержаниях элементов, либо правильные и точные данные, но с большими экономическими затратами, не соответствующими данному виду и стадии исследований.

Для современного развития химико-аналитических исследований подземных вод характерны следующие тенденции: а) увеличение числа определяемых компонентов, особенно находящихся в водах в микроконцентрациях; б) увеличение предела обнаружения (чувствительности определения) многих элементов; в) усовершенствование и создание новых экспрессных и высокочувствительных инструментальных методов определения микрокомпонентов, особенно физических (спектральные, радиоактивационные, полярографические, ионоселективные электроды и пр.); г) расширение работ по методам определения органических веществ подземных вод.

* В этой главе использованы опубликованные материалы П. Р. Бончева, Г. М. Варшал, С. Г. Мелькановицкой, А. Д. Миллера, У. Ф. Пиккеринг, И. Ю. Соколова, У. Энерглин, Л. Бриди и др.

Основная трудность приложения многих аналитических методов к анализу содержаний элементов, являющихся микрокомпонентами в подземных водах, заключается в многообразии их состояний. Многие из этих состояний достаточно устойчивы, между тем как ряд аналитических методов рассчитан только на определенные (преимущественно простые) их формы нахождения в водах. В связи с этим часто существует противоречие между природными состояниями элементов в подземных водах (формы миграции) и теми их состояниями, которые положены в основу методов анализа (формы определения).

III.2. Геохимическая характеристика методов анализа

Современные знания о состояниях химических элементов в подземных водах позволяют дать геохимическую оценку тех химико-аналитических методов, которые в настоящее время используются при изучении химического состава этих вод и имеют определенные перспективы для дальнейшего совершенствования аналитической базы гидрогеохимических исследований. Наиболее распространены физико-химические (колориметрические, кинетические, люминесцентные, электрохимические) и физические (спектральные, радиоактивационные, рентгеноспектральные) методы.

К о л о р и м е т р и ч е с к и е м е т о д ы основаны на переводе определяемого компонента в окрашенное соединение и установлении его концентрации по интенсивности или оттенку окраски (визуальный метод) или по светопоглощению раствора (фотоколориметрический метод). Обычная чувствительность колориметрических методов ~ 1 мкг/л. (С такой чувствительностью определяют Mo, As, Ni, Nb, Pb, Ag, Ti). Небольшое число элементов (W, Ge, Au, Co, P) имеют чувствительность определения 1,0—0,1 мкг/л. Для многих элементов такие чувствительности колориметрическими методами не достигаются. Так, В, V, Cd, Cu, Hg, U, Cr, Zn определяют с чувствительностью 1,0—10,0 мкг/л, а F — даже 100—200 мкг/л [И. Ю. Соколов, С. Г. Мелькановицкая, 1977]. Физико-химические возможности определяют предел чувствительности колориметрических методов $n - 0, n$ мкг/л, поэтому для изучения многих микрокомпонентов (Ta, Au, Bi, In, Se, Re и др.), находящихся в водах в микроконцентрациях, они мало пригодны.

Колориметрические методы (как прямые, так и с предварительным концентрированием анализируемого компонента) разработаны в основном для отдельных, преимущественно наиболее простых состояний элементов в водах. Они обычно не учитывают комплексных состояний элементов и часто не способны определять ту часть концентрации элемента, которая заключена в устойчивые комплексные соединения. Из аналитической химии известно, что добавление комплексирующих агентов к раствору какого-либо

элемента может привести к ослаблению окраски, по которой при колориметрических методах определяются концентрации элементов. Если комплексное соединение, образуемое элементом в природном растворе, устойчивее искусственно образуемого при колориметрических реакциях, то раствор вообще не окрашивается. Это связано с тем, что центральный элемент-комплексообразователь в комплексном соединении мало уязвим для химического взаимодействия, поэтому многие даже очень чувствительные реактивы, открывающие тот или иной элемент в соединениях первого порядка, не могут обнаружить его в устойчивом комплексном соединении. Между тем устойчивость природных комплексных соединений, особенно с органическими веществами, может быть весьма значительной.

Например, известны заниженные результаты определения железа роданидным методом в подземных водах, содержащих органическое вещество и, в частности, фульвокислоты. Установлено, что константа устойчивости комплекса $Fe^{3+} - ФК (1 : 2)$ равна $5 \cdot 10^{11}$ [Л. Н. Инцкирвели, 1975]. Устойчивость же роданидного комплекса, с помощью которого часто определяют железо в воде, гораздо меньшая ($\lg K_{уст} = 6,5$). Поэтому в случае образования комплексных соединений железа с фульвокислотами определить его валовые концентрации роданидным методом невозможно. Их можно определить только после предварительного разрушения комплексных соединений и перевода железа в ту простую форму, на которую рассчитан этот метод. Аналогично трудно получить колориметрическими методами данные о валовых концентрациях меди при наличии фульвокислот и гидросульфидного иона, ибо устойчивость комплексных соединений $Cu - ФК$ и $Cu - HS^- (1 : 3)$ достигает соответственно 10^{11} и 10^{25} . Следовательно, для получения достоверных данных о суммарных концентрациях элементов необходимо разрушить комплексные соединения и перевести их в такие состояния, на которые рассчитаны конкретные стандартные методы, что и делается в настоящее время при проведении точных гидрогеохимических исследований.

Колориметрические методы (как и многие другие аналитические методы) сопровождаются дополнительными операциями по предварительному концентрированию элементов (соосаждение на однородных и смешанных сорбентах, экстракция, хроматографические методы). Но полнота извлечения элементов из подземных вод любыми методами находится в зависимости от их состояний в этих водах. Например, при наличии комплексных соединений полнота извлечения элемента-комплексообразователя изменяется в зависимости от степени координационной насыщенности комплекса. Поэтому многие методы соосаждения эффективны только при изучении маломинерализованных вод, в которых элементы находятся в наиболее простых формах. Исходя из этого понятно, что колориметрические методы вообще, и в особенности методы, включающие операции по соосаждению и экстракции, не обладают

значительной определенностью и в гостируемых вариантах часто не гарантируют получения данных о суммарных концентрациях элементов.

В настоящее время известно несколько вариантов разрушения комплексных соединений. Наиболее простые из них основаны на разрушении соединений элементов с органическим веществом путем кипячения вод с окислителями (перманганат калия, персульфат аммония и др.). Но такие операции обычно не обеспечивают получения суммарных концентраций элементов в водах из-за значительной устойчивости многих комплексных соединений и наличия в водах соединений с неорганическими аддендами.

Более качественными операциями, обеспечивающими достаточно достоверность валовых результатов анализа, являются: а) обработка сухого остатка азотной кислотой и перекисью водорода при нагревании; б) обработка сухого остатка смесью азотной и серной кислот при нагревании; в) прокаливание сухих остатков в муфеле при температурах до 900° С с последующим растворением остатка в кислотах.

Понятно, что кислотная обработка сухих остатков непригодна для определения суммарных концентраций легколетучих элементов (например, Hg), а также ряда аниогенных элементов (F, B, Ge, As, Sb и др.), образующих летучие кислоты.

Люминесцентные (флуорометрические) методы основаны на наблюдении люминесценции — излучения растворов при возбуждении УФ-светом. Катионы, не обладающие собственной люминесценцией, определяют с помощью флуоресцентных реакций, основанных на люминесценции комплексов, образуемых катионами с различными реагентами (часто органическими). Люминесцентные методы, как правило, обладают чувствительностью на один — два порядка большей, чем колориметрические методы. Обычная чувствительность определения элементов флуорометрическими методами составляет 0, *n* мкг/л. С такой чувствительностью определяют в подземных водах Be, Ga, In, Se, U [И. Ю. Соколов, С. Г. Мелькановицкая, 1977].

Недостатками люминесцентных методов являются: а) недостаточная селективность, например морин, используемый при определении бериллия, образует люминесцирующие комплексы со многими другими катионами (Ga, In, Pb, Zn, Mo, РЗЭ); б) гашение флуоресценции некоторыми элементами, распространенными в подземных водах (например, при больших концентрациях железа); в) влияние природных состояний элементов, особенно в случае образования ими устойчивых комплексных соединений, связывающих элемент и изымающих часть его активности из флуоресцентной реакции.

Спектральные эмиссионные методы с возбуждением в дуге электрического тока основаны на изучении спектра паров исследуемого вещества. Наличие в спектре характерных линий, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о

присутствии этого элемента в анализируемом объекте. Интенсивность линий спектров элементов служит мерой концентрации. Эти методы могут широко применяться при прикладных гидрогеохимических исследованиях (особенно при гидрогеохимических поисках), так как обладают высокой потенциальной производительностью. В геохимии подземных вод спектральные методы обычно используют в спектрохимическом варианте, так как спектральному определению элементов предшествует предварительное их концентрирование. В настоящее время существует много способов концентрирования элементов (выпаривание вод до сухого остатка, применение различных соосаждателей и т. д.).

Чувствительность нахождения элементов спектральным методом с предварительным выпариванием подземных вод до сухого остатка изменяется в очень широких пределах. Так, при величине сухого остатка до 100 мг/л Be, Bi, Cu, Mo, Ag можно определить с высокой чувствительностью (0,3 мкг/л), а As, W, Hf, Y, Cd, La, Se, Sb, Tl, Ta, Th, U, Ge, Zn — только с чувствительностью 10—100 мкг/л. При увеличении массы сухого остатка до 1000 мг/л соответственно происходит уменьшение чувствительности в 10 раз. В связи с этим в практике гидрогеохимических исследований применяют методы сосаждения элементов, снижающие влияние химического состава и минерализации подземных вод. Известны методы сосаждения элементов по способам: 1) сосаждение элементов с гидроокисью алюминия в присутствии сульфида натрия (И. П. Онуфриенко и П. А. Удодов); 2) сосаждение с сульфидом кадмия в присутствии хлорного железа (А. Д. Миллер). Эти методы при спектральном окончании позволяют определять в подземных водах широкую гамму элементов с чувствительностью, как правило, не превышающей 1 мкг/л. В последнее время находят широкое применение адсорбционно-комплексобразовательные методы группового концентрирования элементов со спектральным окончанием. В качестве реагента используют смесь сильных комплексобразователей, сорбированных на активированном угле. Чувствительность спектрального определения элементов в таких модификациях сосаждений возрастает до 0,01 мкг/л.

Недостатками спектрального эмиссионного метода являются: 1) полуколичественность или приближенная количественность при использовании большинства методов группового концентрирования (полнота сосаждения может изменяться в зависимости от минерализации и форм элементов в водах); 2) снижение чувствительности и точности с ростом минерализации подземных вод (в соответствии с этим происходит уменьшение вероятности количественного определения элемента при увеличении объема сухого остатка, что в свою очередь ведет к ухудшению сопоставимости или несопоставимости результатов анализа вод разной минерализации); 3) малая чувствительность спектрального определения в водах ряда аниогенных элементов (W, Sb, As) и элементов-комплексобразователей (U, Zn, Hg, Tl и др.); 4) снижение точности

анализа при высоких концентрациях элементов; 5) уменьшение производительности вследствие длительности операций по выпариванию сухого остатка и приготовлению концентратов.

Методы фотометрии пламени являются разновидностью спектрального анализа. Содержание элемента определяют объективным фотометрированием пламени. Анализ проводят непосредственно из воды или упаренных до определенного объема концентрированных растворов. С помощью фотометрии пламени определяют элементы, весьма трудоемкие для анализа другими методами (Na, K, Li, Rb, Cs, Sr). Концентрационные пределы метода при минерализации воды до 5 г/л составляют (в мкг/л): Rb 8—250; Cs 15—500; Li 30—1000; Sr 500—5000. Приведенные пределы чувствительности метода относятся к прямому определению элементов в воде и при уменьшении объема раствора в результате выпаривания могут быть снижены. Наконец, важное достоинство методов пламенной фотометрии заключается в том, что результаты определения не зависят от состояний элементов в подземных водах и дают их суммарную концентрацию.

Атомно-абсорбционные методы также являются разновидностью спектральных методов. Они основаны на переводе образца в атомный пар и измерении степени поглощения атомами исследуемого элемента излучения стандартного источника света.

В качестве источника света используют лампы с парами металлов или трубки с полым катодом из металла, содержащего в спектре аналитические линии определяемого элемента. Эти методы по сравнению с эмиссионными обладают большей точностью и воспроизводимостью. Положительной их особенностью является то, что в операциях по определению концентраций элементов можно использовать не твердые концентраты, а непосредственно водные растворы. При достаточно высоких концентрациях элементов — это неизмененные или упаренные до меньшего объема пробы воды, а при низких концентрациях — это органические экстракты элементов (групповые или селективные).

Основной недостаток атомно-абсорбционных методов — низкая чувствительность определения многих элементов в подземных водах*.

Действительно, при прямом определении из воды только небольшая часть элементов (Li, Na, Be, Mg, Ca, Mn, Ag, Zn, Cd) может быть обнаружена с чувствительностью менее 0,1 мг/л; значительная часть элементов (Al, Ga, Si, Ge, Sn, As, Sb, Se, Te, Y, I, U, Mo, Ru, Os, Pt) с чувствительностью *n* мг/л; остальные элементы — с еще меньшей чувствительностью.

* Высокая чувствительность определения многих элементов атомно-абсорбционными методами, приводимая в рекламных проспектах, обычно относится к идеальным для данного элемента условиям. На самом деле реальная чувствительность определения элементов в подземных водах (особенно минерализованных) обычными модификациями атомной абсорбции невелика.

При предварительном экстрагировании элементов чувствительность определения элементов атомно-абсорбционным методом увеличивается, но пока не настолько, чтобы удовлетворить все запросы современной геохимии элементов в подземных водах. Чувствительность определения многих элементов атомно-абсорбционным методом резко возрастает при использовании приставок с графитовой кюветой, поэтому совершенствование этого метода для решения задач геохимии подземных вод, вероятно, должно идти по такому пути.

Полярографические методы являются электрохимическими методами, основанными на получении и интерпретации кривых «ток—напряжение».

В них используется связь между величиной диффузионного тока * и концентрацией вещества, обуславливающей этот ток.

Среди различных видов полярографического анализа наиболее эффективна амальгамная полярография с накоплением (АПН). Этот метод полярографии основан на накоплении определяемого элемента в ртутной капле с образованием амальгам при катодной поляризации и последующим снятием анодной полярограммы. Чувствительность метода АПН достигает 0,0п мкг/л. С такой чувствительностью определяют в подземных водах Pb, Cu, Zn, Cd, Bi, Sb. Для увеличения чувствительности этого метода до $n \times 10^{-4}$ мкг/л могут быть применены различные методы концентрирования, например соосаждение или экстракция. Это может привести к некоторым погрешностям, вследствие многообразия форм элементов в водах.

Метод АПН имеет целый ряд ограничений и недостатков. Они подробно рассмотрены А. А. Резниковым и др. [А. А. Резников, Е. Н. Муликовская, И. Ю. Соколов, 1970]. Здесь отметим только, что в полярографическом, как и в других методах анализа, существует влияние различных компонентов химического состава подземных вод. К таким «мешающим» компонентам относятся органические вещества, с которыми возможно комплексобразование, окисное железо, кислород. Поэтому в методики анализа должны вводиться операции по устранению влияния этих компонентов или операции по селективной экстракции определяемых компонентов.

Методы анализа с помощью ионоселективных электродов. Это электрохимические методы, основанные на том явлении, что мембранные электроды, изготовленные из специальных (для данного элемента) веществ, избирательно реагируют на этот элемент в присутствии других ионов. Принцип использования ионоселективных электродов состоит в следующем: после погружения электрода в анализируемый раствор в результате движения заряженных ионов в сторону их мень-

* Ток, величина которого определяется скоростью диффузии к электроду реагирующих на нем ионов.

шей активности в мембране возникает потенциал, количественная характеристика которого зависит от концентрации определяемого иона. В настоящее время с помощью ионоселективных электродов можно определять H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} , BF_4^- , NO_2^- , NO_3^- .

Наиболее эффективны ионоселективные электроды при определении F^- , Cl^- , Na^+ . Чувствительность определения в подземных водах многих ионов (особенно макрокомпонентов) ионоселективными электродами является вполне соизмеримой с другими методами и достаточной для проведения прикладных гидрогеохимических исследований.

Г. А. Соломин приводит следующие положительные особенности ионоселективных электродов [Г. А. Соломин, 1975]: а) определения ионов сравнительно быстры и объективны; б) растворы при измерениях не требуют предварительной подготовки; в) объем воды, необходимой для определения, незначителен, после работы с электродом вода может использоваться в других методах анализа; г) возможность определять компоненты в непрозрачных и мутных водах; д) особое значение для гидрогеохимических исследований имеет свойство ионоселективных электродов определять в водах непосредственно активность компонентов *in situ*.

Главный недостаток ионоселективных электродов заключается в том, что они позволяют определять в подземных водах только определенные состояния элементов (обычно простые, некомплексные). Например, фторидным электродом с LaF_3 можно определить в водах только ту часть активности фтора, которая представлена F^- , остальная часть, представленная комплексными соединениями, останется вне определения. В связи с этим определение суммарных концентраций элементов в природных растворах требует специальных операций по переводению всех природных состояний элементов в анализируемую форму. Для этого используют специальные растворы, приводящие состояния элемента в стандартные формы.

Другими недостатками ионоселективных электродов являются: а) невысокая точность определения (7—15% активностей одновалентных и 15—30% двухвалентных ионов); б) трудности в сопоставлении ионной силы и активностей ионов в стандартных и испытуемых растворах, вследствие многокомпонентности подземных вод и неполноты наших знаний о химическом составе подземных вод; в) необходимость при аналитических исследованиях переводить активности в концентрации (это особенно трудно для растворов с ионной силой более 0,1); г) влияние ионов, близких по своим физико-химическим и термодинамическим свойствам к определяемым ионам; так, определению Cl^- мешают I^- , Br^- , определению кадмия и свинца — ионы Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , определению фтора — ионы OH^- (в связи с этим, например, кислотно-щелочной диапазон достоверной работы фторидных электродов ограничен $pH < 8$) [Г. А. Соломин, 1975].

В гидрогеохимических исследованиях ионоселективные электроды наиболее эффективны при определении компонентов с относительно постоянными химическим составом и ионной силой (например, при анализе временных изменений какого-либо микрокомпонента в подземных водах).

Кинетические методы анализа пока далеко не достаточно применяются в геохимии подземных вод. Но они имеют значительные перспективы при определениях ультрамикрочастиц элементов в водах. Методы основаны на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. При анализе микрочастиц элементов с помощью этих методов используют каталитические реакции. Каталитическая активность элемента является тем свойством, на основе которого открывают и определяют элемент при очень малом его содержании. Методы основаны на:

а) измерении скорости реакции и использовании ее величины для определения концентраций элемента;

б) измерении интенсивности окраски раствора при фиксированном времени протекания реакции.

Кинетические методы высокочувствительны. Наиболее значительные перспективы они могут иметь при определениях I, V, Au, Co, Mn, Mo, Re, Se, Ag, U, чувствительность определения которых в водах составляет $0, n - 0,000n$ мкг/л.

Кинетические методы анализа (так же как и колориметрические) должны включать дополнительные операции по разрушению комплексных соединений и освобождению элемента для его участия в каталитической реакции. При этом могут быть использованы как ранее приведенные методы, так и методы, предлагаемые в специальных работах.

Активационные методы анализа основаны на изучении ядерных реакций. Для этого объект подвергают облучению какими-либо ядерными частицами (например, нейтронами — тепловыми и резонансными надтепловыми) или жесткими γ -лучами. В результате ядерных реакций образуются радиоактивные изотопы, количественно определяемые по их активности. Этими методами можно получить очень высокую чувствительность. Co, Vg, Rb, Sb, Te, Ce, U, As могут быть определены в водах при их содержаниях $0,0n$ мкг/л; Sc, Cr, Cs, Sm, Eu, Yb, Th, Hg, Hf — при $0,00n$ мкг/л, а для некоторых элементов (Au и др.) чувствительность определения может достигать $0,000n$ мкг/л. При этом результаты анализа не зависят от состояний элементов в водах.

Но эти методы не лишены недостатков. Чувствительность активационных определений прямо пропорциональна плотности потока нейтронов, поэтому высокие чувствительности могут быть получены только при мощных потоках частиц, получаемых в атомных реакторах при оптимальных сроках облучения (от нескольких минут до нескольких недель). Стационарные лабораторные при-

боры дают мощность потока частиц на несколько порядков ниже и соответственно гораздо меньшую чувствительность [А. Д. Миллер, 1971]. В таких случаях необходимо проводить предварительное концентрирование элементов, которое в свою очередь может внести погрешности в анализ. Если в объекте исследований содержится несколько активируемых компонентов, при анализе многокомпонентных систем возникают помехи различной интенсивности. Активационные методы достаточно часто сочетаются с радиохимической обработкой проб для селективного выделения исследуемого элемента. Это усложняет методические операции и снижает их производительность.

Т а б л и ц а 5

Методы количественного определения органических веществ в подземных водах [И. Ю. Соколов, С. Г. Мелькановицкая, 1977]

Компоненты	Метод определения	Чувствительность, мг/л	Количество воды для определения, мл
$C_{орг}$ нелетучих соединений	Сухое сожжение в пустой трубке	0,2—0,5	20—50
$C_{орг}$ летучих нейтральных соединений	Каталитическое сожжение в парах воды	0,2—0,3	20—50
$C_{орг}$ общий	Мокрое сожжение	5,0—10,0	5—10
$N_{орг}$ общий	Восстановительное разрушение (модификация метода Крога—Кейса)	0,05	200
$N_{орг}$ (главным образом аминный)	Модификация метода Кьелдаля	0,2—0,3	200—500
Органические кислоты (условный показатель)	Титриметрический	$\geq 0,1$ *	100
Летучие жирные кислоты	То же	≥ 1 *	2—50
Летучие жирные кислоты $C_1—C_7$ (покомпонентно)	Газохроматографический	0,01 *	10
Нафтеновые кислоты (условный показатель)	Турбидиметрический	0,2	500—1000
Бензол	Колориметрический (или фотометрический)	0,1—0,01	500
Ароматические углеводороды $C_6—C_8$ (покомпонентно)	Газохроматографический	0,002—0,004	50
Фенолы летучие	Колориметрический или фотометрический	0,001—0,002	1000
Пиридин	Фотометрический	0,001—0,005	50—100

* Эти цифры приведены в миллиграмм-эквивалентах на литр.

Рентгеноспектральные методы основаны на использовании рентгеновых спектров элементов. Возбуждение достигается или облучением электронами больших энергий (метод прямого возбуждения), или облучением рентгеновыми лучами (рентгено-флуоресцентный метод). Эти методы имеют пока недостаточную чувствительность для изучения микроконцентраций элементов в водах. Так, в рентгеноспектральных методах чувствительность $<n \cdot 10^{-4}\%$ (т. е. $<n$ мг/кг) может быть достигнута только при введении дополнительных операций по предварительному концентрированию, что соответственно вносит дополнительные погрешности в результаты анализа. Без этих операций чувствительность рентгеноспектральных методов снижается до $n \cdot 10^{-3}\%$ (т. е. $n \cdot 10$ мг/кг).

Поэтому такие важные приборные модификации рентгеноспектральных методов, как *электронные зонды*, в геохимии подземных вод пока трудно применимы, хотя способность этих приборов анализировать микрообъемы вещества заслуживает специального изучения.

В заключение рассмотрим методы изучения органических веществ в подземных водах, характеристика которых приведена в табл. 5. Эти методы позволяют представить общую картину распределения органических веществ в подземных водах, особенно в водах, подвергающихся промышленным загрязнениям. Но они имеют существенные недостатки из-за относительно короткого времени их разработки и сложности объекта исследования. С их помощью определяют элементарный состав органических веществ ($C_{орг}$, $N_{орг}$), или группы органических веществ, избирательно выделяемых из вод (фульвокислоты, гуминовые кислоты, нафтеновые кислоты и т. д.). Химический состав этих веществ, условно названных по способам выделения из природных образований, до настоящего времени недостаточно ясен.

Методы определения индивидуального химического состава органического вещества в подземных водах в настоящее время только начинают разрабатываться. Существенные перспективы в этом отношении имеют газохроматографические методы [В. К. Кирюхин, С. Г. Мелькановицкая, В. М. Швец, 1976]*. Перспективно совместное хроматографическое и масс-спектрометрическое изучение органического вещества. Такие исследования уже в течение нескольких лет с успехом проводятся в США, Франции, Швеции и других странах. Созданы хроматографы масс-спектрографы, позволяющие количественно оценивать органические вещества в природных водах.

* Перспективность газохроматографических методов далеко не ограничена их использованием только для изучения органических веществ подземных вод. Они могут быть использованы также для определения неорганических компонентов, если перевести их в летучие соединения.

Глава IV. ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

Изучение процессов формирования химического состава подземных вод в настоящее время невозможно без привлечения методов физико-химической термодинамики и физико-химической гидродинамики.

Использование таких методов способствует более объективному познанию, интерпретации и прогнозированию гидрогеохимических явлений. Методы физико-химической термодинамики и гидродинамики в геохимии подземных вод позволяют создавать принципиальные количественные модели гидрогеохимических систем, что в свою очередь способствует научно-обоснованному прогнозированию гидрогеохимических явлений. Эти методы в настоящее время достаточно быстро входят в комплекс гидрогеохимических исследований и становятся необходимой их частью. Это необратимый процесс, и в ближайшем будущем вести полноценные гидрогеохимические исследования без применения этих методов будет невозможно.

В сущности, уже в настоящее время геохимия подземных вод претерпевает качественно новый этап своего развития, превращаясь в точную науку, использующую при характеристике процессов объективные количественные понятия и константы. Переходу геохимии подземных вод на качественно новый уровень способствовали работы С. А. Брусиловского, Г. А. Волкова, Р. М. Гаррелса, А. И. Германова, И. К. Карпова, А. К. Лисицина, Г. Б. Наумова, А. И. Перельмана, Б. Н. Рыженко, С. И. Смирнова, Г. Хелгесона, И. Л. Ходаковского и др.

IV.1. Основные принципы равновесной физико-химической термодинамики

Физико-химическая термодинамика изучает физико-химические явления на основе постулатов термодинамики. Она возникла в результате синтеза нескольких научных направлений — учения о химическом равновесии, термохимии и термодинамики и поэтому использует методы всех этих направлений. Вначале сформулируем основные понятия, используемые в физико-химической термодинамике.

Под термодинамической системой понимают совокупность взаимодействующих фаз и составляющих их компонентов, которые могут находиться в равновесии друг с другом. Например, фтороносная подземная вода, содержащая различные состояния элементов, и образуемые ею соединения (например, флюорит), составляет термодинамическую систему. Классическая физико-химическая термодинамика имеет дело с равновесными, обратимыми и изолированными системами.

✓ Равновесным называется такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций $A + B = C + D$ равны между собой*. Таким образом, химическое равновесие является динамическим равновесием. Значение свободной энергии реакции в условиях равновесия равно нулю (т. е. $\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{\text{прод. реак}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх}}^0 = 0$). При термодинамическом равновесии градиенты концентраций, температур и давлений в системе отсутствуют. И, наоборот, если равновесие не установилось, то это означает, что в системе имеются градиенты.

Обратимый термодинамический процесс допускает обращение (т. е. возвращение системы в первоначальное состояние), после которого в окружающей среде не остается никаких изменений. Все процессы, не удовлетворяющие этому условию, являются необратимыми. Равновесные процессы — обратимы. Они допускают возможность возвращения системы в исходное состояние без каких-либо остаточных изменений в самой системе. Основным критерий обратимости системы — постоянство значения энтропии. Обратимый процесс — это идеализированный предельный эталон, к которому в той или иной степени могут приближаться реальные процессы. При протекании необратимых реакций вещества, получаемые при этом, или не вступают во взаимодействие между собой, или образуют иные вещества, отличные от исходных веществ прямой реакции.

Общим результатом необратимого процесса является увеличение энтропии системы. Энтропия — мера вероятности данного состояния. Чем беспорядочнее система, тем больше ее энтропия, и наоборот, упорядоченная система обладает низкой энтропией.

Любое неравновесное состояние с помощью различных физико-химических процессов стремится самопроизвольно перейти в равновесное состояние. Эти процессы имеют термодинамические и кинетические параметры. Термодинамические параметры позволяют решать вопросы о вероятности протекания реакции в данных конкретных условиях, о вероятном направлении ее самопроизвольного протекания, описывают энергетические изменения, происходящие в результате реакции. Они являются функциями только исходного и конечного состояний реакционной системы и не зависят от механизма данного процесса.

Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания реакции является отрицательное значение ее свободной энергии ($\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_{\text{прод. реак}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх}}^0 < 0$). Направление протекания реакции определяется значением ΔG_T^0 . Условие $\Delta G_T^0 < 0$ означает, что при данных температуре и концентрациях реагентов

* $V_1 = k_1 [A] [B]$ равна $V_2 = k_2 [C] [D]$ и тогда $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K$, где k_1, k_2 — константы скорости реакции, а K — постоянная при данной температуре величина, называемая константой равновесия реакции.

реакция протекает слева—направо, при $\Delta G_T^0 > 0$ справа—налево.

При значениях $\Delta G_T^0 < 0$ константа равновесия реакции при данной температуре больше единицы, при $\Delta G_T^0 > 0$ — меньше единицы. Процесс можно направить в любую сторону, изменив активности участвующих в реакции компонентов. Все эти константы показывают только принципиальную вероятность протекания процесса в данном направлении, его потенциальную возможность. В связи с этим принципы термодинамики имеют значение ориентира в совокупности вероятных процессов и поэтому термодинамика скорее наука о принципиально возможном.

Таким образом, классическая физико-химическая термодинамика равновесных процессов (говоря о потенциальной возможности процесса) позволяет только прогнозировать явление, но не дает возможности судить об осуществимости в данных условиях того или иного процесса, а также о его скорости, времени и механизме. Методы равновесной физико-химической термодинамики позволяют судить о вероятном, энергетически обусловленном направлении развития явлений, но оставляют открытым вопрос о сущности этих явлений. Время, скорость и механизм реакций являются объектом и задачей другого раздела физической химии, называемого физико-химической кинетикой. Кинетические параметры, зависящие от механизма процесса, позволяют описать скорости элементарных стадий и всей реакции в целом, характеризуют энергетические затраты, необходимые для преодоления барьеров, удерживающих систему в исходном состоянии. К познанию гидрогеохимических процессов эти параметры прилагаются пока недостаточно.

Приведем еще несколько определений, необходимых для понимания положений физико-химической термодинамики. Процесс перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное называется процессом релаксации. Время этого перехода называют временем релаксации, при этом для выравнивания значения каждого параметра по всему объему системы существует свое время релаксации.

Системы могут быть изолированными, закрытыми и открытыми. Если система изолирована, то невозможен обмен с внешней средой ни веществом, ни энергией; если закрытая — возможен обмен с внешней средой только энергией и, наконец, если система открытая, то возможен обмен и веществом, и энергией. Среди названных систем в термодинамическом равновесии могут быть только изолированные системы. Стационарным (установившимся) состоянием называют такое, при котором параметры системы (градиенты концентраций, температур, давлений) не изменяются во времени и являются постоянными. Такое состояние может не быть равновесным (так как ни одна из реакций не достигла равновесия), а поддерживаться благодаря некоторым изменениям в окружающей среде.

Для сопоставления результатов в термодинамике используют стандартное состояние, под которым понимают параметры и состояния веществ при их активностях, равных единице, $P = 0,1$ МПа и $T = 25^\circ \text{C}$.

IV.2. Свойства реальных гидрогеохимических систем

Реальные гидрогеохимические системы в термодинамическом отношении являются открытыми, в них широко распространены неравновесные и необратимые процессы, которые только в большей или меньшей степени могут приближаться к равновесным. Применительно к подземным водам по условиям приближения к равновесным состояниям следует рассматривать два типа систем:

1) гомогенные — с взаимодействиями только между разными компонентами этих вод (например, между разными состояниями элементов);

2) гетерогенные — с межфазовыми взаимодействиями («вода—порода—газ»; «вода—порода» и т. д.).

Скорости реакций в первых системах достаточно велики и время их релаксирования к равновесным состояниям при изменении внешних условий мало. Наши экспериментальные исследования кинетики реакций преобразований форм различных элементов при изменении кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий показали, что время этих реакций имеет диапазон от долей секунды до нескольких дней. Это определяет возникновение в подземных водах так называемых локальных (по Д. С. Коржинскому) или частичных равновесий, свойственных отдельным зонам или участкам этих вод. На основе принципа локальных равновесий неравновесную в целом гидрогеохимическую систему можно разделить на ряд пространственных участков, для которых в данный момент времени выполняются условия химического равновесия. Такие отдельные участки системы, характеризующиеся локальными равновесиями, находятся друг с другом в неравновесных состояниях и это обеспечивает в целом неравновесность крупных гидрогеохимических систем. Более соответствующим сути явлений в гидрогеохимических системах является понятие о частичных равновесиях. Принцип частичного равновесия, давно известный из химико-термодинамических работ, был использован в геохимических работах [Н. Helgeson, 1969, 1971; И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников, 1976 и др.]. По отношению к нашей задаче понятие частичного равновесия означает, что в целом в неравновесной гидрогеохимической системе, характеризующейся множеством химических реакций, может выполняться химическое равновесие для отдельной (или отдельных) реакций. Иными словами, данная реакция релаксирует к химически равновесному состоянию быстрее изменения внешних переменных параметров и других реакций.

Концепция о локальных и частичных равновесиях и приближениях к равновесным состояниям в гидрогеохимических системах позволяет использовать при исследованиях арсенал методов термодинамики равновесных процессов. В связи с этим применение методов равновесной термодинамики для познания гидрогеохимических систем во многих случаях достаточно эффективно. В определенных условиях использование таких методов позволило прогнозировать наиболее вероятные явления, которые впоследствии были подтверждены независимыми экспериментальными и природными исследованиями. К числу таких подтверждаемых явлений относится прогноз высоких концентраций ряда элементов в определенных химических типах подземных вод. Таким образом, теоретически предсказанные на основе методов равновесной термодинамики гидрогеохимические явления часто оказываются достоверными и оправданными.

Более сложными являются системы с межфазовыми взаимодействиями. Но на отдельных участках таких систем также могут существовать частичные равновесия или приближения к таким равновесиям. Они могут возникать при малых скоростях фильтрации подземных вод и длительном времени межфазовых взаимодействий в системе «вода—порода».

При медленном движении подземных вод скорость релаксации систем к химически равновесному состоянию становится больше скорости изменения градиентов химического потенциала, вызываемых фильтрацией подземных вод. Длительность водообмена в гидрогеологических структурах при малых скоростях движения подземных вод и значительной скорости релаксирования отдельных реакций к равновесным состояниям определяют возникновение в таких гидрогеологических структурах крупных полей, в пределах которых выполняются принципы частично химического равновесия в системе «вода—порода».

Изложенное позволяет резюмировать отношение к приложению методов физико-химической термодинамики равновесных процессов к геохимии подземных вод. Концепция локальных и частичных равновесий в гидрогеохимических системах позволяет использовать арсенал методов равновесной физико-химической термодинамики для интерпретации и прогнозирования вероятных гидрогеохимических процессов.

Физико-химические расчеты, основанные на методах равновесной термодинамики, имеют роль ориентира при гидрогеохимических исследованиях. Результаты расчетов, основанных на таких методах в геохимии подземных вод, могут быть использованы для вероятностного прогнозирования процессов и явлений.

Все выводы, сделанные на основе методов равновесной термодинамики, должны оцениваться с помощью независимых объективных критериев, которыми прежде всего являются результаты конкретных гидрогеохимических и экспериментальных исследований. Основным критерий правильности термодинамических выводов —

подтверждение их конкретными природными гидрогеохимическими наблюдениями и экспериментальными исследованиями. Отсюда следует, что гидрогеохимические исследования должны быть синтезом, объединяющим применение; а) методов физико-химической термодинамики, позволяющих объяснять причины тех или иных гидрогеохимических явлений и прогнозировать эти явления; б) классических гидрогеологических и экспериментальных методов, результаты которых помимо специальных задач должны рассматриваться в качестве независимых и объективных критериев степени достоверности прогнозируемых на основе методов термодинамики явлений.

В заключение подчеркнем, что в целом гидрогеохимические макросистемы «вода—порода—газ» являются неравновесными. В таких системах существуют стационарные или квазистационарные неравновесные состояния, связанные с поддержанием в открытой системе постоянных градиентов по концентрациям, температурам и давлениям. Благодаря этому гидрогеохимические процессы направлены в сторону равновесия, но не достигают его. Такие состояния свойственны многим открытым природным системам (например, биологическим). В геохимии подземных вод первая попытка их рассмотрения принадлежит С. И. Смирнову. Им показано, что в соответствии с принципами, развиваемыми И. Пригожиным, открытые гидрогеохимические системы эволюционируют к стационарному неравновесному состоянию [С. И. Смирнов, 1976].

Ответственными за эту эволюцию и ее движущей силой являются необратимые процессы массопереноса, протекающие вследствие существования в гидрогеохимических системах градиентов концентраций, температур и давлений (см. главу VIII).

Глава V. КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

V.1. Общие физико-химические сведения

Для наших задач, исходя из ионной теории кислот и оснований, можно считать, что кислотные свойства природного раствора определяются действием водородных ионов, а щелочные — гидроксильных. Поэтому количественно степень кислотности среды может быть охарактеризована концентрацией или активностью иона H^+ , а степень щелочности — концентрацией или активностью ионов OH^- . Кисотно-щелочные условия условно характеризуются концентрацией или активностью водородных ионов. Количественно активность выражается величиной рН, представляющей отрица-

тельный логарифм концентрации (или, вернее, активности *) водородных ионов $pH = -\lg a_{H^+}$.

Кислотно-щелочные условия являются определяющими при формировании различных форм миграции элементов в подземных водах. Активность этих форм в подземных водах изменяется в зависимости от pH среды, прямо или косвенно определяющей положение равновесия в реакциях электролитической диссоциации, гидролиза, комплексообразования, которые в итоге определяют взаимоотношения между процессами перехода элементов в подземные воды и их осаждением из этих вод.

Ионное произведение воды. Вода как химическое соединение в малой степени диссоциирует по схеме $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ *. Поскольку активности ионов примерно равны их концентрациям, а активность воды близка к единице, то обычно используют приближенное выражение для константы равновесия $K_w = [H^+][OH^-]$. Эту константу называют ионным произведением воды.

Независимые экспериментальные и расчетные исследования показали, что ионное произведение воды при $22^\circ C$ равно $1 \cdot 10^{-14}$.

Если вода не содержит других ионов, то, исходя из требования электронейтральности, активности ионов H^+ и OH^- равны, тогда при $22^\circ C$ $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$, т. е. при этой температуре чистая вода имеет нейтральную реакцию. В этих условиях $pH = pOH = 7$. Если $a_{H^+} > a_{OH^-}$ — раствор кислый ($pH < 7$), если $a_{H^+} < a_{OH^-}$ — раствор щелочной ($pH > 7$).

Приведенные цифры относятся только к температуре $22^\circ C$. Реакция диссоциации воды является эндотермической, поэтому с увеличением температуры равновесие в ней сдвигается вправо, т. е. степень диссоциации воды возрастает.

Следовательно, при температуре более $22^\circ C$ ионное произведение воды увеличивается и активности ионов H^+ и OH^- возрастают, а при температурах менее $22^\circ C$ ионное произведение воды уменьшается и в соответствии с этим уменьшаются активности ионов H^+ и OH^- (табл. 6).

Из табл. 6 следует, что pH чистой воды изменяется от 7,475 до 5,73 при температуре $300^\circ C$.

Кислотно-щелочные состояния воды в зависимости от давления изменяются гораздо меньше (табл. 7.)

* За основу количественных определений ионов H^+ приняты потенциометрические методы, поэтому правильнее говорить, что pH означает отрицательный логарифм активности ионов H^+ , т. е. $pH = -\lg (H^+) f_H$. Для маломинерализованных вод эта оговорка не существенная, но для минерализованных вод отожествление активности с концентрацией уже ошибочно.

* Ионы H^+ в воде не могут существовать в виде «чистого протона», они образуют более сложные соединения H_3O^+ или может быть $H_9O_4^+$, т. е. вернее считать, что вода диссоциирует по схеме $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Но для наших целей можно условно принять указанную в тексте схему диссоциации, ибо это принципиально не влияет на последующие выводы.

Произведение активности воды ($a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$)
при разных температурах [Х. Л. Барнс и А. Эллис, 1970]

$T, ^\circ C$	$\lg K_w$	$T, ^\circ C$	$\lg K_w$
0	-14,950±0,006	80	-12,60
10	-14,535±0,003	90	-12,42
20	-14,164±0,003	100	-12,27
25	-13,998±0,001	110	-12,13
30	-13,833±0,001	120	-12,00
40	-13,534±0,001	130	-11,90
50	-13,262±0,001	156	-11,57
60	-13,016±0,001	218	-11,19
70	-12,80	306	-11,46

Примечание. Жидкая вода находится в равновесии с паром.

При 700° С и давлении 280 МПа рН нейтральной среды (т. е. при $a_{H^+} = a_{OH^-}$) составляет 4,4, т. е. в этих условиях по активности иона H^+ вода приближается к раствору кислоты [Б. Н. Рыженко, Н. И. Хитаров, 1961].

Все изложенное относилось к чистой воде, т. е. к химическому соединению H_2O . Но подземные воды являются многокомпонентными системами, в них происходят разнообразные реакции, которые являются дополнительными источниками ионов H^+ и OH^- . Вследствие этого в подземных водах обычно $a_{H^+} \neq a_{OH^-}$ и поэтому их рН обычно не равен 7.

Рассмотрим основные процессы, приводящие к изменению рН подземных вод.

Диссоциация кислот и оснований. Способность кислот и оснований к отдаче ионов H^+ и OH^- характеризуется константами диссоциации этих кислот и оснований. В связи с этим по способности

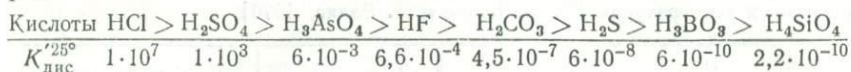
Таблица 7

Произведение активности воды ($a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$)
при разных давлениях [Х. Л. Барнс и А. Эллис, 1970]

Давление, МПа	Температура, °С				
	5	15	25	35	45
0,1	-14,734	-14,346	-13,998	-13,680	-13,396
20	-14,64	-14,258	-13,918	-13,608	-13,33
40	-14,55	-14,173	-13,841	-13,539	-13,27
60	-14,46	-14,09	-13,767	-13,47	-13,21
80	-14,37	-14,01	-13,695	-13,41	-13,15
100	-14,28	-13,93	-13,63	-13,35	-13,09

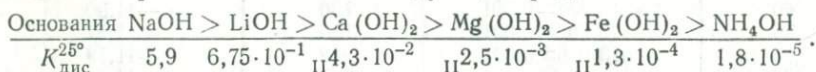
Примечание. Жидкая вода находится под давлением.

снижать рН подземных вод кислоты располагаются в следующий ряд:



Первая и вторая константы диссоциации многоосновных кислот обычно различаются на несколько порядков (3—6), поэтому вторая ступень диссоциации гораздо меньше влияет на рН подземных вод.

Аналогично по способности повышать рН подземных вод основания располагаются в следующий ряд:



Гидролиз анионов и катионов. Если в природном растворе присутствуют сильные катионогенные элементы (Na^+ , K^+) и анионы слабых кислот (HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , H_2BO_3^- , H_3SiO_4^- и др.), происходит гидролиз этих анионов, который сопровождается разложением воды и связыванием иона H^+ в слабодиссоциирующее соединение. В результате активность иона OH^- становится больше активности H^+



Константа гидролиза имеет вид:

$$K_{\text{гидр}} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$$

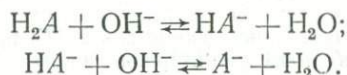
Отсюда важен следующий вывод: интенсивность возрастания рН в реакциях гидролиза анионов увеличивается с уменьшением константы диссоциации кислоты. Подсчитав константы гидролиза анионов слабых кислот, получим следующий ряд анионов, соответствующий их OH^- -задающей силе: $\text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HS}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Интенсивность увеличения рН в результате гидролиза анионов возрастает с ростом температуры. Этому способствуют разнонаправленные явления — увеличение ионного произведения воды и уменьшение констант диссоциации некоторых кислот (H_2CO_3 , H_2S и др.).

Поскольку в обычных условиях среди анионов слабых кислот в подземных водах преобладает ион HCO_3^- , то обычно предполагается, что щелочность подземных вод создается в основном гидролизом карбонатных ионов. На этом основано аналитическое определение в подземных водах концентраций карбонатных ионов, которые рассчитываются исходя из титруемой щелочности подземных вод. На самом деле щелочность подземных вод обусловлена суммарным

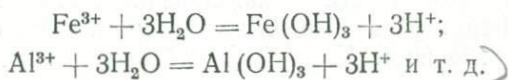
действием многих анионов слабых кислот, в том числе и органических. В связи с этим можно выделить карбонатную щелочность, силикатную, боратную, сульфидную и т. д. Процент карбонатной щелочности в подземных водах обычно составляет 80—95% от общей щелочности. В маломинерализованных водах, а также в азотных термальных водах, в анионном составе которых значительная доля принадлежит силикатным ионам, существенное значение приобретает силикатная щелочность; в углекислых бороносных водах — боратная; в сероводородных водах — сульфидная и т. д. Детальные исследования высокощелочных вод показали, что в таких водах при $pH > 10$ щелочность создается не карбонатными, а силикатными ионами [0 существовании ..., 1969]. В последнее время установлена также важнейшая роль органических веществ в формировании щелочности подземных вод. Щелочность подземных вод, обусловленная присутствием органических веществ, может достигать 20%.

Рассмотренные реакции гидролиза слабых кислот являются не только рН-задающими, но и анионозадающими. Действительно, исходя из закона действующих масс, возрастание концентрации OH^- приводит к последовательному смещению в системах, содержащих слабые кислоты в сторону образования анионов, являющихся продуктами высших ступеней диссоциации этих кислот по следующим схемам:



Соотношения между формами слабых кислот в растворах в зависимости от их рН приведены на рис. 9.

Неменьшее значение для формирования кислотно-щелочных условий подземных вод имеет гидролиз катионов. Если в природном растворе присутствуют анионы сильных кислот и элементы с малыми значениями $K_{дис}$ гидроокисей или комплексных гидрооксосоединений (элементы-комплексобразователи), происходит гидролиз катиона, в результате которого происходит связывание иона OH^- , a_{H^+} становится больше a_{OH^-} и уменьшается рН раствора. Например:



Аналогично рассмотренному случаю гидролиза анионов слабых кислот, константа реакции гидролиза катионов равна $K_{гидр} = K_w/K_{осн}$.

Отсюда следует важный вывод: уменьшение рН в реакциях гидролиза катионов тем сильнее, чем меньше константа диссоциации основания. В этом отношении по способности снижать рН подземных вод катионы располагаются в порядке возрастания их кислотных свойств, который в свою очередь соответствует возрастанию

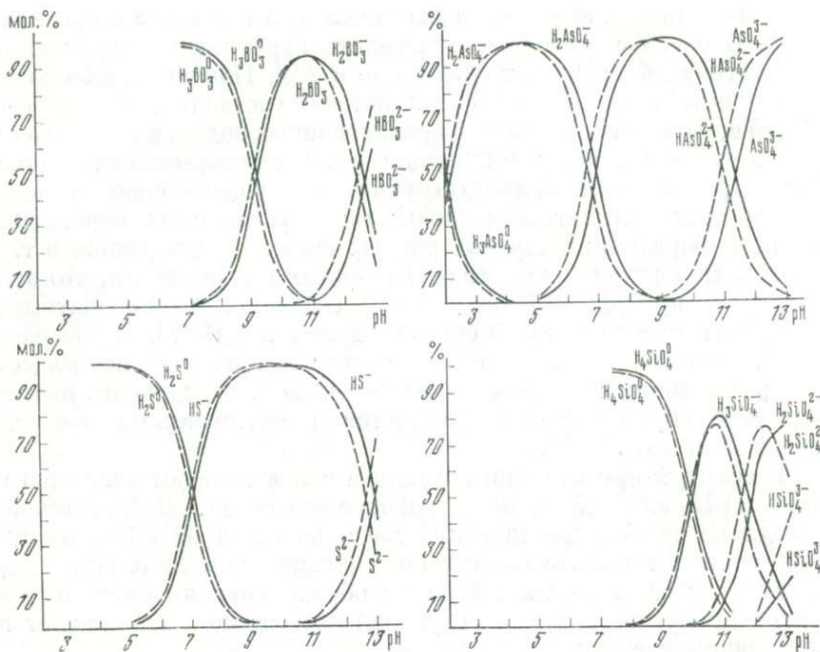


Рис. 9. Соотношения между состояниями аниогенных элементов в водах в зависимости от рН среды (расчетные данные для 25° С) при ионной силе, равной 0,0005 (сплошная линия) и 0,1 (пунктирная линия)

электроотрицательности элементов $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

Интенсивность снижения рН при гидролизе катионов возрастает при увеличении температуры подземных вод. Помимо увеличения ионного произведения воды, этому способствует уменьшение констант диссоциации некоторых оснований ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) с ростом температуры.

В подземных водах гидролиз катионов сопровождается сопряженными реакциями гидролиза анионов, поэтому конечные значения рН в совокупности этих реакций зависят от соотношения констант диссоциации образующихся в реакциях кислот и оснований. Чем больше отношение $K_{\text{кисл}}/K_{\text{осн}}$, тем ниже рН системы.

V.2. Пределы изменения рН подземных вод

Значения рН подземных вод изменяются от <0 до 12,5, но в большинстве случаев составляют 6 ÷ 8,5.

Минимальными значениями рН (<0—2) характеризуются термальные воды и конденсаты вулканических газов районов современного магматизма. Кислые воды (рН < 2—5) распространены

в зонах окисления сульфидных месторождений, содержащих дисульфиды (пирит и др.). Кислая реакция среды (рН до 4 и менее) также характерна для высококонцентрированных ($M > 400$ г/л) рассолов Cl—Ca—Na, Cl—Ca—Mg, Cl—Ca—Mg—Na состава, вскрываемых в отрицательных структурах земной коры, содержащих галогенные формации (Ангаро-Ленский бассейн, Припятская впадина, немецкий цехштейн).

В земной коре широко распространены подземные воды с щелочной реакцией среды. Типичными в этом отношении являются азотные термальные воды, формирующиеся в массивах кристаллических пород ($\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{—Na}$ состав при очень высоких содержаниях H_3SiO_4^-). Подземные воды с высокими значениями рН (>8) также формируются в осадочных породах краевых прогибов и межгорных впадин (особенно альпийского возраста). Такие воды имеют региональное распространение в Предкарпатском, Восточно-Предкавказском, Западно-Туркменском и других прогибах альпийской системы, а также в Куринской, Венгерской и др. межгорных впадинах. Эти воды имеют Cl— $\text{HCO}_3\text{—Na}$, Cl—Na состав, содержат высокие концентрации HCO_3^- при малых содержаниях кальция. Минерализация таких щелочных вод обычно <35 г/л.

Резкощелочные рудничные воды с рН до 12 обнаружены в горных выработках массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов. Эти воды имеют $\text{CO}_3\text{—Na}$, $\text{H}_3\text{SiO}_4\text{—Na}$, $\text{H}_3\text{SiO}_4\text{—F—Na}$ состав и минерализацию до 65 г/л.

Формирование таких вод связано с разложением нефелиновых сиенитов с очень высокими значениями величины Na/Ca (до 20) и последующим испарительным концентрированием щелочных вод в горных выработках [0 существовании ..., 1969].

Такие резкощелочные рудничные воды массивов щелочных пород по условиям формирования и химическому составу являются антиподами кислых рудничных вод сульфидных месторождений.

Для многих геохимических типов подземных вод характерны временные изменения кислотно-щелочных равновесий и соответственно временные изменения рН. Это связано главным образом с преобразованиями карбонатных равновесий подземных вод при изменении условий их формирования. Наиболее типичны в этом отношении временные изменения рН гидрокарбонатно-натриевых вод при выводе их на поверхность скважинами. Чем выше концентрация HCO_3^- в подземных водах, тем больше возрастает рН при взаимодействии этих вод с атмосферой. При высоких концентрациях HCO_3^- (>2 г/л) в подземных водах рН этих вод на поверхности может изменяться от 8,4 до 9,5. Карбонатные равновесия в подземных водах устанавливаются достаточно быстро, поэтому изменения, происходящие в карбонатной системе гидрокарбонатно-натриевых вод, могут близ поверхности привести к формированию резкощелочных (рН >9) бескальциевых вод. Но такой химический состав уже не будет соответствовать первичному химическому составу вод в изучаемом водоносном горизонте.

У.3. Влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию элементов

Это влияние различно для катионогенных элементов, элементов-комплексообразователей и анионогенных элементов. Прямого влияния кислотно-щелочных условий подземных вод на распространение в них катионогенных элементов, имеющих высокий рН осаднения в виде гидроокисей, нет. Например, рН начала образования гидроокислов магния, кальция, стронция, бария при их активности 10^{-1} моль при 25°C соответственно составляет 8,9; 11,9; 12,56; 13,8. Для лития, рубидия, цезия эти значения еще больше. Поэтому влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию в них катионогенных элементов проявляется только косвенно — через создание активностей определенных анионов, с которыми эти элементы образуют труднорастворимые соединения. Так, увеличение рН приводит к сдвигу карбонатных равновесий в сторону CO_3^{2-} , образующего с кальцием и стронцием труднорастворимые соединения.

Наиболее сильно кислотно-щелочные условия подземных вод влияют на миграцию элементов-комплексообразователей. Эти элементы в сущности являются не только элементами-комплексообразователями, но и элементами-гидролизатами, имеющими малую величину ПР гидроокисей. Поэтому с ростом рН среды вероятность гидролитического осаднения этих элементов сильно возрастает (табл. 8).

Из табл. 8 следует: а) чем ниже концентрация элемента в подземных водах, тем далее в щелочную сторону протягивается диапазон водной миграции элемента; б) чем выше заряд катиона, тем

Т а б л и ц а 8

Расчитанные рН начала образования гидроокислов элементов при отсутствии комплексообразования [А. Л. Павлов, 1968]

Элемент	рН начала образования при активности катиона 10^{-1} моль	рН, при котором возможна миграция катиона с активностью 10^{-6} моль	Элемент	рН начала образования при активности катиона 10^{-1} моль	рН, при котором возможна миграция катиона с активностью 10^{-6} моль
Ti ⁴⁺	0,25	1,5	Be ²⁺	5,23	7,73
Sn ⁴⁺	0,25	1,5	Mn ²⁺	5,56	8,6
Zr ⁴⁺	1,47	2,72	Co ²⁺	5,7	8,4
Fe ³⁺	1,63	3,3	Zn ²⁺	6,06	8,56
Th ⁴⁺	1,75	3,0	Cd ²⁺	6,57	9,07
Mn ³⁺	2,21	3,38	Pb ²⁺	7,0	9,5
Al ³⁺	3,57	5,24	Fe ²⁺	7,06	9,56
Bi ³⁺	4,21	5,88	La ³⁺	7,34	9,01
Cu ²⁺	4,67	7,17	Ni ²⁺	7,59	10,09

сильнее падение его активности с ростом рН, т. е. по степени своей гидролизуемости катионы располагаются в следующий ряд:



Все изложенное относится только к системам $Me^{n+}-OH^{-}$. В подземных же водах, являющихся многокомпонентными системами, влияние кислотно-щелочных условий на миграцию элементов осложняется процессами комплексообразования, ибо элементы, наиболее склонные к гидролизу, являются и наиболее сильными комплексообразователями. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем больше оно предохраняет элемент от гидролитического осаждения и тем дальше в щелочную сторону сдвигается диапазон водной миграции элемента-гидролизата. Так, у 8-электронных элементов рН-граница существования элементов в растворе сильно сдвигается в щелочную сторону при увеличении в водах содержания фтора. Чем больше фтора присутствует в подземных водах, тем больше в щелочную сторону сдвигается диапазон водной миграции 8-электронных элементов-гидролизатов [С. Р. Крайнов, 1973]. Кислотно-щелочные диапазоны существования элементов-гидролизатов в водах различного химического состава нетрудно рассчитать, зная константы устойчивости комплексных соединений с различными природными аддендами и концентрации последних в подземных водах [С. Р. Крайнов, 1973]. При наличии в подземных водах Bg^{-} , I^{-} , Cl^{-} , CO_3^{2-} и особенно HS^{-} и фульвокислот рН-граница существования 18-электронных и переходных элементов сдвигается в щелочную сторону. Вследствие этого в околонеутральных грунтовых водах, содержащих фульвокислоты, постоянно (в миллиграммовых концентрациях) присутствует железо.

В связи с этим щелочные среды не являются запретными для водной миграции элементов-гидролизатов. В качестве примера приведем химический состав резкощелочных вод Ловозерского массива, обогащенных медью, цинком, титаном, редкоземельными элементами (табл. 9).

Поэтому в природных водах с высокими значениями рН и значительными концентрациями CO_3^{2-} достаточно часто можно обнаружить высокие концентрации радиоактивных элементов-комплексообразователей (тория и урана).

Влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию в них аниогенных элементов проявляется в последовательном и закономерном изменении их состояний. Преобладающими формами нахождения элементов в подземных водах являются молекулы кислот (например, молибденовая, вольфрамовая, германиевая, селеновая, мышьяковая и т. д.), а также анионы — производные этих кислот. Степень диссоциации кислот возрастает с ростом рН, поэтому щелочные среды являются областью преобладания анионов рассматриваемых элементов (F^{-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $HGeO_3^{-}$, $H_2AsO_4^{-}$ и т. д.), при этом чем меньше степень диссоциации кислоты, тем

Химический состав подземных вод глубоких горизонтов
Ловозерского щелочного массива, мг/л

Компоненты	Номер пробы		
	1	2	3
Na ⁺ + K ⁺	16 596	24 260	23 432
Ca ²⁺	1	1	1
Mg ²⁺	0,6	100	5
Сумма карбонатов	14 060	16 275	7 023
SO ₄ ²⁻	200	Не обнаружено	Не обнаружено
Cl ⁻	21	75	70
F ⁻	6 250	11 000	12 500
SiO ₂	600	9 000—13 000	7 800—8 800
Al	950	1 000	1 000
Cu	0,350	0,283	0,928
Zn	0,400	0,450	0,550
Ti	0,670	0,900	1,5
Nb	0,070	0,010	0,400
Y	0,025	0,030	0,026
Yb	0,002	0,003	0,003
La	0,365	0,455	0,312
Ce	0,400	0,418	0,385
pH	9,9	11,74	11,8

далее в щелочную сторону сдвигается рН-граница образования конечных продуктов ее диссоциации. Натриевые соли всех рассматриваемых анионов хорошо растворимы в воде (например, при 20—25° С растворимость Na₂MoO₄ составляет 650 г/кг, Na₂WO₄ — 730 г/кг и т. д.), поэтому с ростом рН возрастают концентрации многих анионогенных элементов в подземных водах.

В результате влияния кислотно-щелочных условий на миграцию элементов у многих из них имеются определенные кислотно-щелочные диапазоны увеличения концентраций в подземных водах. Такие катионогенные элементы, как Ca, Sr, а также элементы-комплексообразователи с малой устойчивостью комплексных соединений (Be и др.) обладают максимальными концентрациями в околонейтральных и кислых водах. Многие элементы-комплексообразователи, образующие устойчивые комплексные соединения с анионами подземных вод (Cu, Zn, Al, Ti, РЗЭ, U, Th), являются элементами широкого кислотно-щелочного диапазона водной миграции с пиками увеличения концентраций в кислой и щелочной средах. В кислых водах миграция элементов осуществляется в виде простых катионов и комплексных соединений с анионами этих вод (Zn²⁺, ZnSO₄⁰, Cu²⁺, CuSO₄⁰, Al³⁺, AlF_n³⁻ⁿ и т. д.). Второй пик приурочен к щелочным водам, в которых миграция элементов осуществляется в виде устойчивых комплексных соединений с аддендами (CO₃²⁻, HS⁻) этих вод.

Многие анионогенные элементы (As, Mo, Ge, Se) также имеют кислый и щелочной пики увеличения концентраций в подземных водах. В кислых водах их миграция осуществляется в виде растворимых кислот (H_3AsO_4 , H_2MoO_4 , H_2SeO_3 , H_2GeO_3), а в щелочных — в виде анионов этих кислот, образующих хорошо растворимые соединения с натрием.

В заключение отметим, что изменение кислотно-щелочных условий подземных вод является решающим фактором образования многих рудных минералов. Таким является процесс образования сульфидов в среде, содержащей восстановленные формы серы. Положение равновесия в системе «растворимые комплексные соединения $Me(HS)_{n(p)}^{2-n}$, $MeS_{n(p)}^{m-}$ — сульфид $Me_mS_{n(ТВ)}$ » зависит от кислотно-щелочных условий среды. Уменьшение рН, приводя к сдвигу сульфидных равновесий в сторону H_2S , способствует разложению гидросульфидных и сульфидных комплексов элементов и ведет к образованию твердых сульфидов (например, $Cu(HS)_4^{2-} + 2H^+ = CuS + 3H_2S$; $2AsS_3^{3-} + 6H^+ = As_2S_3 + 3H_2S$).

Глава VI. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

VI.1. Основные физико-химические сведения*

Подземные воды содержат большое число элементов с переменной валентностью, находящихся в различных стадиях окисления. Известно, что в окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в земной коре, участвуют более 30 элементов. Такими элементами являются: Fe (+2, +3), Mn (+2, +3, +4), U (+4, +6), S (-2, +2, +4, +6), Se (+4, +6), Cu (+1, +2), Ce (+3, +4), Eu (+2, +3), Ti (+3, +4), Pb (+2, +4), P (+3, +5), V (+3, +4, +5), As (+3, +5), Sb (+3, +5), Cr (+3, +6), Mo (+4, +6), Te (+2, +3), Co (+2, +3), Ni (+2, +3) и др.

Каждая совокупность разновалентных соединений (ионов и молекул) одного какого-либо элемента является отдельной окислительно-восстановительной системой. В растворе, содержащем такую систему, происходит перенос электронов. Отдача электронов называется окислением, присоединение электронов — восстановлением.

В подземных водах типичными окислителями являются: а) вещества, атомы которых обладают высокими значениями электроотрицательности (элементы VI А и VII А подгрупп); б) ионы с дефицитом электронов (например, простые катионы в высшей степени

* При написании этого раздела использована следующая литература: [Т. П. Попова, А. Н. Токарев, 1975; А. К. Лисицин, 1975; М. Ф. Стащук, 1968; Л. Г. М. Баас Беккинг, И. Р. Каплан и Д. Мур, 1963; Б. Мезон, 1950; В. В. Щербина, 1949, 1972; М. Х. Карапетьянц, 1965; А. И. Перельман, 1965].

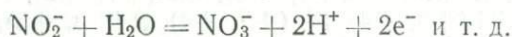
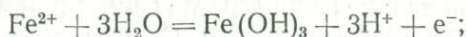
окисления Fe^{3+} , Ce^{4+} и др.); в) сложные кислородные анионы, содержащие катион в значительной степени окисления $\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}^{6+}\text{O}_4^{2-}$, $\text{N}^{5+}\text{O}_3^-$. Окислителями являются также некоторые виды органических веществ, присутствующие в подземных водах. В общем случае окислительная активность компонентов возрастает при увеличении электроотрицательности.

Типичными восстановителями являются: а) элементы, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью (элементы основных подгрупп I и II группы); б) ионы, у которых степень окисления может возрасти S^{2-} , Fe^{2+} , Ge^{2+} , Mn^{2+} и др.; в) сложные анионы, в которых катион не имеет предельной степени окисления $\text{S}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{N}^{3+}\text{O}_2^-$ и др.; г) некоторые специфические вещества — атомарный водород, органические вещества. Восстановительная активность компонента тем больше, чем ниже его электроотрицательность, потенциал ионизации и ионный потенциал.

В любой окислительно-восстановительной системе всякое окисление сопровождается восстановлением, свободные электроны не могут накапливаться в растворе (ибо существует принцип электронейтральности раствора), они потребляются восстанавливаемыми веществами. В связи с этим окислительно-восстановительные взаимодействия обычно делят на две полуреакции, соответствующие различным сторонам процесса.

Уравнения полуреакций можно выразить в так называемой Н⁺-форме: восстановленные + $q\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ окисленные + $m\text{H}^+ + ne^-$.

Равновесные условия реакции в этом случае выражают как функцию двух переменных: рН, который определяет влияние протонов на состояние равновесия, и Еh, который отражает влияние электронов, участвующих в реакции [А. К. Лисицин, 1975]. Например:



Приведем уравнения, описывающие энергетику окислительно-восстановительных реакций.

Электрическая работа гальванического элемента равна $A_{\text{max}} = nFE$, где E — э. д. с.; n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея. При обратимых условиях $A_{\text{max}} = -\Delta G$, где ΔG — свободная энергия реакции, поэтому

$$\Delta G = -nFE \text{ или } E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (1)$$

Реакция протекает самопроизвольно, если $E > 0$, при этом $\Delta G < 0$.

Из физико-химической термодинамики известно, что изменение свободной энергии реакции связано с активностями реагирующих веществ следующим образом

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (2)$$

где ΔG^0 — стандартная энергия реакции, равная $\sum \Delta G_{\text{прод. реак}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх}}^0$; K — константа равновесия реакции. Из выражений (1) и (2) получим уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (3)$$

где $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$ или $E^0 = \frac{\Delta G_{\text{прод. реак}}^0 - \Delta G_{\text{исх}}^0}{23,06n}$.

Если активности реагирующих веществ равны единице, то $E = E^0$. Подставив значения R и F , приняв $T = 298$ К и перейдя к десятичным логарифмам, запишем выражение (3) в простом виде:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg K.$$

Для рассмотренного типа реакций, когда в них участвует H^+ , имеем

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}][H^+]^m}{[\text{восст}]}$$

или

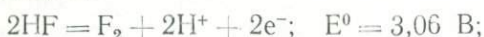
$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{восст}]} - 0,059 \frac{m}{n} \text{ рН}. \quad (4)$$

Это основное выражение для составления уравнений в системе E_h —рН, для построения диаграмм E_h —рН состояний элементов, а также для вычисления E_h подземных вод при различных концентрациях компонентов и концентраций компонентов при различных E_h . Поскольку это уравнение включает активности окисленных и восстановленных форм элементов, а также значение рН, то вычисляемые значения E_h зависят от общего химического состава подземных вод, их минерализации и ионной силы и особенно от концентраций разных валентных форм элементов.

E_h становится равным E^0 , когда $a_{\text{ок}} = a_{\text{восст}}$, и $a_{H^+} = 1$ (рН = 0). Величина E^0 называется нормальным (или стандартным) потенциалом. Это потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы при равных их активностях и при концентрации H^+ , равной единице.

Экспериментальное определение абсолютного потенциала системы представляет трудную задачу, но поскольку всякой химической реакции соответствует всегда разность потенциалов двух систем, то знание абсолютных значений потенциалов не требуется. Условно принимают потенциал одной системы равным нулю и используют эту систему в качестве стандартной для выражения потенциалов отдельных систем. Поэтому всегда измеряют разность потенциалов. Стандартом служит реакция $H_2 = 2H^+ + 2e^-$. Окислительный потенциал этой реакции условно принят равным нулю и от него в обе стороны строят шкалу нормальных (стандартных) окислительно-восстановительных потенциалов, замеренных в стандартных условиях, т. е. при активностях веществ, равных единице.

Значения нормальных (стандартных) электродных потенциалов элементов обнаруживают достаточно тесную корреляционную связь со значениями их электроотрицательности. Большим значениям электроотрицательности соответствуют и большие электродные потенциалы. Крайние значения по шкале потенциалов имеют следующие реакции.



Значения стандартных потенциалов реакций табулированы. Они имеются во многих справочных руководствах по физической химии.

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

Экспериментальное изучение окислительно-восстановительных состояний подземных вод основывается на следующих положениях.

Электродом сравнения, потенциал которого принимается равным нулю, является водородный электрод (платина в растворе кислоты, насыщенной водородом при активности ионов H^+ , равной единице, и давлении водорода 0,1 МПа). Но для удобства работы в качестве электрода сравнения может быть использован любой другой электрод, потенциал которого по отношению к водородному электроду известен. В практике гидрогеохимических исследований обычно применяют хлор-серебряный и каломельный электроды. При использовании этих электродов к измеренной разности потенциалов добавляют потенциал электрода сравнения относительно водородного. Для хлор-серебряного электрода этот потенциал при 20° С равен $\sim +200$ мВ. В качестве индикаторных электродов в практике гидрогеохимических исследований употребляют платиновые электроды, изготовленные из тонкого слоя платины, нанесенного на стеклянную поверхность.

В геохимической практике кроме E_h иногда используют значения $r\text{H}_2$. Это отрицательный десятичный логарифм равновесного давления газообразного водорода в исследуемой системе ($r\text{H}_2 = -\lg P_{\text{H}_2}$). Значения $r\text{H}_2$ экспериментально не измеряются, это расчетная величина, учитывающая влияние рН на окислительно-восстановительную систему. Вычисляют ее по следующей формуле (при E_h , мВ):

$$r\text{H}_2 = \frac{E_h}{30} + 2\text{pH}.$$

Существование в подземных водах окислительно-восстановительных систем отдельных элементов приводит к установлению в них динамического равновесия, характеризующего окислительно-восстановительное состояние подземной воды в целом. Окислительно-восстановительный потенциал определяет уровень окислительной (или восстановительной) способности подземных вод и является их важнейшей физико-химической характеристикой. Эта величина позволяет судить о состоянии каждой окислительно-восстановительной системы, существующей в подземных водах, и определяет распределение и миграционные способности элементов с переменной валентностью (см. раздел VI.4). При использовании E_h подземных вод в гидрогеохимических исследованиях нужно иметь в виду следующие важные положения.

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

Так как величины E_h отнесены к водородному электроду, то положительные их значения свидетельствуют о том, что по сравнению со стандартной водородной системой данная система является более окисленной, а отрицательные значения — что данная система является более восстановленной. Следовательно, нормальная водородная система будет восстанавливать систему с $E_h > 0$ и окислять систему с $E_h < 0$. Если же одна система имеет $E_h > 0$, а другая $E_h \gg 0$, то при их взаимодействии вторая будет окислять первую [М. Ф. Стащук, 1968].

Таким образом, если $E_h = 0$, это не означает, что в растворе имеет место стабилизация окислительно-восстановительных процессов. Также нельзя считать, что при значениях выше нуля идет только окисление, а ниже нуля — восстановление. Окисление и восстановление могут происходить и при отрицательных, и при положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Например, околонейтральная среда, имеющая $E_h + 300$ мВ, является окислительной для соединений серы, меди, железа, но не является таковой для соединений марганца, который в этих условиях находится в двухвалентной форме. Но кислая среда ($pH < 2$) при $E_h + 700$ мВ является восстановительной для трехвалентного железа (для окисления необходим $E_h + 0,77$ мВ) и окислительной для двухвалентной меди, так как для ее восстановления в кислой среде необходим $E_h + 153$ мВ. Отсюда понятна неудовлетворительность классификаций природных гидрогеохимических обстановок на окислительные и восстановительные. Такие классификации могут иметь смысл только применительно к определенным элементам.

2. Природные окислительно-восстановительные процессы протекают при участии H^+ . Из уравнения (4), связывающего E_h с концентрациями веществ, участвующих в реакциях, следует, что

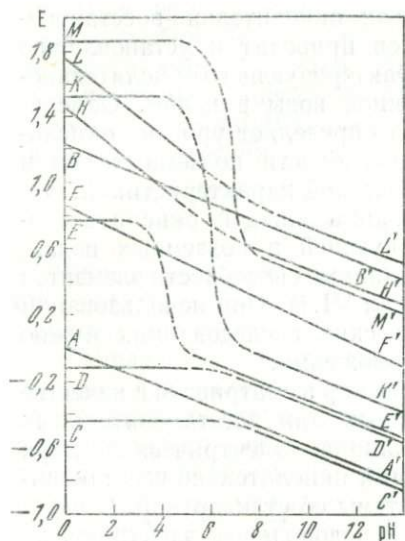


Рис. 10. Зависимость окислительного потенциала от рН для некоторых реакций (по Б. Мезону)

$A - H_2 = 2H^+ + 2e$; $B - 2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$; $C - Fe = Fe^{2+} + 2e$; $D - Pb = Pb^{2+} + 2e$; $E - Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$; $F - NH_4^+ + 3H_2O = NO_3^- + 10H^+ + 8e$; $H - Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e$; $K - Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$; $L - Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e$; $M - Co^{2+} = Co^{3+} + e$; $A' - H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$; $B' - 4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$; $C' - Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$; $D' - Pb + 2OH^- = PbO + H_2O + 2e$; $E' - Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$; $F' - NH_3 + 9OH^- = NO_3^- + 6H_2O + 8e$; $H' - PbO + 2OH^- = PbO_2 + H_2O + 2e$; $K' - Mn(OH)_2 + OH^- = Mn(OH)_3 + e$; $L' - Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e$; $M' - Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e$

увеличение рН среды приводит к уменьшению Eh окислительно-восстановительной системы. Действительно, при $a_{ок} = a_{восст}$ уравнение (4) приобретает вид

$$Eh = E^0 - 0,059 \frac{m}{n} pH. \text{ Это означает, что окислительно-восстановительный потенциал, при котором происходит окисление соединений какого-либо элемента, уменьшается с ростом рН (рис. 10). Поэтому в щелочных водах окисление происходит легче. В кислом растворе потенциал } Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e \text{ равен } 0,77 \text{ В, однако как только рН достигает значения, при котором осаждается гидрат окиси железа (2—4), окислительный потенциал уменьшается до отрицательного значения. Вследствие этого соединения } Fe^{2+} \text{ устойчивы в кислых растворах.}$$

С физико-химической точки зрения это связано с тем, что в щелочных средах окисление выражается присоединением иона гидроксила к гидроокиси низкой степени окисления.

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$;
 $E^0 = +0,771 \text{ В};$
 $Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$;
 $E^0 = -0,56 \text{ В}.$

В связи с тем что в щелочных растворах потенциалы уменьшаются, процессы окисления в этой среде протекают легче и энергичнее, чем в кислой. Например, двухвалентное железо очень легко окисляется в трехвалентную форму в щелочных водах ($E^0 < -100 \text{ мВ}$), но очень трудно — в кислых ($E^0 + 771 \text{ мВ}$). Окисление $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ в кислой среде происходит при $E^0 + 1,28 \text{ В}$, а в слабощелочной — при $E^0 + 0,3 \text{ В}$. Поэтому элементы являющиеся окислителями или восстановителями в кислой среде, могут не являться таковыми в нейтральной и щелочной. Например, ионы четырехвалентного урана в кислом растворе являются восстановителями трехвалентного железа, но в щелочных растворах шестивалентный уран окисляет двухвалентное железо, восстано-

ливаясь при этом до четырехвалентного состояния [Т. П. Попова, А. Н. Токарев, 1975].

В связи с этим изменение рН в конкретной окислительно-восстановительной системе подземных вод приводит к разделению существующих в этих водах парагенезисов элементов с переменной валентностью. Прогнозирование этих разделений может быть сделано на основе Eh—рН диаграмм, приведенных во многих работах [Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, 1968; М. Пурбе, 1966 г.; Справочник химика, 1964 г.]

VI.2. Потенциалзадающие системы подземных вод

Компоненты химического состава подземных вод, влияющие на величину окислительно-восстановительного потенциала этих вод, называются электроактивными. Если это влияние имеет решающее значение, то такие компоненты называют потенциалзадающими [А. И. Перельман, 1965].

В случае высоких концентраций потенциалзадающих компонентов Eh подземных вод может быть близким к расчетным значениям окислительно-восстановительных потенциалов отдельных систем этих компонентов. Например, Eh сероводородных вод может быть близким к расчетному, исходя из реакции $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2e^-$ [П. А. Крюков, 1948]. Eh углекислых железосодержащих вод (обычное содержание железа в таких водах составляет десятки миллиграммов на литр) может быть близким к расчетному потенциалу системы: $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$ [В. В. Серебрянников, 1977].

Потенциалзадающими системами подземных вод являются системы серы, железа, кислорода, органических веществ, водорода. В качестве примера типичной потенциалзадающей системы подземных вод рассмотрим гидрогеохимические особенности системы серы.

Система серы является одной из основных потенциалзадающих систем подземных вод. Особенность серы заключается в том, что роль процессов, протекающих с участием органического и живого веществ, в ее геохимии чрезвычайно велика. Основными состояниями серы в подземных водах являются SO_4^{2-} , H_2S , HS^- . Менее распространены HSO_4^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} . Тем не менее в водах глубоких горизонтов, в водах районов сульфидных месторождений, а также в кислых водах районов современного магматизма эти состояния серы могут быть в достаточно высоких концентрациях (табл. 10).

Для 25° С рН-граница определяется:

1) между SO_4^{2-} и HSO_4^- из реакции $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$;

$$\frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1,9}; \text{ при } [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] \text{ рН}_{SO_4^{2-}/HSO_4^-} = 1,9;$$

Примеры соотношений между формами серы в подземных водах, мг/л [В. В. Иванов, Г. А. Невраев, 1964; Сульфидные воды СССР, 1977 г.; С. С. Сидоров, 1967 г.; Б. В. Иванов, 1974 г.]

Компоненты	Метановые и сероводородные воды				Азотные Котере, ист. Сезар (Франция)	Термальные воды районов современного магматизма	
	пос. Шихово	курорт Старая Мацеста	г. Сочи	пос. Талги		конденсаты фумароль- ных газов (влк. Эбеко)	воды (влк. Эбеко)
HSO_4^-	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	—	—	—	6 943,26
SO_4^{2-}	671,2	1,8	1 061,7	570,2	17,1	711,9	6 549,12
HS^-	267,3	108,1	71,9	131,0	—	—	—
S^{2-}	—	—	—	—	6,4	—	—
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	98,6	0,7	16,5	14,0	8,7	1 205,50	—
SO_3^{2-}	51,1	0,2	0,8	—	—	1 780,0	—
$\text{H}_2\text{S}_{\text{общ}}$	341	242	—	346	—	—	—
pH	8,7	6,7	6,3	6,7	9,4	1,48	1,12
Химический тип вод	Cl—HCO ₃ —Na	Cl—Na—Ca	Cl—Na—Ca	Cl—Na—Ca	Cl—Si—Na	H—Cl—SO ₃	H—Al—SO ₄ —Cl
Минерализация	16 375	11 365	40 962	6331	233	12 211,7	21 522

2) между H_2S и HS^- из реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$;

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}; \quad \text{pH}_{\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-} = 7;$$

3) между HS^- и S^{2-} из реакции $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$;

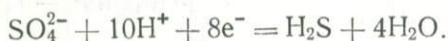
$$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-12,9}; \quad \text{pH}_{\text{HS}^-/\text{S}^{2-}} = 12,9.$$

Важнейшим процессом, определяющим границы Eh—pH между формами серы в подземных водах, является восстановление $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$.

Энергия связи серы и кислорода в SO_4^{2-} чрезвычайно велика. Поэтому химическое восстановление сульфат-иона (его абиогенная редукция) при невысоких ($<100^\circ \text{C}$) температурах и давлениях, обычно свойственных подземным водам, неизвестна. Такое восстановление происходит только с помощью сульфатредуцирующих бактерий, отбирающих кислород у сульфатов и использующих при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или органическое вещество. В связи с этим различают процессы автотрофной $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2(\text{газ}) = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ и гетеротрофной $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C}_{\text{орг}} = \text{S}^{2-} + 2\text{CO}_2$ сульфатредукции. В последней реакции в качестве $\text{C}_{\text{орг}}$ могут выступать индивидуальные углеводороды, нефть, битумы, гуминовые кислоты.

Микроорганизмы активно образуют H_2S в диапазоне pH 4—10,5 и при температуре от 0 до 80°C . Диапазон Eh восстановления сульфат-иона до сероводорода определяется диапазоном Eh жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Этот диапазон достаточно велик — в нейтральной среде сульфатредукция может начинаться при Eh + 180 мВ и продолжаться до Eh — 400 мВ. Поскольку возникновение H_2S энергетически обеспечивается реакциями сульфат-иона с органическим веществом и водородом, то оно не зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды. Наоборот, образующийся в результате сульфатредукции H_2S , сам задает окислительно-восстановительный потенциал среды. Таким образом, в условиях протекания процессов сульфатредукции восстановительная среда является следствием возникновения H_2S , а не его причиной. В этом важнейшее геохимическое значение процесса сульфатредукции. Известно, что появление даже небольших концентраций H_2S в водах приводит к достаточно резкому снижению их окислительно-восстановительного потенциала. Так, наличие в подземных водах сероводорода в количествах >10 мг/л уже может понизить Eh до отрицательных значений. Максимальные же концентрации сероводорода в подземных водах достигают 1000—3500 мг/л.

Для установления Eh—pH-границ $[\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}]$ часто используют реакцию, дающую химическое описание процесса сульфатредукции [Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, 1968]:

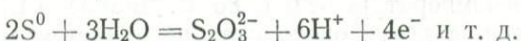


Но в настоящее время приложимость этой реакции для установления Eh—pH границ оспаривается [П. А. Крюков, 1948; С. С. Заводнов, 1965, М. Ф. Стащук, 1968]. Это связано с тем, что: 1) протекание указанной реакции зависит больше от жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, чем от термодинамических параметров среды; 2) реакция не является полностью обратимой.

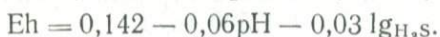
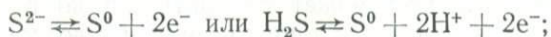
Действительно, обратный процесс окисления $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ происходит по-иному и протекает в несколько этапов.

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

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



Процесс окисления серы происходит после завершения окислительных преобразований всех ее соединений, более восстановленных, чем сера, и протекает при непосредственном участии тионовых бактерий [М. В. Иванов, 1972]. Пример познания геохимии серы показывает, насколько микробиологические процессы могут затруднять приложение чисто термодинамических методов к изучению гидрогеохимических явлений. Тем не менее, возможности термодинамических методов для анализа сульфидных равновесий в подземных водах и окислительно-восстановительных состояний этих вод значительны [С. С. Заводнов, 1965]. Такие возможности обычно определяются правильным выбором потенциалзадающих систем. Было установлено [П. А. Крюков, 1948; С. С. Заводнов, 1965; М. Ф. Стащук, 1968], что окислительно-восстановительное состояние подземных вод, содержащих соединения серы разной валентности, принципиально определяется системой:



Сероводород — не единственный восстановитель, приводящий к глубокому снижению Eh подземных вод. Достаточно сильными восстановителями являются также атомарный водород и органические вещества. Водород — еще более сильный восстановитель, чем сероводород [А. К. Лисицин, 1975]. Исследования последних лет показали, что водород широко представлен в газовом составе отдельных типов подземных вод (воды угольных и нефтяных месторождений, рассолы галогенных формаций, термальные воды районов современного магматизма, отдельные проявления углекислых вод). Его содержания в газовом составе этих вод могут достигать 20—50 об. %. Поэтому геохимическая роль водорода в подземных водах как восстановителя, видимо, является значительной, хотя и мало изученной.

В заключение подчеркнем, что окислительно-восстановительный потенциал задается не только системами собственно подземных вод. Существенное значение в его формировании имеют свойства пород, с которыми взаимодействуют эти воды. Так, при установлении равновесия с битуминозными породами Eh подземных вод может снизиться до (—100) — (—200) мВ, при взаимодействии с угленосными породами — до —300 мВ. Низкие значения Eh характерны также при установлении равновесий подземных вод с породами, содержащими минералы двухвалентного железа, особенно сидериты. Влияние вмещающих пород на окислительно-восстановительный потенциал взаимодействующих с ними подземных вод рассмотрено А. К. Лисициным.

VI.3. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

Диапазон изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод лимитируется устойчивостью воды в системе Eh—рН.

Пределы возможных значений Eh определяются реакциями разложения воды при P_{O_2} и P_{H_2} , равным 0,1 МПа. Верхний предел ограничен реакцией $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$; $E^0 = +1,229$ В; Eh = 1,229—0,059 рН, а нижний — реакцией $H_2 = 2H^+ + 2e^-$; $E^0 = 0$; Eh = —0,059 рН. Площадь между этими границами является областью протекания окислительно-восстановительных реакций подземных вод (рис. 11). К настоящему времени окислительно-восстановительному потенциалу подземных вод посвящено уже много обобщающих работ [А. В. Щербаков, 1956; Опыт изучения ..., 1959; Т. П. Попова, А. Н. Токарев, 1975; А. К. Лисицин, 1975; Л. Г. М. Баас Бекинг, И. Р. Каплан, Д. Мур, 1963].

По современным данным предел Eh подземных вод ограничен цифрами (+860) ÷ (—600) мВ. В общей глобальной схеме Eh подземных вод уменьшается с ростом рН. Действительно, максимальные значения рН (+860 мВ) обнаружены в кислых водах (рН < 2), а минимальные (—600 мВ) — в резкощелочных (рН ~ 12,5).

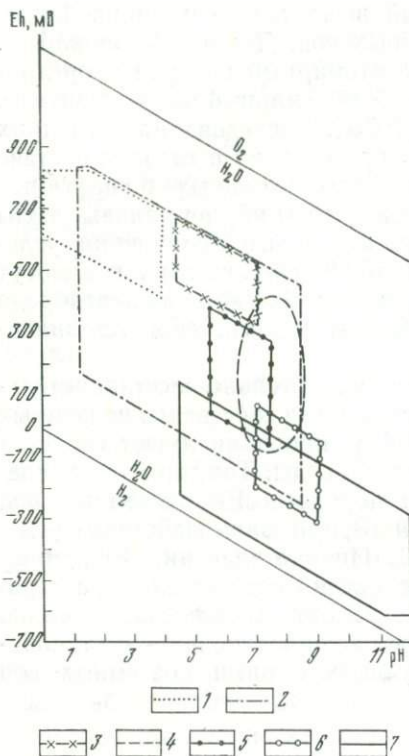


Рис. 11. Положение различных геохимических типов природных вод на Eh—pH диаграмме

1 — кислые термальные воды районов современного магматизма; 2 — грунтовые воды в том числе зоны окисления ($pH < 4$) и зоны цементации ($pH > 6$) сульфидных месторождений; 3 — дождевые воды; 4 — морские и океанические воды; 5 — углекислые подземные воды; 6 — азотные термальные воды; 7 — рассолы платформ, крайних прогибов и межгорных впадин (в том числе и районов галогенных формаций)

становительный потенциал мацестинских вод изменяется от (—145) до (—330) мВ.

Воды с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала широко распространены в отрицательных структурах земной коры, особенно в предгорных прогибах и межгорных впадинах, содержащих гипсоносные породы. Протекание процессов сульфатредукции определяет формирование в таких структурах сероводородных и гидросульфидных вод разнообразного химического состава со значением Eh до —400 мВ и менее. Такие сероводородные и гидросульфидные воды широко распространены в нефтегазоносных структурах земной коры, особенно содержащих

Различные геохимические типы подземных вод имеют различные пределы изменений окислительно - восстановительного потенциала (см. рис. 11). Так, в кислородсодержащих водах Eh, как правило, более 200 мВ, так как минимальные содержания кислорода в водах (n мг/л) уже обеспечивают высокие положительные значения Eh. Высокие значения Eh имеют кислые воды окисляющихся сульфидных месторождений (до +600 и даже +860 мВ). Особенно высокие значения Eh рудничных вод (до +860 мВ при $pH < 2$) формируются в присутствии железистых бактерий [Л. Г. Баас Бекинг, И. Р. Каплан, Д. Мур, 1963]. Очень высокие положительные величины Eh (до +790 мВ при $pH < 2$) характерны также для кислых термальных вод районов современного магматизма.

Низкие величины Eh обнаружены в минерализованных водах, взаимодействующих с нефтяными залежами и битуминозными породами и содержащих свободный сероводород; их Eh опускается до (—400)—(—500) мВ. Но обычные значения Eh сероводородных вод составляют (—100)—(—350) мВ. Например, окислительно-вос-

породы галогенных формаций, являющихся мощным источником сульфатов для подземных вод.

Низкие значения окислительно-восстановительного потенциала характерны для внутрисолевых сероводородсодержащих рассолов галогенных формаций, при этом потенциал рассолов быстро снижается при увеличении рН. Так, в щелочных рассолах оз. Сёрлз (рН 10,48) зафиксирован Eh, равный —500 мВ. Крайне низкие величины Eh (до —609 мВ) установил Г. А. Соломин в резкощелочных (рН 12,5) водах основания Куйбышевской ГЭС.

Промежуточные значения Eh характерны для углекислых и азотных термальных трещинно-жильных и пластово-трещинных вод горноскладчатых областей. Углекислые воды обычно имеют положительные значения Eh, при этом максимальные его значения (+300 мВ и более) обнаруживаются в гидрокарбонатно-кальциевых водах.

В общей схеме гидрогеохимической зональности углекислых вод $\text{HCO}_3\text{—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Cl—Na} \rightarrow \text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ их Eh уменьшается по мере погружения водоносных горизонтов, уменьшения скорости движения воды и увеличения в них концентраций сероводорода. В бессероводородных углекислых водах Eh равен 100—200 мВ, а в сероводородсодержащих углекислых водах — уменьшается до —150 мВ. Типичны в этом отношении сероводородсодержащие углекислые воды Пятигорского месторождения. Относительно низкие значения окислительно-восстановительного потенциала имеют азотные щелочные термальные воды массивов кристаллических пород альпийской системы и зон эпиплатформенного орогенеза. По нашим данным, Eh этих вод опускается до —200 мВ. Эти воды обычно содержат восстановленные формы серы в виде свободного и растворенного H_2S и особенно гидросульфидного иона HS^- .

VI.4. Влияние окислительно-восстановительных условий подземных вод на миграцию в них элементов с переменной валентностью

Большая часть систем элементов с переменной валентностью не являются потенциалзадающими для подземных вод. Поэтому эти элементы в своих окислительно-восстановительных трансформациях вынуждены «подлаживаться» к тем окислительно-восстановительным условиям, которые определяются основными потенциалзадающими системами подземных вод.

Изменение окислительно-восстановительных состояний подземных вод приводит к изменению зарядов ионов с переменной валентностью*. В результате возникает серия процессов, ведущих

* Свойство изменять валентность в химических процессах присуще большому числу элементов, но для многих из них диапазоны Eh—рН подземных вод приходятся на область преобладания какой-либо степени окисления, поэтому в гидрогеохимических процессах эти элементы имеют только одну степень окисления (многие РЗЭ, Ti, Pb, Co, Au и др.).

к усилению или уменьшению миграционной способности элементов в водах. Миграционную способность усиливают следующие процессы: а) образование катионов с большими ПР гидроокисей ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$); б) образование анионов, имеющих большие ПР с катионами подземных вод ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) и в свою очередь способствующих сохранению этих катионов в водах ($\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnSO}_4$); в) формирование устойчивых комплексных соединений (Ce^4 , UO_2^{2+} с карбонатами).

К ухудшению миграционных способностей элементов ведут противоположные процессы: образование катионов с минимальными ПР гидроокисей, образование анионов, осаждающих катионы, разрушение устойчивых комплексных соединений.

Важное последствие этих процессов — разделение элементов при движении подземных вод. Частный случай такого разделения — осаждение элементов, приводящее иногда к образованию промышленной рудной минерализации.

Большая часть элементов с переменной валентностью по своей миграции в околонейтральных водах может быть подразделена на две группы.

У элементов первой группы окисленные формы мигрируют в подземных водах хуже восстановленных. Типичными элементами являются Fe, Mn, Ce, Sn и др. Их объединяет общее свойство: гидролизуемость вышеокисленных форм больше, чем гидролизуемость нижеокисленных, а гидраты окисей элементов являются менее растворимыми, чем гидраты закисей. Так, сравним пары:

ПР _{Fe} (OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	ПР _{Fe} (OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
ПР _{Mn} (OH) ₃	$1 \cdot 10^{-36}$	ПР _{Mn} (OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$
ПР _{Ce} (OH) ₄	$n \cdot 10^{-48}$	ПР _{Ce} (OH) ₃	$n \cdot 10^{-22}$
ПР _{Sn} (OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$	ПР _{Sn} (OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-25}$

Поэтому окисление элементов первой группы и последующий гидролиз могут привести к их осаждению в виде гидроокисей.

У элементов второй группы гидролизуемость низкоокисленных степеней больше, чем вышеокисленных (U, V и др.).

Наиболее типичен из таких элементов уран, окисление которого с четырех- до шестивалентного состояния приводит к увеличению интенсивности его миграции, особенно в виде различных комплексных соединений ($\text{ПР}_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} 1 \cdot 10^{-22}$, а pK его комплексных соединений с $\text{CO}_3^{2-} > 15$). Восстановление урана до четырехвалентного состояния ($\text{ПР}_{\text{U}(\text{OH})_4} 1 \cdot 10^{-52}$) приводит к практически полному осаждению его из вод [А. К. Лисицин, 1975].

В качестве примера влияния окислительно-восстановительных условий подземных вод на гидрогеохимию элементов рассмотрим геохимию железа в подземных водах.

Геохимию же л е з а в подземных водах определяют следующие его свойства: а) малая растворимость гидроокиси трехвалентного железа ($\text{ПР}_{\text{Fe}^{25^{\circ}}(\text{OH})_3} 3,8 \cdot 10^{-38}$); б) малая растворимость сульфид-

дов двухвалентного железа ($\text{PR}_{\text{FeS}_2}^{25^\circ} 6 \cdot 10^{-31}$, $\text{PR}_{\text{FeS}}^{25^\circ} 10^{-20}$); в) способность к образованию устойчивых комплексных соединений с CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , HS^- , F^- и органическим веществом, г) малая растворимость соединений Fe^{2+} со многими анионами подземных вод ($\text{PR}_{\text{FeCO}_3}^{25^\circ} 2 \cdot 10^{-11}$, $\text{PR}_{\text{FePO}_4}^{25^\circ} 1,3 \cdot 10^{-22}$, $\text{PR}_{\text{FeWO}_4}^{25^\circ} 1,2 \cdot 10^{-11}$, $\text{PR}_{\text{FeAsO}_4}^{25^\circ} 6 \cdot 10^{-21}$ и т. д.). Малая растворимость кислородных и сульфидных соединений железа ограничивает миграцию железа в кислородсодержащих и сероводородных водах. В кислородсодержащей среде вследствие окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ и гидролиза образуется серия гидрооксосоединений $\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}_2^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Положение различных состояний железа в зависимости от Eh—pH условий среды в графическом виде показано на рис. 12.

Из табл. 11 следует, что среди вероятных состояний железа в водах наиболее устойчивым является $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, поэтому если не достигнуто $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ в кислородсодержащих водах при $\text{pH} > 5$ должна преобладать форма $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. При достижении $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ или образуются коллоиды этого соединения, являющиеся важной формой нахождения железа в кислородсодержащих околонейтральных водах, или железо выпадает из раствора. Константа реакции $\text{FeOON}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3\text{р-р}}$ равна $2,9 \cdot 10^{-7}$ [Г. А. Соломин, 1967], поэтому в равновесии с осадком гидроокиси может быть только $2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, т. е. после осаждения гидроокиси железа в равновесном с осадком растворе может присутствовать только 17 мкг/л железа. Это означает, что в воде, не содержащей органических веществ, процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ при $\text{pH} > 5$ должен приводить к практическому удалению железа из кислородсодержащих вод и к резкому снижению его миграционной способности в водах. Граница Eh—pH для $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}(\text{OH})_3$ описывается уравнением суммарной реакции $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^-$ ($\text{Eh} = 0,99 - 0,18\text{pH} - 0,06 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$). На диаграмме Eh—pH ниже этой границы находится поле преобладания соединений Fe^{2+} . Главнейшими из этих соединений являются: Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, FeHCO_3^+ , FeCO_3^0 , FeSO_4^0 , а также соединения с органическим веще-

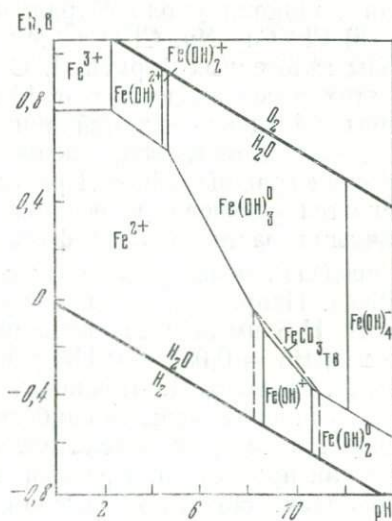


Рис. 12. Поля устойчивости форм двух- и трехвалентного железа, система Fe—OH⁻ при 25° С (по Дж. Хему с изменениями)

Порядок значений констант равновесий соединений железа
в водном растворе (18—25° С)

Уравнения равновесия	pK	Уравнения равновесия	pK
$FeOH^+ = Fe^{2+} + OH^-$	4,5	$FeF^{2+} = Fe^{3+} + F^-$	5,3
$Fe(OH)_2^0 = FeOH^+ + OH^-$	4	$FeF_2^+ = FeF^{2+} + F^-$	4
$Fe(OH)_2^0 = Fe^{2+} + 2OH^-$	8,5	$FeF_3^0 = FeF_2^+ + F^-$	2,8
		$FeF_3^0 = Fe^{3+} + 3F^-$	12,1
$Fe(OH)^{2+} = Fe^{3+} + OH^-$	11,5	$FeCl^{2+} = Fe^{3+} + Cl^-$	1,5
$Fe(OH)_2^+ = Fe(OH)^{2+} + OH^-$	9	$FeCl_2^+ = FeCl^{2+} + Cl^-$	0,6
$Fe(OH)_3^0 = Fe(OH)_2^+ + OH^-$	7	$FeCl_3^0 = FeCl_2^+ + Cl^-$	-1
$Fe(OH)_3^0 = Fe^{3+} + 3OH^-$	27,5	$FeCl_3^0 = Fe^{3+} + 3Cl^-$	1,1
$FeSO_4^0 = Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	2,3	$Fe(HS)_2^0 = Fe^{2+} + 2HS^-$	7,3
$FeSO_4^0 = Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	4,2	$Fe(HS)_3^0 = Fe^{3+} + 3HS^-$	9,2
		$FeCO_3^0 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	4
		$FeHCO_3^+ = Fe^{2+} + HCO_3^-$	2

ством. pK гидроокиси Fe^{2+} достаточно велико и поэтому в этом $Eh-pH$ поле в случае отсутствия других осадителей железа (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} и др.) оно способно накапливаться в подземных водах до значительных концентраций. Уникальными в этом отношении являются околонеутральные и особенно слабокислые (pH 4—5) $Cl-Ca-Na$, $Cl-Ca-Mg$ внутрисолевые и подсолевые рассолы галогенных формаций. Содержания двухвалентного железа в этих рассолах достигают 10 000 мг/л (рассолы Припятской впадины, немецкого цехштейна и др.).

Для подземных вод, содержащих восстановленные формы серы, нижняя граница $Eh-pH$ растворенных соединений железа определяется уравнениями реакций, связывающих FeS_2 и FeS с различными растворенными формами железа (Fe^{2+} , $FeOH^+$ и др.) в пределах полей различных соединений серы (H_2S , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^-). Например, реакция образования пирита в поле устойчивости H_2S имеет следующий вид: $2H_2S + Fe^{2+} = FeS_2 + 4H^+ + 2e^-$; $Eh = 0,057 - 0,118 pH - 0,059 \lg H_2S - 0,0295 \lg [Fe^{2+}]$ [Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, 1968].

Соединения серы — наиболее частые осадители железа при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала, так как произведения растворимости FeS_2 и FeS являются минимальными. Но эти положения не дают основания считать, что подземные воды с низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала, содержащие восстановленные формы серы, являются запретными для миграции железа, так как в присутствии ионов HS^- двухвалентное железо образует весьма устойчивые

комплексные соединения ($\text{Fe}^{2+} + n\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$; $pK_{\text{Fe}(\text{HS})_n}^0 = 7,33$).

Поэтому так называемые гидросульфидные щелочные воды, особенно более минерализованные, могут содержать высокие концентрации железа и иметь большое значение для его миграции в глубоких зонах земной коры. Образование из них сульфидов происходит при уменьшении рН среды $\text{Fe}(\text{HS})_3^- + \text{H}^+ = \text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S}$.

На геохимию железа сильно влияет органическое вещество подземных вод и поэтому содержания в них железа часто не согласуются с расчетными. Причиной этого является образование железом целой гаммы комплексных соединений с органическими веществами подземных вод, и в том числе внутрикомплексных соединений типа хелатов. В этих соединениях элемент связан с органическим веществом двумя видами связи: ионной и донорно-акцепторной [А. А. Гринберг, 1971]. При этом известно, что чем меньше концентрации железа в растворе, тем интенсивнее связывание его органическим веществом в комплекс.

При образовании хелатов железо теряет индивидуальные свойства и его поведение может не определяться изложенными ранее положениями, основанными на методах неорганической химии. Наиболее распространенными и изученными комплексными соединениями железа с органическими веществами являются его соединения с фульво- и гуминовыми кислотами (см. табл. 3). Вследствие значительной устойчивости комплексных соединений железа с ФК в подземных водах, содержащих эти кислоты, до 95% Fe^{3+} связано в устойчивые железоорганические соединения.

Рассмотрим некоторые геохимические последствия образования устойчивых комплексных соединений железа с органическими веществами.

1. Устойчивые комплексные соединения, противостоят гидролизу Fe^{3+} . Например, в присутствии оксалат-иона, образующего с Fe^{3+} устойчивое комплексное соединение $\text{Fe}(\text{OX})_3^{3-}$ ($pK > 20$), стандартный потенциал системы снижается до ~ 0 мВ, а рН-диапазон существования комплекса расширяется до ~ 7 . Аналогично Fe^{3+} в водах до околонейтральных сред могут удерживать и фульвокислоты.

2. Органические вещества замедляют процесс окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ или вообще предохраняют Fe^{2+} от этого процесса. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем медленнее протекает процесс окисления.

Кинетика процесса окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в присутствии различных органических соединений, в том числе и природных, уже достаточно хорошо изучена. Так, в присутствии танниновой кислоты окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в течение длительного времени вообще не происходит [P. Singer, 1973]. По нашим экспериментальным данным, для полного окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в пробах

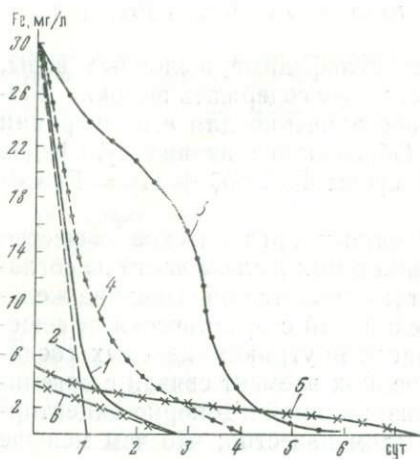


Рис. 13. Результаты экспериментального осаждения железа из модельных растворов и подземных вод

1-2 — модельный раствор FeSO_4 , содержащий 30 мг/л железа (1 — ΣFe , 2 — Fe^{2+}); 3-4 — грунтовая вода, содержащая 13,4 $\Sigma \text{C}_{\text{орг}}$ (3 — ΣFe , 4 — Fe^{2+}); 5-6 — рассол (курорт Кашии) Cl-Na-Ca состава с минерализацией 190 г/л и содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ 67 мг/л (5 — ΣFe , 6 — Fe^{2+})

(17 мкг/л). Действительно, введение в методику определения железа в водах операций по разрушению комплексных соединений обычно приводит к обнаружению в околонейтральных подземных водах гуминовых областей с высокими значениями Eh повышенных содержаний железа (0, 0n — n мг/л).

В заключение подчеркнем, что преобразование состояний железа в природных водах происходит при участии микробиологических процессов. Но для подземных вод этот вопрос разработан еще недостаточно.

VI.5. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод

Действие различных потенциалзадающих систем подземных вод и пород приводит к тому, что в геологических структурах формируется так называемая окислительно-восстановительная зональность подземных вод, которая выражается в закономерном изменении Eh этих вод при их движении в структуре.

Начало изучению окислительно-восстановительной зональности подземных вод и ее влияния на водную миграцию химических элементов положили работы А. В. Щербакова, А. И. Германова, А. К. Лисицина, А. Н. Токарева, Г. А. Волкова и др. Проявления

подземных вод, содержащих органическое вещество, необходимо 3—6 дней, при этом чем больше $\Sigma \text{C}_{\text{орг}}$ в подземных водах, тем больше времени понадобится для окисления (рис. 13). Это связано с тем, что «скрытый» в устойчивом внутрикомплексном соединении центральный ион защищен от процессов гидролиза и прочих химических воздействий.

Более того, в присутствии органических веществ происходит процесс восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [М. Силади, 1972], что в соответствии с диаграммой Eh—pH (см. рис. 12) расширяет диапазон водной миграции железа. Все это означает, что концентрации железа в околонейтральных водах, содержащих кислород и органическое вещество, могут превышать расчетное количество

окислительно-восстановительной зональности чрезвычайно разнообразны. Они связаны с гидродинамическими, геохимическими и биологическими особенностями геологических структур. При этом изменение окислительно-восстановительных состояний подземных вод связано с изменением их кислотно-щелочных условий. В частности, уменьшение E_h подземных вод обычно сопровождается их перемещением на диаграммах в щелочную область (см. рис. 11). Характер связей E_h — pH при этом, сохраняя общие тенденции, может изменяться в зависимости от конкретных гидродинамических и гидрогеохимических условий отдельных водоносных структур, водоносных горизонтов и т. д. Известно, что в случае обогащенности водовмещающих пород и подземных вод органическим веществом вследствие микробиологических процессов происходит более быстрое снижение E_h подземных вод и переход его от положительных к отрицательным значениям. При этом уровень отрицательных значений E_h может быть приближен к уровню подземных вод. Например, в нижнесарматском водоносном горизонте Молдавского артезианского бассейна сероводородсодержащие подземные воды с $E_h < 0$ В, залегают уже на глубине 100—200 м.

Если породы и подземные воды обеднены органическим веществом, то подземные воды с положительными значениями E_h могут опускаться до глубины более 1000 м. Такой характер окислительно-восстановительной зональности достаточно часто наблюдается в горноскладчатых регионах, сложенных кристаллическими и метаморфическими породами.

На фоне общей окислительно-восстановительной зональности, свойственной данной структуре, данному водоносному горизонту и т. д. обычно происходят локальные изменения E_h подземных вод, связанные с наличием границ различных литолого-геохимических комплексов (например, заметное уменьшение E_h подземных вод происходит при смене хорошопроницаемых карбонатных вод плохопроницаемыми мелкодисперсными глинистыми), зон вертикальных перетеканий и прочих явлений, осложняющих нормальные для данного горизонта, комплекса условия формирования подземных вод.

Как следует из рис. 14, значение E_h подземных вод в пласте может претерпевать достаточно резкие перепады, которые в нормальных для данного пласта условиях обычно связаны со ступенчатым действием различных потенциалзадающих систем (O_2 , системы железа, серы). Участки резких изменений E_h подземных вод являются границами водной миграции отдельных химических элементов. При значительных массах мигрирующего вещества на таких участках, являющихся геохимическими барьерами (по терминологии А. И. Перельмана), формируются эпигенетические рудные проявления и месторождения. На восстановительных барьерах концентрируются уран, молибден, ванадий, селен, медь, цинк, свинец, ртуть, мышьяк, сурьма и др., на окислительных — железо, марганец, сера.

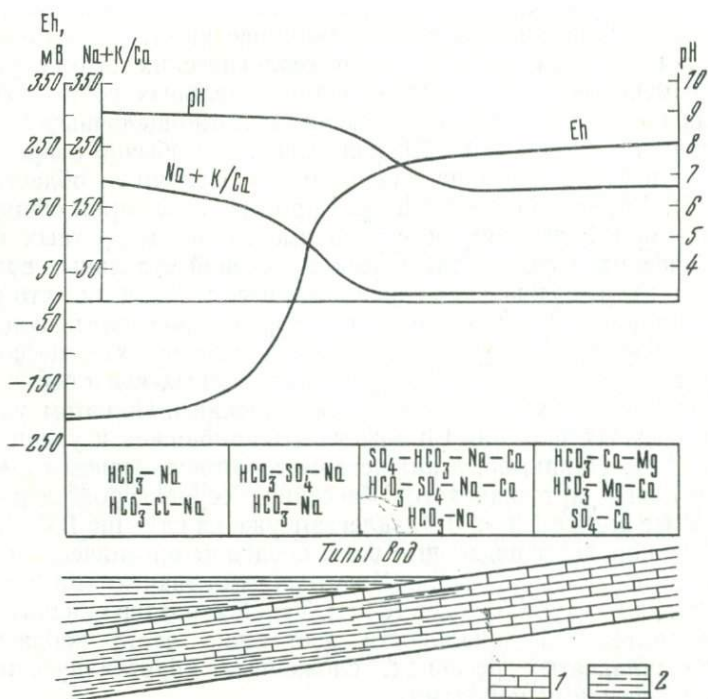


Рис. 14. Изменения замеренного окислительно-восстановительного потенциала подземных вод при их движении в пласте (нижнесарматский водоносный горизонт Молдавского артезианского бассейна)

1 — известняки; 2 — глинистые породы

При этом возможны самые разнообразные сочетания типов взаимодействий подземных вод в зонах геохимических барьеров. Так, анализ формирования поздне третичных и четвертичных низкотемпературных сульфидных рудопроявлений сурьмы и мышьяка показал, что такие проявления формируются при смешении углекислых вод, содержащих мышьяк и сурьму в виде HSbO_2^0 , H_3AsO_3^0 , H_3AsO_4^0 (H_2AsO_4^-) с сероводородсодержащими водами. При таких взаимодействиях реакции $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{HSbO}_2^0 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ приводят к образованию аурипигмента As_2S_3 и антимонита Sb_2S_3 .

В связи с этим зоны перепадов Eh подземных вод являются перспективными на рудопроявления и месторождения многих элементов. Применительно к месторождениям урана этот вопрос детально разработан А. И. Германовым, А. А. Смирновым, А. Н. Токаревым, В. А. Щербаковым, А. К. Лисициным.

Глава VII. МАССОПЕРЕНОС В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

VII.1. Понятие о массопереносе

Движение подземных вод в породах земной коры сопровождается рядом физико-химических процессов — растворением, выщелачиванием, кристаллизацией, сорбцией, десорбцией, ионным обменом. Это определяет направленные перемещения вещества, называемые *массопереносом*. Как совокупность физико-химических явлений, происходящих при движении жидкостей, массоперенос может быть изучен и познан на основе положений и методов физико-химической гидродинамики — науки, изучающей взаимовлияния движения жидкостей и физико-химических превращений.

Формирование химического состава подземных вод происходит в результате процессов массопереноса, происходящих вследствие существования в гидрогеохимических системах градиентов концентраций, температур и давлений. Поэтому научное познание гидрогеохимических явлений вне теории массопереноса невозможно. Приложение к геохимии подземных вод теории массопереноса позволяет свести в систему знания о формировании химического состава подземных вод, дать строгое научное описание процессов геохимической миграции элементов и в соответствии с этим научно интерпретировать и прогнозировать гидрогеохимические явления.

Теория массопереноса в том или ином виде уже относительно давно прилагается к решению вопросов формирования химического состава подземных вод. Частные задачи изменения химического состава подземных вод под влиянием естественных и искусственных факторов на основе теории и методов массопереноса были решены С. П. Албулом, Н. Н. Веригиным, В. М. Гольдбергом, В. М. Шестаковым и др. Приложение теории массопереноса к анализу региональных процессов формирования химического состава подземных вод сделано С. И. Смирновым.

Химический состав подземных вод формируется вследствие комплекса процессов, стремящихся привести его в равновесие со средой. Общей причиной протекания этих процессов является существование градиентов концентраций, температуры и давлений как в собственно водной системе, так и в сложной системе «вода—порода—газ». Вследствие существования в земной коре таких градиентов формируются концентрационные, геотемпературные, гравитационные и другие поля. Установление условий

* При написании этой главы использованы следующие материалы: П. А. Аксельруд, 1970, 1977; В. С. Голубев, А. А. Гарибянец, 1968; Н. Н. Веригин, Б. С. Шержуков, 1969; С. И. Смирнов, 1971, 1974; П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская, В. Ф. Фролов, 1975; А. Б. Здановский, 1972].

образования и последствий формирования таких полей является одним из прогрессивных направлений современной геохимии подземных вод [Н. А. Огильви, 1975; С. И. Смирнов, 1974; 1976 и др.]. В настоящей главе рассматриваются только концентрационные поля.

В соответствии с положениями физико-химической гидродинамики роль силы в формировании таких полей выполняет градиент химического потенциала. Наиболее часто химический потенциал рассматривается как производное от свободной энергии G . Для чистого вещества он равен $\mu = G_{\text{общ}}/n$, где $G_{\text{общ}}$ — свободная энергия n полей вещества.

В смеси веществ, содержащей n_1, n_2, n_3 и т. д. молей различных веществ, химический потенциал вещества уже равен производной

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T}$$

В соответствии с принятым в химической литературе определением химический потенциал равен мольному приращению свободной энергии смеси при добавлении к ней i -го компонента.

Критерий самопроизвольности процесса $\partial G_{\text{общ}} = \mu_i \cdot \partial n_i < 0$, а условие равновесия $\partial G_{\text{общ}} = \mu_i \cdot \partial n_i = 0$. Это означает, что в гетерогенных системах переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, химический потенциал которой больше, в фазу, химический потенциал которой меньше. Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала вещества в первой фазе и его увеличением — во второй. В результате разность между химическими потенциалами данного компонента в этих двух фазах уменьшается, и при достижении равновесия химический потенциал этого компонента становится одинаковым в обеих фазах.

Поскольку $\partial G_{\text{общ}} = \mu_i \partial n_i$, то практически в гидрогеохимических системах имеют дело со свободными энергиями и считают процесс самопроизвольным, если выполняется неравенство $\Delta G_{\text{системы}} < 0$.

Рассмотрим способы переноса вещества; он может происходить путем молекулярной диффузии или конвекции и молекулярной диффузии одновременно.

Молекулярная диффузия — универсальный самопроизвольный процесс, протекающий как в индивидуальном веществе, так и в смеси веществ, независимо от их агрегатных состояний. Посредством диффузии любая система стремится перейти в состояние термодинамического равновесия.

Если имеется система из двух или более веществ, причем концентрации в разных точках неодинаковы, то возникают направленные диффузионные точки, стремящиеся выравнять концентрации. Такая система стремится посредством диффузии перейти

В состоянии термодинамического равновесия, т. е. к равенству концентраций (активностей) каждого из компонентов в любой части системы. Движущей силой диффузии при одинаковой температуре во всей системе является разность концентраций. Принципиально молекулярная диффузия описывается градиентным законом Фика:

$$I_D = -D \cdot \text{grad } C,$$

где I_D — диффузионный поток; C — концентрация вещества (или при высоких концентрациях активность вещества); D — коэффициент пропорциональности или молекулярной диффузии, представляющий физическую константу, характеризующую способность данного вещества проникать (вследствие диффузии) в неподвижную среду. Этот коэффициент численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном единице (его размерность $\text{см}^2/\text{с}$). Знак минус перед коэффициентом диффузии означает, что вещество переносится в направлении уменьшения концентраций.

Значения коэффициента диффузии зависят от фазового состояния и природы диффузионной среды, природы и концентрации диффундирующего вещества и других присутствующих в системе веществ, температуры и давления. Коэффициент диффузии в жидкостях составляет $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в насыщенных водой пористых средах $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, в твердых веществах $n \cdot 10^{-8} - 10^{-50} \text{ см}^2/\text{с}$. С ростом температуры значения коэффициента диффузии увеличиваются. Для наших задач наиболее полные сведения о коэффициентах диффузии многих соединений в различных природных средах и изменениях этих коэффициентов под влиянием различных факторов имеются в работе [С. И. Смирнов, 1971, 1974].

Посредством молекулярной диффузии вещество перемещается только в неподвижной среде. В движущейся жидкости перенос вещества осуществляется также в связи с движением этой жидкости. При этом транспортируемое количество компонента пропорционально его концентрации и скорости движения среды, т. е.

$$I_k = CV,$$

где I_k — конвективный поток; C — концентрация (или активность) вещества; V — скорость потока.

Совокупность обоих способов переноса (молекулярно-диффузионного и конвективного) объединяется понятием конвективная диффузия*. Процесс конвективной, или фильтрационной диффузии обуславливается наложением молекулярной диффузии на гидравлическое (конвективное) перемещение раствора.

* При движении жидкости через пористые среды употребляется также понятие фильтрационная диффузия.

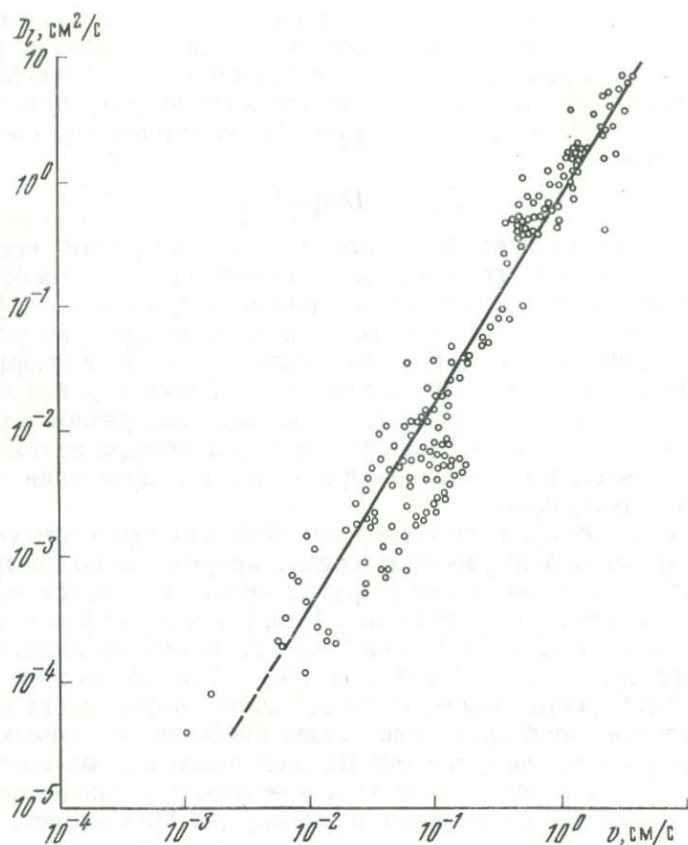


Рис. 15. Зависимость коэффициента продольной диффузии от истинной скорости фильтрации (по С. И. Смирнову)

Суммарный поток вещества при конвективной диффузии имеет вид:

$$I = CV - D \cdot \text{grad } C,$$

где CV — конвективный поток; $D \cdot \text{grad } C$ — молекулярно-диффузионный поток.

Следовательно, суммарный поток складывается из конвективного переноса со средней скоростью фильтрации V и диффузионного переноса с коэффициентом диффузии D . Это уравнение справедливо для изотермических условий и не учитывает действия внешних силовых полей (гравитационного и др.). При этом предполагается, что коэффициент диффузии от концентрации не зависит. Это уравнение не учитывает также изменения концентраций вещества, связанных с протеканием химических реакций при массопереносе. При изучении процесса конвективной диффузии используют коэффициент конвективной диффузии D_k , являющийся

в сущности эффективным коэффициентом диффузии, учитывающим оба возможных механизма рассеяния вещества (молекулярно-диффузионный и конвективный) и поэтому зависящий от коэффициента молекулярной диффузии D и скорости фильтрации жидкости. Величина коэффициента продольной конвективной диффузии $D_{к_l}$ изменяется в широких пределах — от $n \cdot 10^{-5}$ до n см²/с. Основной причиной широкого варьирования коэффициента продольной конвективной диффузии является изменение скорости фильтрации жидкости. Если $V = 0$, то $D_{к_l} = D$. С ростом скорости фильтрации $D_{к_l}$ увеличивается. Максимальные значения $D_{к_l}$ (n см²/с) наблюдаются при значительных скоростях фильтрации (n см/с). Характер связи между значениями коэффициента продольной конвективной диффузии и скоростью фильтрации жидкости [С. И. Смирнов, 1971] показан на рис. 15.

Соотношение между конвективным и диффузионным переносом вещества устанавливается на основе такого критерия подобия процессов массопередачи, как безразмерное число Пекле Pe .

$$Pe = \frac{Vl}{D},$$

где V — скорость движения потока, см/с; l — расстояние, на котором происходит изменение концентраций, см; D — коэффициент диффузии, см²/с.

Если число Pe мало ($< n \cdot 10^{-2}$, где $n < 5$), то распределение концентраций определяется молекулярной диффузией и соответственно описывается и прогнозируется на основе ее законов. Если число Pe велико (> 10), то распределение концентраций вещества определяется только конвекцией.

VII.2. Общая характеристика гетерогенных процессов массопереноса

Процессы формирования химического состава подземных вод являются гетерогенными процессами, так как в их основе обычно лежат взаимодействия на границе раздела фаз «вода—порода». Все эти процессы (растворение, выщелачивание, кристаллизация, ионный обмен, метасоматические реакции) имеют общие кинетические особенности.

Любая гетерогенная реакция включает несколько стадий. Если раствор взаимодействует с твердой фазой на поверхности, то процесс массообмена включает несколько стадий: 1) перенос вещества к поверхности; 2) химическое или физическое взаимодействие на границе раздела фаз; 3) отвод образовавшегося в результате взаимодействия вещества в объем раствора.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростью отдельных его стадий. Для процессов, идущих в не-

сколько последовательных стадий, суммарная скорость будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, которую в этом случае называют лимитирующей, или определяющей. Такой лимитирующей скоростью может быть или скорость химической реакции, протекающей на границе раздела фаз (вторая стадия массообмена), или скорость диффузионного переноса вещества на первой и третьей стадиях. Если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то считается, что процесс идет по химической кинетике, скорость переноса в этом случае описывается уравнением скорости химической реакции на основе постулатов химической кинетики. Если скорость диффузионного переноса меньше скорости химической реакции (наиболее частый случай), то считают, что процесс протекает по диффузионной кинетике. Если скорости диффузии и химической реакции близки, то процесс проходит по смешанной диффузионно-химической кинетике.

Диффузия и химические реакции представляют процессы, активируемые температурой. При изменении последней на 10°C скорость диффузии в газах и растворах изменяется приблизительно в 1,2 раза, а скорость химических реакций в два—четыре раза. Поэтому один и тот же процесс при низких температурах может определяться скоростью химических реакций, а при высоких — скоростью диффузионного переноса [С. И. Смирнов, 1974].

В свою очередь среди процессов, лежащих в диффузионной области, различают процессы, идущие по внешне- и внутридиффузионной кинетике. В первом случае массообмен лимитируется диффузионными процессами переноса вещества к поверхности взаимодействия и его отвода от этой поверхности. Во втором случае — диффузионными процессами внутри твердой фазы. В малопроницаемых породах (проницаемость 10^{-5} — 10^{-4} мкм²) при минимальной скорости движения воды (когда она мала по сравнению со скоростью молекулярного переноса) преобладают процессы, идущие по внутридиффузионной кинетике. При высокой проницаемости пород и значительных скоростях движения воды решающее значение при массообмене имеют процессы, идущие по внешнедиффузионной кинетике.

Для характеристики гетерогенных процессов массообмена, идущих по внешнедиффузионной кинетике, используют следующее основное уравнение из теории пограничного поля:

$$Q = \beta S (C_S - C_0),$$

где Q — поток вещества через элемент поверхности слоя раствора, непосредственно прилегающего к твердой фазе, за единицу времени; S — величина поверхности, взаимодействующей с раствором; $C_S - C_0$ — разность концентраций вещества в приповерхностном слое раствора и в его объеме; β — коэффициент массоотдачи, показывающий, какое количество вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро потока (или в обратном направ-

лении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе $C_S - C_0$, равной единице.

По экспериментальным данным, в системе «свободная вода—растворимое минеральное вещество» коэффициент массоотдачи прямо пропорционален коэффициенту диффузии конкретного вещества в жидкой фазе D и обратно пропорционален толщине диффузионного пограничного слоя δ , т. е. $\beta = D/\delta$. За толщину диффузионного слоя принимается расстояние, на котором концентрация раствора изменяется от C_S до C_0 . Экспериментальные исследования в этих системах показали, что величина δ варьирует в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} см и уменьшается с увеличением скорости потока.

Следовательно, значения коэффициента массоотдачи определяются гидродинамической обстановкой на участке взаимодействующих фаз — чем быстрее движение жидкости, тем больше коэффициент массоотдачи. Отсюда понятна роль гидродинамической ситуации среды в понимании и интерпретации гидрогеохимических явлений.

VII.3. Характеристика отдельных процессов формирования химического состава подземных вод

Растворение и выщелачивание. Растворение — это процесс перехода вещества из твердой фазы в жидкую, сопровождаемый разрушением кристаллической структуры твердой фазы. Этим он отличается от процессов выщелачивания (экстракции), представляющих избирательное извлечение какого-либо компонента из твердого вещества, сохраняющего при этом свою кристаллическую структуру. Поскольку при растворении происходит разрушение кристаллической решетки, то для его осуществления необходима энергия, равная энергии связи между частицами кристаллической решетки $Q_{кр}$ *. Если $Q_{кр}$ намного больше энергии гидратации $Q_{гидр}$ **, характеризующей энергию связи между ионами и растворителем, то растворения не происходит. Если $Q_{кр}$ незначительно превышает $Q_{гидр}$, то растворение происходит, но недостающая энергия заимствуется из окружающей среды. В этом случае растворение происходит с поглощением тепловой энергии. Если $Q_{кр}$ меньше $Q_{гидр}$, то вещество растворяется, а избыток энергии, равный $Q_{гидр} - Q_{кр}$, выделяется в виде положительной теплоты растворения.

* Энергия кристаллической решетки равна энергии, которую необходимо затратить на разрушение одного моля кристаллического вещества на ионы и удаление ионов друг от друга на бесконечно большое расстояние.

** Гидратация — частный случай сольватации — присоединение молекул воды к ионам и молекулам. В отличие от гидролиза, гидратация не сопровождается образованием водородных и гидроксильных ионов. Энергия гидратации — это энергия взаимодействия молекул воды с ионами и молекулами растворенного вещества.

Растворение и выщелачивание происходят в случае, если химический потенциал вещества в твердой фазе выше потенциала этого вещества в жидкой фазе. Таким образом, движущей силой процессов растворения и выщелачивания является разность между концентрацией растворяющегося вещества у поверхности твердой фазы и его концентрацией в массе раствора. Равновесие при растворении и выщелачивании наступает, когда химический потенциал растворенного вещества становится равным величине его потенциала в твердой фазе. Достижимая при этом предельная концентрация вещества в растворе соответствует насыщению последнего и называется растворимостью. Данные о растворимости веществ табулированы, причем в таблицах приводятся различные ее выражения. Наиболее часто растворимость выражается в г/100 г чистого растворителя (S) и весовых процентах (P). Эти выражения для растворимости связаны между собой соотношениями:

$$S = \frac{P \cdot 100}{100 - P}; \quad P = \frac{100 \cdot S}{100 + S}.$$

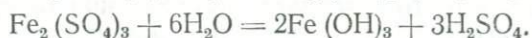
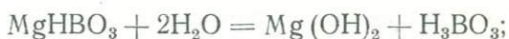
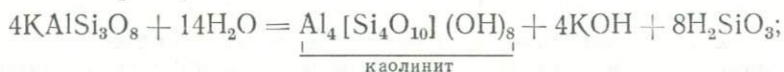
Основной закон кинетики растворения формулируется следующим образом: удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения пропорционален концентрационному недосыщению раствора. Он имеет следующее выражение: $X = K(C_S - C_0)$, где K — коэффициент скорости растворения (порядок значений 10^{-7} — 10^{-2} см/с); C_S — предельное насыщение раствора; C_0 — концентрация раствора.

Растворение вещества имеет несколько стадий: диффузионный перенос компонентов к поверхности взаимодействия, переход компонентов из твердой фазы в растворенное состояние, происходящий при участии физико-химических реакций, и отвод компонентов в массу раствора. Во второй стадии существенное значение имеют процессы гидролиза, комплексообразования, а также другие химические реакции. Кинетика массопереноса при растворении лимитируется скоростью наиболее медленной реакции. В связи с этим ограничивающими кинетику растворения часто являются процессы первой и третьей стадий, т. е. диффузионный подвод компонента из твердой фазы к поверхности реакции (в этом случае растворение идет по внутридиффузионной кинетике) и конвективно-диффузионный отвод продуктов растворения в раствор. Последняя стадия, имеющая существенное значение, определяется растворимостью образующихся продуктов и скоростью их конвективно-диффузионного отвода.

При образовании на поверхности нерастворимых продуктов и прекращении отвода продуктов растворения от поверхности реакции скорость растворения замедляется. И, наоборот, все процессы и явления, способствующие образованию и отводу продуктов от поверхности реакции, интенсифицируют растворение. В связи с этим скорость процесса растворения также определяется интенсивностью диффузионного или конвективно-диффузионного

отвода продуктов растворения. Поэтому увеличение скорости движения растворителя, способствуя возрастанию коэффициента конвективной диффузии и уменьшению толщины диффузионного слоя, соответственно приводит к увеличению коэффициента массоотдачи. Отсюда следует существенное влияние гидродинамики среды на процессы растворения.

Особенности растворения в природных условиях. Сложность природных процессов растворения, с одной стороны, заключается в многообразии геохимических особенностей растворяющихся минералов, а с другой — в многокомпонентности растворяющих эти минералы подземных вод. Наряду с хорошо растворимыми и конгруэнтно растворяющимися по простым схемам соединениями (NaCl , CaSO_4 и др.) в земной коре широко распространены труднорастворимые соединения с инконгруэнтным характером растворения (силикаты, бораты и др.). Этот термин означает, что растворение сопровождается образованием на его поверхности трудно растворимых веществ, а состав раствора отличается от состава растворяющегося соединения. Например:



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

Важное значение для геохимии подземных вод имеет гидролитическое разложение силикатов [И. И. Гинзбург, 1962 г.; В. Д. Келлер, 1963 г.; Ж. Педро, 1971; С. Л. Шварцев, 1977; Л. А. Матвеева, 1977 и др.]. По данным этих авторов, инконгруэнтный характер растворения силикатов приводит к уменьшению интенсивности и скорости их разложения во времени, так как образующийся слой глинистых минералов препятствует диффузии ионов из минерала. Для поддержания растворения необходимо, чтобы продукты растворения удалялись от поверхности реакции. Это достигается механическим путем, конвективно-диффузионным отводом продуктов, или химическими реакциями, преобразующими продукты растворения. Существенное значение при этом имеет углекислота, постоянные источники которой находятся в почвах. Поступление в систему «вода—первичные силикаты» углекислого газа путем уничтожения продуктов растворения через образование новых хорошо растворимых соединений ($\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$) приводит к отводу продуктов рас-

творения, препятствует выравниванию химических потенциалов и поддерживает возможность протекания реакции гидролиза [С. Л. Шварцев, 1977]. В связи с этим при поддержании постоянного градиента концентраций CO_2 в этой системе устанавливается типичное стационарное неравновесное состояние. Расчеты С. Л. Шварцева показали, что при тех парциальных давлениях углекислого газа, которые существуют в подземных водах ($10^{+3,5}$ — $10^{+1,5}$ Па), вся активность OH^- , формирующаяся при разложении силикатов, преобразуется в HCO_3^- . Так обеспечивается непрерывное уничтожение одного из продуктов реакции гидролиза и формирование подземных вод гидрокарбонатного типа. Взаимодействие воды с первичными силикатами приводит к увеличению концентраций OH^- , а преобразование органических веществ в почвах — к формированию CO_2 . Если первый процесс является более интенсивным, рН среды увеличивается (при растворении наиболее легко разлагающегося силиката — нефелина вне влияния почвенного органического вещества рН среды возрастает до 10—11), если более интенсивен второй процесс, рН среды уменьшается (рН болотных вод даже на массивах щелочных пород равен 4—5).

Рассмотрим влияние многокомпонентности подземных вод на процессы растворения. Растворение веществ в этих водах отличается от растворения в дистиллированной воде. Обычно предполагается, что это связано с влиянием ионной силы и правилом одноименного иона. В последнее время установлено, что на растворение веществ подземными водами сильно влияет процесс комплексообразования, при этом обосновано положение о том, что растворение есть, в сущности, функция комплексообразования. Так, в свете представлений о всеобщем характере ассоциации растворенных в воде частиц и основанной на этом модели процесса растворения [Б. Н. Рыженко, 1977] величину концентраций любого химического элемента в растворе (например, кальция) можно представить в виде суммы молярных концентраций простых $m_{\text{Ca}^{2+}}$ и комплексных частиц $m_{\text{CaHCO}_3^+}$, m_{CaOH^+} и т. д. При растворении твердой фазы, например CaCO_3 , в чистой воде выражение для концентраций кальция в растворе будет иметь вид

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} \dots$$

При растворении CaCO_3 в растворе другого вещества (например, NaCl) происходит ассоциация частиц растворяющегося вещества Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- с частицами растворенного компонента Na^+ и Cl^- :

$$m_{\Sigma\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0} + m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{CaCl}^+} + m_{\text{CaCl}_2^0} + \dots$$

Образование растворимых комплексных соединений способствует разложению соединений и отводу продуктов растворения

с поверхности реакции. В связи с этим выделяются следующие особенности влияния комплексообразования на процессы растворения.

1. Растворимость соединения и скорость его растворения увеличиваются при наличии в растворителе катионов и анионов, образующих с компонентами растворяемого вещества устойчивые комплексные соединения. В соответствии с этим возрастает интенсивность разложения соединений 8-электронных элементов (Al^{3+} , Be^{2+} , РЗЭ и др.) в подземных водах, содержащих повышенные концентрации фтора и других аддендов, с которыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения (AlF_n^{3-n} , BeF_n^{2-n} и др.). В связи с этим происходит, например, увеличение растворимости флюорита в растворах, содержащих Al^{3+} ($CaF_2 + Al^{3+} = AlF_2^+ + Ca^{2+}$). При этом растворимость соединений увеличивается с ростом концентраций аддендов и элементов-комплексообразователей.

2. Растворимость твердой фазы возрастает прямо пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в водном растворе [Б. Н. Рыженко, 1977]. В связи с этим компоненты околонейтральных растворов по влиянию на растворимость соединений алюминия располагаются в следующий ряд: $ФК > F^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$, а по влиянию на растворимость флюорита натриевые растворы образуют ряд: $Na_2CO_3 > Na_2SO_4 > NaCl$ (так как $pK_{CaCO_3} > pK_{CaSO_4} > pK_{CaCl_2}$).

Отсюда следует возможность прогнозирования химического состава подземных вод на основе физико-химического моделирования взаимодействий в системе «вода—порода» [Б. Н. Рыженко, 1977]. При этом концентрацию любого элемента вычисляют и прогнозируют как величину, обусловленную равновесиями между твердой фазой и соответствующими комплексными формами элементов в водной фазе. В основе такого прогнозирования лежит допущение о существовании в гидрогеохимических системах частичных и локальных равновесий. В соответствии с этим прогнозирование основано на нахождении такого состава гидрогеохимической системы, который отвечает минимуму свободной энергии и ведется на ЭВМ. Сопоставление результатов прогнозирования концентраций фтора и кальция при взаимодействии в системе « CaF_2 — раствор $NaHCO_3$ » с результатами изучения изменения природных концентраций фтора и кальция в HCO_3^- — Na водах нижнесарматского и верхнемелового водоносных горизонтов Молдавского артезианского бассейна приведено на рис. 16. Рисунок иллюстрирует достаточно высокую достоверность прогноза.

• **Кристаллизация.** Кристаллизацией называется процесс выделения твердой фазы из насыщенных растворов, расплавов, паров. Твердая фаза выделяется из раствора, если ее химический по-

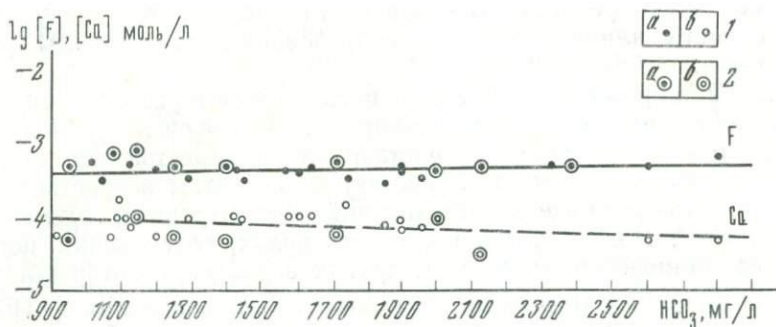


Рис. 16. Сопоставление прогнозируемых концентраций фтора и кальция в $\text{HCO}_3\text{—Na}$ водах (на основе моделирования физико-химических взаимодействий в системе CaF_2 — растворы NaHCO_3) с реальными их концентрациями в водах Молдавского артезианского бассейна.

1—2 — концентрации фтора (а) и кальция (б), обнаруженные в подземных водах горизонтов (1 — нижнесарматского, 2 — верхнемелового)

тенциал меньше химического потенциала выделяющегося компонента в растворе.

Любая кристаллизация начинается с образования кристаллических зародышей. Зародыши (или центры кристаллизации) возникают при столкновении в растворе отдельных ионов (молекул). Пока зародыши находятся в подвижном равновесии с раствором, видимой кристаллизации не происходит (это так называемый скрытый период кристаллизации). Кинетику кристаллизации определяет скорость наиболее медленного процесса. Она лимитируется скоростью подвода частиц к центрам кристаллизации, скоростями образования зародышей и роста кристаллов. При отсутствии движения раствора ($V = 0$) процесс кристаллизации лимитируется диффузионным процессом подачи частиц к центрам кристаллизации. Увеличение скорости фильтрации, приводящее к возрастанию коэффициента конвективной диффузии, соответственно приводит к увеличению скорости кристаллизации. При значительной скорости фильтрации кинетика процесса кристаллизации определяется скоростью кристаллохимических реакций включения частиц в решетку твердого вещества.

Современное состояние теории растворов не позволяет рассчитывать значения химических потенциалов в концентрированных растворах, поэтому вероятность кристаллизации веществ обычно оценивается на основании их растворимости, а для труднорастворимых веществ — на основании произведения растворимости ПР*. Значения растворимости и ПР многих соединений для разных тем-

* Произведение растворимости представляет произведение активностей компонентов, составляющих твердое соединение, так как в уравнении закона действующих масс активность твердой фазы при стандартных условиях принимается равной единице.

ператур табулированы и имеются в многочисленной справочной химической литературе*.

На основании ПР труднорастворимых соединений в геохимии подземных вод обычно устанавливают те равновесные концентрации ионов, которые могут присутствовать в воде при различных концентрациях других ионов, входящих в ПР растворимости, строят диаграммы устойчивости в системе $Me^{n+}-A^{m-}$, а также устанавливают степень пересыщенности природных вод какими-либо соединениями (карбонатом кальция, фосфатами и др.). Предполагается, что ситуация, когда $a_{Me^{n+}} \cdot a_{A^{m-}} > ПР_{MeA^{n-m}}$, означает вероятность осаждения этого соединения. Аналогично, при расчетном анализе систем, содержащих растворимые соединения MeA_1 и MeA_2 , исходя из соотношений

$$\frac{[A_1]}{[A_2]} \text{ и } \frac{ПР_{MA_1}}{ПР_{MA_2}}$$

делают выводы об образовании одного из этих соединений.

Если $\frac{[A_1]}{[A_2]} > \frac{ПР_{MA_1}}{ПР_{MA_2}}$, образуется соединение MA_1 , если

$\frac{[A_1]}{[A_2]} < \frac{ПР_{MA_1}}{ПР_{MA_2}}$, образуется соединение MA_2 .

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

Особенности кристаллизации в природных условиях. Увеличение концентраций компонентов в природных растворах, необходимое для образования твердых соединений, может происходить в результате испарения, вымораживания, гидролиза и других процессов, приводящих к концентрированию подземных вод при удалении молекул H_2O из системы. В классическом виде такое концентрирование происходит при явлениях галогенеза. Этот процесс имеет большое значение

* В справочной литературе данные о значениях ПР гидроокисей существенно различаются. Это связано с тем, что применение закона действующих масс возможно только в том случае когда в системе «раствор—твердая фаза» имеется стабильное равновесие. Между тем при образовании гидроокисей элементов между растворенным состоянием и гидроокисями существуют аморфные коллоидные состояния. Такие коллоидные (полимерные) состояния не находятся в равновесии ни с мономерными состояниями, ни с раствором. Кроме того, ПР гидроксидов не могут иметь постоянных значений, так как они изменяются в зависимости от методов и среды получения осадка, времени его старения, состава осадка (который не всегда точно известен) и т. д. Поэтому чем менее растворима гидроокись, тем более расхождение между ее табулированными значениями.

Химический состав морской воды [Р. Хорн, 1972]

Компоненты	Содержание, мг/л	Компоненты	Содержание, мг/л
Li	0,17	I	0,06
Na	10 500	F	1,3
K	380	SO ₄	2 700
Rb	0,12	HCO ₃	140
Cs	0,0005	B	4,6
Mg	1 350	As	0,003
Ca	400	Cu	0,003
Sr	8	Zn	0,001
Ba	0,03	Pb	0,00003
Cl	19 000	M	35 000
Br	65	Формула химического состава	$M_{35} \frac{Cl_{90}SO_4 \cdot 9}{Na + K78Mg18}$

не только для образования твердых соединений, но и для формирования высококонцентрированных подземных рассолов. Начало изучению геохимических явлений, происходящих при галогенезе, положено работами Д. Узилио, Я. Г. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова. Галогенез — процесс формирования на поверхности Земли в открытых бассейнах путем постепенного сгущения испарением высококонцентрированных рассолов, выпадения из них в осадок и образования отложений разнообразных солей [М. Г. Валяшко, 1974, с. 111]. Это определение означает, что при глубоком развитии процесса галогенеза одновременно формируются соляные осадки и высококонцентрированные рассолы. Химический состав морской воды приведен в табл. 12. При испарительном концентрировании морской воды происходит изменение ее химического состава по схеме $Cl-SO_4-Na-Mg \rightarrow Cl-SO_4-Mg-Na \rightarrow Cl-SO_4-Mg$ и последовательная садка солей. Эта последовательность определяется растворимостью солей — чем более растворимо соединение, тем длительнее оно сохраняется в растворе. Поэтому увеличение минерализации раствора происходит за счет появления в нем все более растворимых соединений. Здесь сохраняется следующий ряд: карбонаты кальция — сульфаты кальция — хлориды натрия — сульфаты магния — хлориды калия — хлориды калия и магния — хлориды магния. В связи с этим при испарительном концентрировании морской воды выделяют несколько стадий, соответствующих выпадению из нее перечисленных соединений [М. Г. Валяшко, 1966]: гипсовая (в начале садки $M = 131,4$ г/кг, твердая фаза $CaSO_4 \cdot 2H_2O$); галитовая ($M = 275,27$ г/кг, твердая фаза $CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl$); эпсомитовая ($M = 325,76$ г/кг, твердая фаза $CaSO_4 \cdot 2H_2O + NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$); сильвинитовая ($M = 327,6$ г/кг, твер-

дая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$; карналлитовая ($M = 345,6$ г/кг, твердая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$); бишофитовая ($M = 371,46$ г/кг, твердая фаза $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Последняя стадия концентрирования морской воды, соответствующая ее максимальному сгущению и выпадению бишофита, называется также эвтонической стадией (эвтоника). На этой стадии рассол имеет следующий химический состав:

$$M_{>440} \frac{\text{Cl}85 \text{ SO}_4 13}{\text{Mg}90 \text{ Na}5}.$$

Изменения содержаний отдельных компонентов в морской воде при ее испарительном концентрировании приведено в табл. 13. В ходе испарительного концентрирования морской воды происходит не только увеличение в ней концентраций отдельных компонентов, но и изменение соотношений между их содержаниями. Так, в ходе испарительного концентрирования морской воды увеличиваются значения: $\text{Br}/\text{Cl} \cdot 10^3$ от 3,3 до 20—40; $\text{B}/\text{Cl} \cdot 10^4$ от 2,4 до 15—30; $\text{Li}/\text{Cl} \cdot 10^4$ от 0,1 до 2—3; $r \text{ Mg}/r \text{ Cl}$ от $\sim 0,2$ до ~ 1 . До начала выделения в осадок галита эти отношения остаются относительно постоянными, после начала садки галита они резко возрастают, достигая максимума на эвтонической стадии.

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

1. Подземные воды являются многокомпонентными системами и поэтому кристаллизация из них различных соединений происходит при концентрациях и минерализациях, не соответствующих их растворимости в чистой воде. Причиной этого являются противоположные процессы — высаливания, ускоряющие процесс кристаллизации и комплексообразования, замедляющие его. Высаливание — это вытеснение вещества из раствора с помощью растворенного в нем вещества, имеющего общий ион с высаливаемым соединением. Оно имеет существенное значение при кристаллизации соединений из природных концентрированных растворов. Так, например, известно высаливание NaCl из растворов при увеличении в них концентраций MgCl_2 и CaCl_2 . Поэтому NaCl из растворов MgCl_2 и CaCl_2 выпадает раньше, чем из собственного раствора. В связи с этим приведенные в этой книге значения растворимости соединений, выраженные обычно в граммах на килограмм H_2O , следует рассматривать только как ориентировочные, иллюстрирующие порядок минерализации и концентраций, при которых должно происходить осаждение того или иного соединения.

В противоположность высаливанию, комплексообразование замедляет кристаллизацию соединений из подземных вод.

Если в воде имеются две конкурирующие реакции — реакция образования элементом малорастворимого твердого соединения

Изменение концентраций компонентов в морской воде в ходе изотермического испарительного ее концентрирования, мг/л * [С. И. Смирнов, 1974]

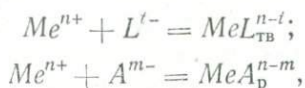
Компо- ненты	CaCO ₃		CaSO ₄ ·2H ₂ O		NaCl		MgSO ₄ ·7H ₂ O		KCl		KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O		MgCl ₂ ·6H ₂ O	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II **	I	II	I	II
ρ***	—	1,0965	1,131	1,156	1,227	1,217	1,286	1,298	1,290	1,302	1,318	1,318	—	1,367
HCO ₃	—	140	340	270	760	360	2 600	2 500	4 500	2 900	6 600	3 200	—	4 800
SO ₄	—	10 800	13 300	14 900	27 800	25 600	82 000	83 000	56 000	72 000	54 000	52 700	—	41 000
Cl	—	82 000	126 000	133 000	183 500	190 000	190 000	209 000	224 000	237 000	254 000	270 000	—	336 000
Br	—	310	460	460	1 000	800	3 000	3 900	4 800	3 800	6 100	5 100	—	8 500
I	—	—	1	—	2	—	4,7	—	5,3	—	—	—	—	—
Ca	—	1 500	1 200	960	300	240	Следы	130	Следы	130	0	0	—	0
Mg	—	5 300	8 800	9 100	19 700	15 700	56 000	71 700	73 000	83 200	93 000	99 000	—	128 000
Na	—	46 000	69 000	75 500	95 000	103 000	48 000	26 000	22 000	16 300	9 000	9 200	—	3 500
K	—	1 600	2 600	3 000	5 600	5 000	18 000	25 400	26 000	28 900	18 800	24 800	—	80
B	—	22	29	35	80	59	220	290	340	300	540	450	—	1 000
Sr	—	30	41	40	25	47	8	0	0	0	0	0	—	0
Li	—	0,6	1,4	1,1	2,7	2	8,5	9	—	14,3	19,4	14,5	—	3,1
Rb	—	—	0,7	—	1,6	—	5,5	—	9,4	—	7,0	—	—	—

* Концентрации в начале садки указанной соли; I — данные И. К. Жеребцовой и Н. Н. Волковой; II — данные Т. В. Галаховской.

** Результаты получены при испарении искусственной морской воды.

*** Плотность морской воды в начале садки указанной соли, г/см³.

и реакция образования растворимого комплексного соединения:



то происходит растворение соединения $ML_{ТВ}^{n-t}$ вследствие образования комплекса MeA_p^{n-m}



Константа равновесия этой реакции равна

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

или

$$\frac{[MeA^{n-m}][L^{t-}]}{A^{m-}} \cdot \frac{Me^{n+}}{Me^{n+}} = \frac{PP_{ML^{n-t}}}{K_{MeA^{n-m}}}.$$

Следовательно, смещение равновесия в реакции в правую сторону (т. е. в сторону растворения соединения MeL^{n-t}) и сохранение Me^{n+} в растворе возрастает с растворимостью осадка MeL^{n-t} и устойчивостью комплекса MeA^{n-m} . Типичным примером таких смещений является увеличение рН осаждения гидроокисей элементов при наличии в водах различных неорганических аддендов и органических веществ. Отсюда понятна неправомерность целого ряда выводов о так называемых пересыщениях отдельных типов природных вод некоторыми соединениями (карбонатом кальция, фосфатами и т. д.), сделанных на основании расчета произведений активности компонентов без учета явлений комплексообразования. Такие мнимые пересыщения часто объясняются тем, что в образовании малорастворимого соединения участвует не вся суммарная активность, а только та их часть, которая не связана в комплексные соединения. Между тем даже в маломинерализованных водах значительная часть активностей кальция и карбонатов связана в комплексные соединения (см. раздел II.1).

2. В гидрогеохимических системах широко распространены метастабильные состояния. Суть заключается в том, что в водах между стабильными (ненасыщенными) состояниями, когда кристаллизация невозможна, и лабильными (когда кристаллизация обязательна) существует область метастабильных состояний (рис. 17).

Верхняя граница метастабильности представляет границу пре-

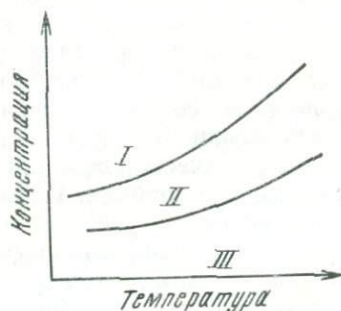


Рис. 17. Диаграмма состояний растворов (по Е. В. Хамскому) I—III — области состояний (I — лабильных, II — метастабильных, III — стабильных)

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

Чем больше энергия гидратации компонентов, тем труднее частицы объединяются в зародыши и тем больше вероятность образования ими пересыщенных растворов. Поэтому соли, образующие кристаллогидраты, более способны к образованию пересыщенных растворов. Чрезвычайно пересыщенные растворы образуют $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и др.

В то же время пересыщенные растворы образуют и многие малорастворимые соединения. В растворах труднорастворимых веществ коэффициент пересыщения может достигать 1000. Более сложные в отношении состава и структуры вещества образуют и более значительные пересыщения.

Сорбция и ионный обмен. *Сорбцией* называют процесс избирательного поглощения газообразных и жидких веществ твердой фазой*.

При сорбции концентрация веществ в пограничной области становится больше, чем внутри смежных фаз. Причиной возникновения сорбции являются физические и химические процессы, происходящие на границе раздела фаз. Поэтому сорбция тем больше, чем большую поверхность имеет твердая фаза. Различают физическую и химическую сорбции. Первая обусловлена электростатическими силами, при ней сорбируемое вещество сохраняет свою химическую индивидуальность. При химической сорбции (хемосорбции) взаимодействие между сорбентом и сорбируемым веществом сопровождается химической реакцией, приводящей к образованию поверхностного химического соединения между ними. Физическая сорбция обратима, она обычно сопровождается процессом десорбции. Поэтому при физической сорбции в системе «твердая фаза—раствор» существует динамическое равновесие. Химическая сорбция обычно необратима. Сорбция происходит под влиянием межмолекулярных сил поверхности сорбента и ведет к уменьшению свободной поверхностной энергии поверхности. Энергия сорбции определяется разностью энергии взаимодей-

* Различают адсорбцию — процесс поглощения вещества поверхностью твердой фазы и абсорбцию — всем ее объемом.

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

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

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

Для характеристики последних используют коэффициент распределения, определяемый как отношение между концентрацией вещества, поглощенного обменником, и концентрацией вещества в растворе при данных условиях равновесия

$$K_p = \frac{[RA]}{[A^{z+}]},$$

где $[RA]$ — концентрации иона A в обменнике (в мг-экв/кг); $[A^{z+}]$ — то же, в растворе (в мг-экв/л).

Экспериментальные исследования показали, что кинетика ионного обмена определяется диффузионными процессами.

Различают следующие виды ионного обмена, идущие по: а) внешедиффузионной кинетике, когда скорость обмена лимитируется диффузией вещества извне к поверхности сорбента; б) внутридиффузионной кинетике, когда скорость обмена лимитируется диффузией внутри зерна; в) смешанной диффузионной кинетике, когда скорости внешне- и внутридиффузионного переносов близки.

Скорость ионообменных процессов в гидрогеохимических системах находится в прямой зависимости от скорости потока. Это связано с тем, что коэффициент массоотдачи β , входящий в урав-

нение $Q = \beta S (C_s - C_0)$, пропорционален коэффициенту диффузии D (см. раздел VII.2).

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

Особенности сорбции и ионного обмена в природных условиях. Такие процессы сопровождают молекулярно-диффузионный и конвективный перенос вещества в гидрогеохимических системах. Они определяют формирование различных геохимических типов подземных вод, приводят к разделению химических элементов, а также способствуют протеканию разнообразных процессов соосаждения. Природными катионообменниками являются минералы глин, глаукониты, цеолиты, гидроокиси многовалентных элементов, различные соли (карбонаты и сульфаты кальция и др.). Анионообменниками могут быть также минералы глин, апатит и другие фосфаты. Сильными ионообменниками являются некоторые органические вещества, например гуминовые кислоты. При увеличении температуры число минералов, проявляющих ионообменные свойства, возрастает. Так, при высокой температуре ($> 100^\circ\text{C}$) достаточно сильные ионообменные свойства приобретают многие породообразующие силикаты — полевые шпаты, слюды и др. [Н. Ф. Челищев, 1973]. Известно увеличение ионообменного вытеснения натрием и калием редких щелочных элементов из микроклина, сподумена и др. при возрастании температуры. Обменная емкость и удельная поверхность природных сорбентов изменяются в очень широких пределах — от первых единиц до 1000 мг-экв/100 г и более. Но значительная разница между обменными емкостями минералов характерна главным образом для поверхностных частей земной коры; особенно для зоны гипергенеза, в которой происходит образование разных ионообменников. При литификации обменная емкость минералов и пород уменьшается. Для обычных литифицированных пород обменная емкость обычно колеблется от 3 до 30 мг-экв/100 г. Поэтому с максимальной интенсивностью сорбционные и ионообменные процессы протекают в зоне гипергенеза, характеризующейся постоянно возникающими новообразованиями — ионообменниками, и малой минерализацией подземных вод, концентрации ионов в которых сопоставимы с обменной емкостью пород.

Приведем основные характеристики ионообменников, имеющих существенное значение для формирования химического состава подземных вод (глины и гидроокиси многовалентных элементов). В обычных условиях зоны гипергенеза в присутствии маломинерализованных вод минералы глин имеют отрицательный заряд и являются типичными катионообменниками. При увеличении концентраций хлоридов в системе глины способны менять

заряд с отрицательного на положительный и становятся анионообменниками [V. Praydic, 1970]. Поэтому, например, в морской воде глины способны сорбировать анионы бора, иода, фтора и других анионогенных элементов. По обменной емкости и отношению к катионам минералы глин образуют следующий ряд:

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

Значительная обменная емкость минералов группы монтмориллонита (помимо монтмориллонита в нее входят бентонит, нонтронит, бейделлит, соконит, сапонит) обусловлена следующим. Монтмориллонит обладает трехслойной решеткой (2 : 1). Поперечная электростатическая связь между пакетами монтмориллонита ослаблена, вследствие чего его решетка подвижна и внутренняя поверхность доступна для ионов разного заряда и воды. Поэтому удельная поверхность монтмориллонита велика, при этом 80% обменных позиций приходится на межпакетную внутреннюю поверхность и только 20% — на внешнюю. Глины монтмориллонитовой группы способны к гетеровалентным изоморфным замещениям, когда ионы с меньшим зарядом замещают в кристаллической решетке ионы с большим зарядом ($Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$; Mg^{2+} , $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$; $Li^{+} \rightarrow Mg^{2+}$ и т. д.). Такой обмен определяет появление в кристаллической решетке нескомпенсированных отрицательных зарядов, которые компенсируются другими катионами. Минералы каолиновой группы (каолинит, галлуазит, диксит, накрит) имеют прочно связанную двухпакетную решетку (1 : 1). Поэтому у этих минералов имеется только внешняя поверхность сорбции, вследствие чего их обменная емкость относительно невелика.

Весьма эффективными сорбентами являются свежесаждаемые гидроокиси поливалентных элементов. Среди них особое значение имеют гидроокиси железа, марганца, алюминия. Будучи амфотерными, эти гидроокиси в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных — катионы (например, $Al(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO(OH)_2^- + H^+$).

Функциональными первичными ионообменными группами гидроокисей являются H^+ и OH^- , которые в дальнейшем заменяются другими ионами, способными к обмену. При образовании гидроокисей их сорбционная емкость велика, по мере их старения она уменьшается. Сорбция ионов гидроокисями обычно является обратимой, но в ряде случаев она не является полностью обратимой вследствие процессов хемосорбции (например, образование $FeWO_4$ при осаждении WO_4^{2-} гидроокисью железа).

Сорбционные и ионообменные явления в гидрогеохимических системах осложняются процессами комплексообразования, необратимой сорбции и хемосорбции. Известно, что при возрастании

концентраций аддендов в растворах, взаимодействующих с катионообменниками, происходит смещение равновесия в сторону десорбции катионов-комплексобразователей.

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

Таким образом, комплексообразование уменьшает концентрацию катионов, способных к обмену, хотя общая суммарная концентрация элемента в растворе не изменяется. При комплексообразовании константа ионного обмена и коэффициент распределения изменяются на величину, соответствующую степени комплексованности элемента. Например,

$$K'_p = K_p \frac{[Me^{n+}]}{[\sum Me]},$$

где K'_p — коэффициент распределения компонента Me^{n+} при комплексообразовании; K_p — то же, без комплексообразования; $[Me^{n+}]$ — концентрация ионов Me^{n+} , способных к катионному обмену; $[\sum Me]$ — суммарная концентрация компонента Me .

Отсюда следует, что чем прочнее комплексные соединения какого-либо элемента комплексобразователя с природными аддендами, тем менее его способность к катионному обмену, тем сильнее происходит его десорбция в присутствии этих аддендов (при этом степень десорбции прямо пропорциональна концентрации аддендов) и тем меньше коэффициент распределения в системе «твердая фаза—раствор».

Но тот же процесс комплексообразования будет способствовать возрастанию сорбции компонента на анионообменниках. Для того же бериллия будет образован ряд: $BeF_4^{2-} > BeF_3^- > BeF_2^0$. Следовательно, при анионном обмене эффективная концентрация компонента прямо пропорциональна концентрации адденда. При этом чем прочнее комплексное соединение, образуемое элементом, тем больше его способность к анионному обмену, тем сильнее происходит его сорбция на анионообменниках и тем больше коэффициент распределения в системе «твердая фаза—раствор».

В природных гидрогеохимических системах широко распространена необратимая сорбция, обусловленная процессами хемосорбции и прочным диффузионным внедрением ионов в кристалли-

ческую решетку минералов-ионообменников. Последнее особенно характерно для щелочных элементов (калия, рубидия, цезия). В последнее время установлено также, что к необратимой сорбции на глинах способны и некоторые анионогенные элементы (бор и др.). Необратимая фиксация этих элементов глинами увеличивается с ростом температуры, но некоторые элементы необратимо фиксируются глинами и при обычной (20°C) температуре. Известно, что количество необменного цезия на сланцах достигает 20% и более.

При интерпретации и прогнозировании сорбционных и ионообменных процессов целесообразно использовать эмпирическое правило Панета—Фаянса, заимствованное из физической химии и радиохимии: компонент сорбционно соосаждается с осадком, если он образует малорастворимое соединение с противоположно-заряженным ионом осадка. При этом чем менее растворимо это соединение, тем более интенсивно соосаждается элемент. Исходя из этого правила, цинк и свинец должны сорбционно осаждаться с CaCO_3 , так как они образуют малорастворимые соединения с CO_3^{2-} , но с этим же соединением должны сорбционно осаждаться вольфрам, молибден, так как ионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} образуют малорастворимые соединения с кальцием.

Биохимические процессы. Ранее мы рассмотрели процессы, в которых не участвует живое вещество. Но оно широко распространено в подземных водах и имеет большое значение при формировании их геохимического облика.

Существование микрофлоры в подземных водах связано с ее активной жизнедеятельностью, в процессе которой микроорганизмы участвуют в окислительно-восстановительных и других реакциях. Сейчас уже хорошо известна роль микроорганизмов в биогеохимии многих химических элементов: углерода, серы, азота, фосфора, железа, марганца, урана, сурьмы, меди, цинка, свинца, олова и др. «Жизнь — живое вещество — поистине является одной из самых могущественных геохимических сил нашей планеты, а вызываемая ею биогенная миграция атомов представляет форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [В. И. Вернадский, 1965, с. 297].

Микрофлора при своем развитии в подземных водах, как живое вещество, потребляет определенное количество энергии, источником которой являются различные окислительно-восстановительные химические реакции. Донором электронов при этом могут служить органические и минеральные вещества, а источником углерода для построения клеток — углекислота или органические соединения.

Механизм биохимических процессов еще полностью не изучен. Однако известно, что микроорганизмы ускоряют окислительно-восстановительные реакции, осуществляя перенос электронов с помощью цепи ферментов, специфичной для каждого

вида бактерий. Ферменты — это органические катализаторы, ускоряющие химические реакции. Механизм их действия заключается в том, что они способны адсорбировать некоторые вещества, соединять их и, таким образом, давать им возможность вступать в реакции [С. И. Кузнецов, 1970].

Вся деятельность живых клеток (бактериальные, растительные и животные) происходит при непосредственном участии ферментов. Например, механизм окисления восстановленных соединений серы тионовыми бактериями представляет многоступенчатый процесс. Вначале это разрушение молекулы серы на клеточной поверхности, а затем ее окисление под воздействием различных ферментных систем, участвующих в переносе электронов от субстрата серы на кислород (конечный акцептор электронов). При окислении двухвалентного железа тионовыми бактериями перенос электронов осуществляется различными цитохромами (ферментами) от фермента с более отрицательным потенциалом к ферменту с более положительным потенциалом и далее на кислород. Процесс переноса электронов от более электроотрицательных субстратов к более электронположительным сопровождается высвобождением энергии, которая и используется микроорганизмами для жизненно важных процессов.

При восстановлении нитратов до свободного азота денитрифицирующими бактериями акцептором электронов является кислород нитратов. Денитрификаторы имеют две ферментативные системы восстановления, приводящие к образованию или свободного азота, или аммиака. При этом промежуточными продуктами в процессе денитрификации являются нитриты HNO_2 , гипонитриты NOH , гидроксилламин NH_2OH , закись азота N_2O . Метанообразующие бактерии используют для своего развития продукты жизнедеятельности других микроорганизмов. Сначала одни бактерии разрушают клетчатку, белки и углеводы до жирных кислот или спиртов, а последние уже разрушаются метанообразующими бактериями.

Биохимические процессы в подземных водах приводят к изменению общего химического, газового, микрокомпонентного состава воды и водорастворенных органических веществ. Так, в восстановительной среде при наличии в воде сульфатов и органического вещества могут развиваться сульфатредуцирующие (десульфурierende) бактерии. При этом сульфаты могут быть полностью восстановлены до сульфидов, в воде накапливаются бикарбонаты, нарушается карбонатное равновесие, происходит выпадение в осадок Ca и Mg , изменяется химический тип воды. Процесс сульфатредукции с образованием сероводорода идет по следующей схеме: $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$.

Активность этого процесса зависит от наличия сульфатов и обогащенности пород и вод органическим веществом. Например, в водах нефтяных месторождений лишь за 1 сут может образовы-

ваться 0,10—0,18 мг/л сероводорода, что приводит к формированию бессульфатных вод, обогащенных H_2S . При законтурном заводнении на нефтяных месторождениях интенсивность образования H_2S может достигать 0,8 мг/л/сут, а содержание H_2S — до 450 мг/л. Аналогичный восстановительный процесс идет с участием денитрифицирующих бактерий, приводящим к восстановлению нитратов до свободного азота:



Биохимические процессы приводят к образованию, кроме H_2S , многих других газов (CO_2 , H_2 , CH_4), тяжелых углеводородов.

Большую роль (соизмеримую со значением свободного кислорода) в окислении многих веществ играют микроорганизмы. Например, тионовокислые бактерии окисляют сульфиды с образованием сульфатов. В результате на многих месторождениях сульфидных руд, угля образуются кислые сульфатные воды, обогащенные тяжелыми металлами — медью, цинком, свинцом, мышьяком и др. Например, на сульфидных месторождениях Среднего Урала биохимическое окисление халькопирита приводит к концентрированию меди в шахтных водах в количестве до 2 г/л, что используется для получения меди в промышленных масштабах.

Важнейшее практическое значение имеют биохимические процессы для разработки такого прогрессивного метода эксплуатации рудных месторождений, как кучное и подземное выщелачивание металлов из руд [Г. И. Каравайко, С. И. Кузнецов, А. И. Голомзик, 1972]. В основе выщелачивания лежат два процесса — окисление сульфидных минералов и переход металлов из твердого в растворенное состояние. В водах рудных месторождений повсеместно распространены окисляющие микроорганизмы, среди которых наибольшее значение имеет *Thiobacillus ferrooxidans*, развивающийся в диапазоне рН от 0,5 до 10. Этот микроорганизм окисляет практически все известные сульфидные минералы, другие восстановленные соединения серы и закисное железо. Так, окисление пирита, происходящее по следующей реакции: $2FeS_2 + 7,5O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$, в присутствии тионовых бактерий ускоряется в несколько раз. Как видно, при этой реакции образуется химический окислитель $Fe_2(SO_4)_3$ и растворитель H_2SO_4 , участвующие в процессах взаимодействия вод и пород. Таким образом, на месторождениях сульфидных руд тионовые бактерии могут ускорять окисление многих сульфидных минералов с переводом в раствор металлов, что имеет большое практическое значение.

В водах рудных месторождений, помимо автотрофных, развиваются и гетеротрофные микроорганизмы. Их геохимическая деятельность в значительной мере связана с образованием органических кислот, которые являются активными в химическом разложении различных минералов и руд. Металлы, в том числе

и золото, образуют с органическими кислотами хелаты или соли и в таком виде выщелачиваются из руд. Масштабы этих процессов зависят от количества и типа органического вещества, присутствующего в породах и водах. Например, в опытах Г. И. Каравайко по воздействию на ковеллин гетеротрофной микрофлоры в присутствии глюкозы за 13 сут в раствор перешло 1100 мг меди. Без этой микрофлоры (в контрольном растворе) находилось всего 12 мг меди.

Большое геохимическое значение имеет процесс биологического окисления рассеянного органического вещества породы, при котором химические элементы из пород переводятся в водорастворенное состояние. При этом жизнедеятельность бактерий обеспечивает постоянное поступление в воду различных органических кислородсодержащих соединений, в том числе в виде металлоорганических комплексов. Выполненные В. М. Пантелевым эксперименты по выщелачиванию черниевой урановой руды продуктами окисления углеводов показали, что за две—три недели вынос урана в большинстве случаев достигал 50—100% от общего содержания металла в руде [А. И. Германов, В. М. Пантелеев, В. М. Швец, 1975].

Таким образом, резкое усиление процесса мобилизации химических элементов из пород и активизация их миграции в водной среде под влиянием продуктов жизнедеятельности гетеротрофных микроорганизмов является характерной чертой в геохимической истории многих элементов.

Биохимические процессы имеют особое значение в водах нефтегазовых месторождений, как известно, наиболее богатых растворенным органическим веществом. В этих водах зафиксировано и максимальное количество микроорганизмов, достигающее миллионов клеток в 1 мл воды. Преимущественно распространены сульфатредуцирующие и метанообразующие бактерии, приводящие к обогащению вод метаном и сероводородом, исчезновению сульфатов, осаждению сульфидов металлов. Если нефтегазовые месторождения оказываются в зоне активного водообмена, в водах появляется аэробная микрофлора, способная окислять углеводороды. При развитии многих видов микроорганизмов образуется углекислота, нарушается карбонатное равновесие и из водного раствора выпадают карбонаты (вторичный кальцит в подошве пласта).

Известно, что процессы биогенной сульфатредукции способствуют коррозии металлического оборудования в нефтяных пластах, газопроводах, газо- и нефтехранилищах. Наибольшей коррозии подвергаются насосные штанги в зоне, где генерируются первые порции H_2S . При накоплении свободного H_2S в воде на оборудовании образуется защитная пленка FeS и коррозия уменьшается. Искусственный процесс коррозии металла сероводородом следует учитывать при закачке в водоносные пласты вод, богатых сульфатами и органическим веществом.

VII.4. Формирование химического состава подземных вод бассейнов, содержащих галогенные формации

Галогенные формации широко распространены в земной коре, их суммарная площадь достигает $3 \cdot 10^7$ км², а мощность в отдельных седиментационных бассейнах 1000—2000 м (Восточная Сибирь, Белоруссия). Поэтому их роль в формировании химического состава подземных вод и влияние на миграцию в этих водах различных химических элементов очень велики. На связь между распространением галогенных формаций и крепких рассолов указывали еще Н. К. Игнатович [Н. К. Игнатович, 1948; И. К. Зайцев, 1958]. В 1963 г. М. Г. Валяшко сопоставил карту распространения соленосных и соляных отложений на территории СССР (по М. П. Фивегу) с картой распространения соленых вод и рассолов с концентрацией выше 50 г/л (по И. К. Зайцеву) и графически показал территориальное совпадение контуров распространения соляных отложений с контурами крепких концентрированных рассолов ($M > 270$ г/кг), а контуров гипсоангидритовых отложений — с контурами крепких рассолов ($M > 100$ г/кг). В 1967 г. С. И. Смирнов продемонстрировал карту парагенезиса рассолов и соленых вод седиментационных бассейнов земного шара с галогенными формациями. В настоящее время тесная генетическая связь между крепкими рассолами и галогенными формациями признается совершенно очевидной и дискутируются только процессы, определяющие механизм этой связи.

Познание процессов формирования химического состава рассолов соленосных бассейнов связано с именами М. Г. Валяшко, И. К. Зайцева, Л. Н. Капченко, В. В. Красинцевой, С. И. Смирнова и др. Трудami этих исследователей установлено, что в разрезе соленосных бассейнов существуют два основных генетических типа подземных вод, различающихся по динамике, условиям формирования химического состава и геохимическим особенностям: надсолевые и внутрисолевые рассолы.

Надсолевые рассолы. Эти рассолы иногда называют еще рассолами выщелачивания. Их формирование связано с растворением и выщелачиванием солей и обусловлено наличием химического потенциала и градиента концентраций в системе «соль—вода». Это означает, что компоненты соли должны перемещаться в направлении от галогенной формации, так как их химический потенциал непрерывно уменьшается в этом направлении [С. И. Смирнов, 1971]. Перенос компонентов соли в массу подземных вод может происходить в результате конвективного (фильтрационного), конвективно-диффузионного и молекулярно-диффузионного видов переноса. При высоких скоростях движения подземных вод (десятки—сотни метров в год) увеличение солености этих вод при их взаимодействии с эвапоритами происходит в результате растворения при решающем значении конвективного (фильтрационного) переноса. При уменьшении скорости

движения воды возрастает роль молекулярно-диффузионного переноса, преобладающего при минимальных скоростях воды или при отсутствии движения в системе. Мощность зоны засоления подземных вод в надсолевой зоне определяется суммарным эффектом фильтрационного и молекулярного переноса.

Надсолевые рассолы содержат в основном компоненты самих солей. Они имеют Cl—Na , $\text{Cl—SO}_4\text{—Na}$ состав, часто насыщены NaCl и CaSO_4 и в соответствии с этим минерализация их обычно не превышает растворимости NaCl в данных условиях. В случае взаимодействия с калийно-магниевыми солями содержания калия и магния увеличиваются всего до 1—3 г/л (<1—2 мг-экв. %). Одной из причин этого является то, что на месторождениях калийных и калиево-магневых солей преобладает минерал галит (60—95%).

Надсолевые рассолы имеют ряд характерных соотношений между компонентами, позволяющими отличать их от других геохимических типов рассолов. Вследствие обедненности растворимых солей бромом (см. раздел X.4) надсолевые рассолы имеют низкие значения $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ (обычно <2,5), а вследствие низких концентраций магния и других катионов — минимальные величины $r \text{Mg}/r\text{Cl}$ (0,01—0,3) и максимальные $r\text{Na}/r\text{Cl}$ (0,8—1,0).

Внутрисолевые рассолы. Эти рассолы заполняют поровое пространство внутрисолевых коллекторов — сульфатных, карбонатных, песчаных и др. Их иногда также называют седиментационными рассолами, рассолами испарения и рассолами концентрирования. Эти рассолы могут иметь высокие пластовые давления, превышающие условно гидростатические. В абсолютном выражении пластовые давления могут достигать десятков мегапаскалей, а степень их превышения над условно гидростатическими, выраженная через коэффициент $P_{\text{пл}}/P_{\text{усл. гидр}}$ может достигать 2,0—2,5. Температура формирования внутрисолевых рассолов изменяется в очень широких пределах — от 10 до 100° С и более. Они имеют максимальную для подземных вод минерализацию (600—642 г/л) и различный химический состав от Cl—Mg и Cl—Mg—Na до Cl—Mg—Ca , Cl—Ca—Mg , Cl—Ca—Na . Последний изменяется в зависимости от возраста вмещающих пород, возраста структур, в которых находятся эти рассолы, и следовательно, от геологического времени формирования этого химического состава. Установлено, что Cl—Mg , Cl—Mg—Na и Cl—Mg—Ca рассолы находятся преимущественно в породах пермского и мезо-кайнозойского возраста. Рассолы Cl—Ca—Mg , Cl—Ca—Na , Cl—Ca состава более распространены в нижнепалеозойских породах (Сибирская и Американская платформы). Формирование этих рассолов наиболее обоснованно связывают с метаморфизацией сконцентрированной в поверхностных условиях в результате испарения морской воды $\text{Cl—SO}_4\text{—Mg}$ состава, после ее захоронения в осадочных породах. Эта гипотеза объясняет значительную часть явлений, обнаруживаемых при изуче-

нии концентрированных внутрисолевых рассолов. Общая схема формирования химического состава внутрисолевых рассолов в соответствии с современными представлениями следующая: а) концентрирование морской воды $\text{Cl—SO}_4\text{—Na—Mg}$ состава в результате испарения до карналлитовой и бишофитовой стадий галогенеза; б) захоронение рассолов вместе со вмещающими осадочными породами; в) метаморфизация рассолов, выражающаяся в уменьшении концентраций сульфатов и замене магния и частично натрия на кальций.

В результате метаморфизации, происходящей в системе «рассол—порода» химический состав рассолов доводится до современного геохимического облика. Уменьшение концентраций сульфатов в рассолах происходит как вследствие химических реакций, происходящих в системе «порода—рассол» и приводящих к образованию менее растворимых сульфатных соединений, так и в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий. Вследствие этого в рассолах накапливаются значительные количества растворенного сероводорода. Так, во внутрисолевых рассолах Ангаро-Ленского бассейна содержание $\text{H}_2\text{S}_{\text{раств}}$ достигает 1700—2000 мг/л [Е. В. Пиннекер, 1966].

Наиболее сложным процессом, происходящим при метаморфизации рассолов, является замена магния и, видимо, части натрия на кальций. Этот процесс определяет геохимический облик рассолов и является направленным в геологическом времени. Действительно, по данным А. С. Панченко, с течением геологического времени во внутрисолевых рассолах содержания магния уменьшаются от 85% (в кайнозойских рассолах) до 13% (в кембрийских). Содержание кальция соответственно увеличивается от 12% (в кайнозойских рассолах) до 83% в кембрийских. В итоге средняя величина Ca/Mg возрастает от 0,2 в современных рассолах концентрирования до 1,3 в рассолах мезозоя и до 6,1 в рассолах палеозоя (при максимальных до 20 и более) [А. С. Панченко, 1966]. В абсолютном выражении при метаморфизации рассолов в осадочных породах содержания магния уменьшаются от 90—120 (характерных для эвтонических рассолов) до 5—15 г/л, а содержания кальция увеличиваются от ~100 мг/л, остающихся при испарительном концентрировании на эпсомитовой и сильвинитовой стадиях, до 200 г/л в наиболее концентрированных рассолах.

По данным М. Г. Валяшко с сотрудниками, увеличение концентраций кальция во внутрисолевых рассолах происходит в результате: а) катионного обмена Mg^{2+} раствора на Ca^{2+} породы; б) катионного обмена 2Na^+ раствора на Ca^{2+} породы; в) реакции обмена $\text{MgCl}_2 + 2\text{CaCO}_3 = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ [М. Г. Валяшко, А. И. Поливанова, И. К. Жеребцова, 1965].

Вытеснение кальция из кристаллической решетки твердой фазы карбонатов и силикатов и замена его на магний энергетически выгодно [В. И. Лебедев, 1965], поэтому реакции, приводя-

щие к обмену Mg^{2+} на Ca^{2+} в рассолах и происходящие при их взаимодействии с карбонатными и алюмосиликатными породами, могут быть более разнообразными. Важно отметить, что результатами этого обмена являются: а) увеличение минерализации рассолов от ~ 450 г/л, характерной для эвтонической стадии концентрирования, до 640 г/л (это связано с тем, что кальций имеет почти в два раза большую атомную массу, чем магний); б) эпигенетическая доломитизация вмещающих рассолы осадочных пород, максимум проявления которой относится к палеозойскому времени.

В рассолах (см. главу II) межфазовый обмен катионами должен сопровождаться совокупностью процессов преобразования сложных форм переноса магния в более простые, доступные для обмена.

По С. И. Смирнову, процесс обмена $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ происходит по внутридиффузионной кинетике и, следовательно, требует значительного геологического времени. В связи с этим максимальная и средняя концентрации кальция в рассолах тем выше, чем больше абсолютный возраст соляных формаций. Исключения составляют некоторые мезо-кайнозойские бассейны (Бухаро-Каршинский и др.) с высокой температурой рассолов ($>90-100^\circ C$), которая существенно ускоряет процессы массопередачи между твердой и жидкой фазами. Следовательно, высокие концентрации основной массы компонентов химического состава внутрисолевых рассолов (Cl, Mg, K, Br) являются результатом концентрирования морской воды в результате испарения в солеродных водоемах, а другие компоненты (Ca, Sr и др.) — результатом межфазовых процессов массопередачи в системе «рассол—порода». Такие особенности формирования внутрисолевых рассолов определяют существование в них характерных геохимических соотношений между компонентами. Вследствие высоких концентраций брома и магния эти рассолы имеют очень высокие величины $Bg \cdot 10^3/Cl$ ($>3-30$), rMg/rCl ($0,3-0,9$) отношений, а вследствие малых в них концентраций натрия — очень низкие величины rNa/rCl ($<0,1$). Порядок значений этих соотношений приближается к тем, которые были получены при испарительном концентрировании морской воды [М. Г. Валяшко, 1963].

Близким по геохимическому облику к внутрисолевым рассолам являются подсолевые рассолы, залегающие ниже соленосных формаций в песчаных, сульфатных, карбонатных и других породах. Эти рассолы часто имеют несколько иную минерализацию, Cl—Ca—Na и Cl—Na—Ca состав. Они обычно менее метаморфизованы по сравнению с внутрисолевыми рассолами, содержат меньше кальция, калия и брома.

Мы рассмотрели только принципиальные стороны процессов формирования рассолов галогенных формаций. На их протекание могли влиять изменение геохимической среды осадконакопления и вероятные (по данным ряда авторов) изменения химического состава вод океана и атмосферы в течение геологического времени.

**Глава VIII. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ
ЗОНАЛЬНОСТИ**

Фундаментальным достижением гидрогеологии является учение о гидрогеохимической зональности. Для научного объяснения явлений зональности в распространении подземных вод чрезвычайно важным было открытие В. В. Докучаевым закона естественно-исторической зональности в природе.

Зональные явления в гидрогеологии широко распространены. Известны разные виды зональности: по площади и глубине, для грунтовых и глубоких напорных вод, для общего химического состава вод, газов, органических веществ, микрокомпонентов, микрофлоры и т. д. Гидрогеохимическая зональность наиболее изучена на примере грунтовых подземных вод, а также глубоких напорных вод отрицательных структур земной коры — платформ, краевых прогибов и межгорных впадин, в пределах которых в результате глубокого бурения на нефтегазовых площадях получены новые обширные материалы не только о зональности общего химического состава подземных вод, но и о зональном распределении в них газов, органических веществ, микрофлоры и микрокомпонентов.

В пределах горно-складчатых областей, характеризующихся широким развитием трещинно-жильных водонапорных систем, гидрогеохимическая зональность изучена в гораздо меньшей степени. Для этих областей гидрогеохимия пока находится на стадии сбора фактического материала и установления общих закономерностей изменений химического и газового состава подземных вод.

**VIII.1. Горизонтальная зональность химического состава
грунтовых вод**

Ученик В. В. Докучаева гидролог П. В. Отоцкий впервые в пределах европейской части России в 1914 г. выделил четыре широтные зоны грунтовых вод, различающиеся между собой глубиной залегания и минерализацией: 1) зона неглубоких, переходящих в поверхностные, слабоминерализованных, богатых органическими веществами грунтовых вод (полярно-тундровая

полоса); 2) зона неглубоких, умеренно минерализованных вод (лесная полоса); 3) зона местами глубоких, в различной степени минерализованных вод (степная полоса); 4) зона глубоких значительно минерализованных вод (южнее степной полосы).

Зональное распространение грунтовых вод нашло отражение на карте, составленной В. С. Ильиным (1922 г.) для европейской части СССР. Теоретическое рассмотрение вопроса зональности грунтовых вод привело В. С. Ильина к выводу, что грунтовые воды являются функцией климата, рельефа, геологического строения района и глубины вреза эрозийной дренирующей сети. Помимо зональных (семь зон), В. С. Ильин выделил и азональные воды. Принципы этого выделения зон грунтовых вод использованы О. К. Ланге для составления схематической карты грунтовых вод азиатской части СССР. По И. В. Гармонову, на территории европейской части СССР с севера на юг происходит следующее изменение химического состава грунтовых вод: $\text{HCO}_3\text{—Si} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Ca} \rightarrow \text{SO}_4\text{—Cl—Na}$.

Генетическое обоснование широтного распределения грунтовых вод различного химического состава дано Г. Н. Каменским. В 1949 г. он выделил две зоны грунтовых вод по генетическим типам, т. е. по условиям их формирования: грунтовые воды выщелачивания и континентального засоления. Первый тип вод формируется в областях избыточного увлажнения или в недостаточно увлажненных районах, но с хорошо проницаемыми породами или с хорошим естественным дренажем. Второй тип вод формируется на равнинах сухих степей, полупустынь и пустынь. В первой зоне с севера на юг минерализация вод увеличивается от нескольких десятков миллиграммов на литр до 1 г/л и более. Во второй зоне могут быть встречены воды различной минерализации и состава от пресных до соленых в зависимости от литологии пород и геоморфологических факторов. Например, на водоразделах при глубоком залегании вод они могут быть пресными, а в долинах рек, при неглубоком их залегании и более интенсивном в связи с этим испарением воды, становятся более минерализованными. Это же явление отмечал и Г. А. Максимович. Кроме того, для морских побережий им выделена вертикальная микрозональность — увеличение минерализации вод с глубиной.

Развивая идеи Г. Н. Каменского о генетическом подходе к явлениям зональности грунтовых вод, Е. В. Пиннекер выделил три макрозоны грунтовых вод: 1) ледовую (мерзлую); 2) гумидную (влажную); и 3) аридную (сухую) [Е. В. Пиннекер, 1977]. В первой зоне воды полностью или частично проморожены, в жидкой фазе существуют лишь летом. Вторая зона характеризуется избыточным увлажнением и интенсивным вымыванием солей из пород. И в третьей зоне испарение преобладает над осадками и происходит засоление грунтовых вод.

С. Л. Шварцев, обобщив анализы подземных вод зоны гипергенеза по 73 районам земного шара, вычислил средний химиче-

Средний химический состав подземных вод зоны гипергенеза, мг/л
[С. Л. Шварцев, 1975, с изменениями]

Компоненты	Грунтовые воды выщелачивания					Грунтовые воды континентального засоления	Средний состав подземных вод зоны гипергенеза
	тропические и субтропические области	области с развитием мерзлоты	области умеренного климата	горные области	среднее		
HCO ₃ ⁻	96,50	98,80	212,00	120,00	132,00	344,00	174,00
SO ₄ ²⁻	8,87	5,88	14,70	18,30	11,90	328,00	75,10
Cl ⁻	10,60	5,58	10,90	6,13	8,30	202,00	47,00
NO ₃ ⁻	1,87	0,61	1,43	2,76	1,67	10,40	3,41
F ⁻	0,42	0,19	0,37	0,29	0,32	0,97	0,45
NO ₂ ⁻	0,07	0,03	0,08	—	0,06	0,50	0,14
Na ⁺	13,90	9,46	23,80	9,85	13,90	172,00	45,50
Ca ²⁺	16,60	20,80	37,30	29,80	26,10	115,00	43,90
Mg ²⁺	8,07	6,36	10,50	8,54	8,37	59,40	18,60
K ⁺	2,11	1,15	3,04	1,20	1,94	15,20	4,59
NH ₄ ⁺	0,07	0,79	0,44	0,37	0,42	1,11	0,56
SiO ₂	21,90	9,63	14,30	15,20	15,30	26,00	17,40
Сумма	181,00	159,00	328,00	202,00	220,00	1273,00	431,00
CO ₂ (св)	63,10	12,40	20,00	8,11	25,90	26,30	26,00
C _{орг}	4,99	35,0	25,0	10,0	—	25	—
N _{орг}	—	—	0,33	—	1,03	—	0,98
pH	6,40	6,68	6,82	7,11	6,75	7,50	6,92

ский состав грунтовых вод зоны выщелачивания и континентального засоления (табл. 14). Им вычислен также средний химический состав грунтовых вод зон выщелачивания и континентального засоления:

$$\text{Зона выщелачивания } M_{0,22} \frac{\text{HCO}_3 80 \text{SO}_4 9 \text{Cl} 8 \text{NO}_3 2 \text{F} 1}{\text{Cl} 49 \text{Mg} 26 \text{Na} 24 \text{K} 1} \text{ pH } 6,7;$$

$$\text{Зона континентального засоления } M_{1,27} \frac{\text{SO}_4 37 \text{Cl} 31 \text{HCO}_3 31 \text{NO}_3 1}{\text{Na} 40 \text{Ca} 31 \text{Mg} 27 \text{K} 2} \text{ pH } 7,5.$$

Зональное распределение характерно и для органических веществ грунтовых вод. Так, например, для северных и северо-восточных районов территории СССР характерны более высокие содержания органических веществ в грунтовых водах (C_{орг} около 35 мг/л) по сравнению с южными и юго-западными районами (C_{орг} 20—25 мг/л). Это обусловлено более низкими среднегодовыми температурами, обилием влаги, богатой наземной растительностью, тесной связью поверхностных, в том числе болотных и грунтовых вод. В этих условиях не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что и ведет к обогащению грунтовых вод органическим веществом гумусового характера. Во многих районах севера эти воды имеют желтый и бурый цвет из-за высокого содержания фульво- и гуминовых

кислот. В аридных условиях, наоборот, климатические условия способствуют более полному разложению растительных и животных остатков и обеднению ими грунтовых вод. В горных районах расчлененный рельеф, активный поверхностный сток и водообмен также не благоприятствуют обогащению грунтовых вод органическим веществом.

На зональное распределение грунтовых вод оказывает влияние состав почв и горных пород.

VIII.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод платформ, краевых прогибов и межгорных впадин

Впервые факт изменения химического состава подземных вод с глубиной отметил один из основоположников гидрогеологии, С. Н. Никитин (1851—1909 гг.). В 1900 г. он обратил внимание на увеличение минерализации воды с глубиной и с увеличением расстояния от области питания в Московском артезианском бассейне.

Объяснение вертикальной гидрогеохимической зональности В. И. Вернадский находил в процессах подземного испарения.

В последующие годы вопросы вертикальной гидрогеохимической зональности изучали В. А. Жуков, В. А. Сулин, Н. К. Игнатович, Н. И. Толстихин, Г. Н. Каменский, Ф. А. Макаренко, С. А. Шагоянц, Т. П. Афанасьев, А. М. Овчинников, М. Е. Альтовский, И. К. Зайцев, К. В. Филатов, А. В. Щербаков и многие другие ученые.

Рассматривая вертикальную гидрогеохимическую зональность подземных вод, следует учитывать одно весьма важное обстоятельство, на которое обратил внимание М. Е. Альтовский. Он отмечал, что нужно различать два вида вертикальной гидрогеохимической зональности. Одна из них наблюдается нами при бурении скважин, и ее следует называть вертикальной зональностью наложения. Вторая имеет место по падению водоносных пластов и называется пластовой зональностью. Наибольшее значение при изучении вопросов формирования химического состава подземных вод, по М. Е. Альтовскому, имеет последний тип зональности [М. Е. Альтовский, 1958].

В природе, как правило, не наблюдается четких и резких границ между различными гидрогеохимическими зонами; химический состав подземных вод, особенно по пласту, обычно изменяется постепенно. Поэтому принято выделять гидрогеохимические зоны, которые в каждом конкретном случае могут быть различными. Например, зоны могут быть выделены по величине минерализации воды, ионно-солевому составу, преобладанию газов и т. д. Возможны различные сочетания ионно-солевого и газового состава. Так, А. М. Овчинниковым на Северном Кавказе выделено семь зон по газам, но с учетом общего химического состава воды.

Под *гидрогеохимической зоной* принято понимать часть бассейна подземных вод (или водоносного пласта), относительно однородную по химическому составу вод, в пределах которой принятый за основу выделения зон гидрогеохимический показатель (или сумма показателей) изменяется в сравнительно узких, условно устанавливаемых границах.

В соответствии с этим определением И. К. Зайцевым с сотрудниками выделены следующие зоны и подзоны подземных вод по величине их минерализации.

Зона А — *пресные воды* с минерализацией до 1 г/л. Среди них выделяются весьма пресные воды ($<0,1$ г/л), нормально пресные ($<0,5$ г/л) и жесткие пресные воды (от 0,5 до 1 г/л).

Зона Б — *солёные воды* с минерализацией от 1 до 35 г/кг. Здесь выделены солоноватые (1—3 г/кг), слабосолёные (3—10 г/кг) и сильносолёные воды (10—35 г/кг).

Зона В — *рассолы* с минерализацией более 35 г/кг.

Помимо гидрогеохимических зон выделены гидрогеохимические пояса, под которыми понимается то или иное сочетание зон, отражающее гидрогеохимический разрез на всю мощность осадочного чехла бассейнов. Сочетание зон может быть самым разнообразным, отражающим прямую, обратную, переменную и сложную гидрогеохимическую зональности разреза. Под прямой зональностью понимается последовательное увеличение минерализации подземных вод (и соответственно изменение химического типа воды) с глубиной. Обратная зональность (гидрогеохимическая инверсия) характеризует уменьшение минерализации вод по разрезу. При переменной зональности нет строго определенного изменения минерализации вод с глубиной.

Тот или иной тип гидрогеохимического разреза зависит от истории геологического развития района, литологического и минерального состава пород, тектонического строения, глубины эрозионного вреза и др.

Примером районов с прямой гидрогеохимической зональностью являются многие бассейны Восточно-Европейской платформы [Гидрогеология СССР, 1976].

Так, в центральной части Московской синеклизы наблюдается следующая зональность. Если в каменноугольных и вышележащих водоносных горизонтах залегают пресные воды, то в верхнем девоне на глубине 335 м вскрыты воды с минерализацией 4,6 г/л (Московская минеральная вода), а глубже, в среднем и нижнем девоне, минерализация воды превышает 250 г/л. То же характерно и для пластовой зональности. Например, в средневерхнедевонском водоносном комплексе минерализация воды изменяется от 0,5 г/л на южном склоне Балтийского щита, в Белорусской и Воронежской антеклизях, до 320 г/л в Московской и Балтийской синеклизях. Мезозойские отложения Восточно-Европей-

ской платформы в областях питания содержат в основном пресные гидрокарбонатные воды, а в нижней части разреза артезианских бассейнов при большой мощности отложений и залегании водоносных горизонтов ниже региональных водоупоров, встречаются воды с минерализацией 300 г/л и более (центральная часть Прикаспийского бассейна). Пример прямой гидрогеохимической зональности показан на рис. 18.

Классическим примером района с инверсионным типом гидрогеохимического разреза является Южно-Каспийский артезианский бассейн. Например, на площади Биби-Эйбат Апшеронского полуострова в разрезе неогеновых отложений минерализация подземных вод закономерно уменьшается от 92 г/л на глубине 100—500 м до 17 г/л на глубине 2200—2500 м. При этом химический тип воды изменяется от Cl—Na до Cl—HCO₃—Na. В Западной Туркмении в плиоценовой толще минерализация воды сверху вниз изменяется от 200 г/л (челекенская свита) до 40 г/л в меловых породах. В рассолах практически отсутствуют сульфаты и гидрокарбонаты, а в соленых водах они присутствуют в значительных количествах.

Во многих случаях гидрогеохимическая инверсия связывается с крупными разрывными дислокациями, являющимися хорошими проводниками пресных вод от областей питания в глубокие водоносные горизонты.

Переменная вертикальная зональность химического состава подземных вод характерна для таких бассейнов СССР, как Ангаро-Ленский, Ферганский, Приташкентский, Каракумский, Кура-Араксинский и др. (рис. 19, 20). Например, в последнем бассейне наблюдается следующая картина:

	М, г/л
четвертичные отложения	до 150
акчагыл-апшеронские отложения до глубины 50—380 м	до 1
то же, на глубине 500—900 м	до 40
продуктивные отложения миоцена до глубины 3500 м	до 200

В Ферганском бассейне в наиболее изученной адырной зоне сверху вниз вначале наблюдается прямая зональность, а затем обратная. Это видно из следующих данных [А. Н. Султанходжаев, 1972 г.]:

	М
нижнечетвертичные-верхнеогеновые отложения	1—3 г/л
нижнеогеновые отложения	13—178 г/кг
то же, в соленосных породах	до 300 г/кг
палеогеновые отложения	до 270 г/кг
юрские отложения	242 г/кг
палеозойские отложения	60—90 г/кг

В Приташкентском бассейне в нерасчлененных палеоген-неогеновых отложениях содержатся сульфатные воды с минерализацией от 1 до 7,2 г/л (увеличивается от внешней области питания

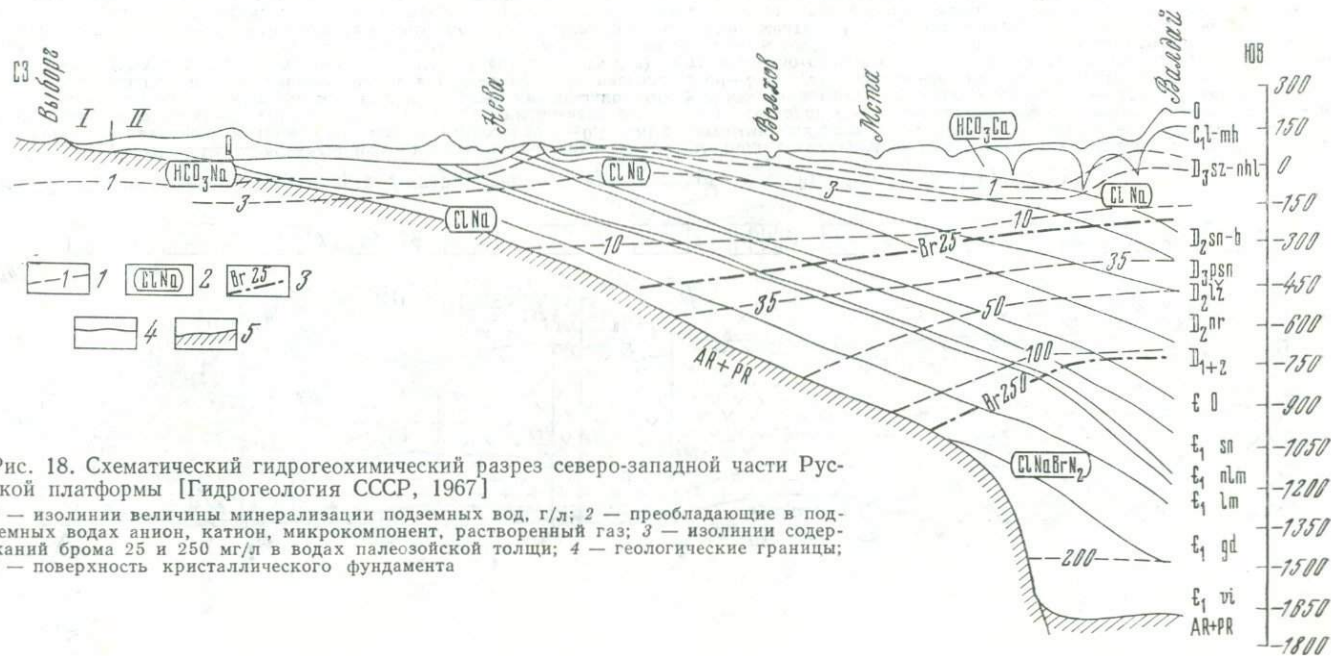


Рис. 18. Схематический гидрогеохимический разрез северо-западной части Русской платформы [Гидрогеология СССР, 1967]

1 — изолинии величины минерализации подземных вод, г/л; 2 — преобладающие в подземных водах анион, катион, микрокомпонент, растворенный газ; 3 — изолинии содержания брома 25 и 250 мг/л в водах палеозойской толщи; 4 — геологические границы; 5 — поверхность кристаллического фундамента

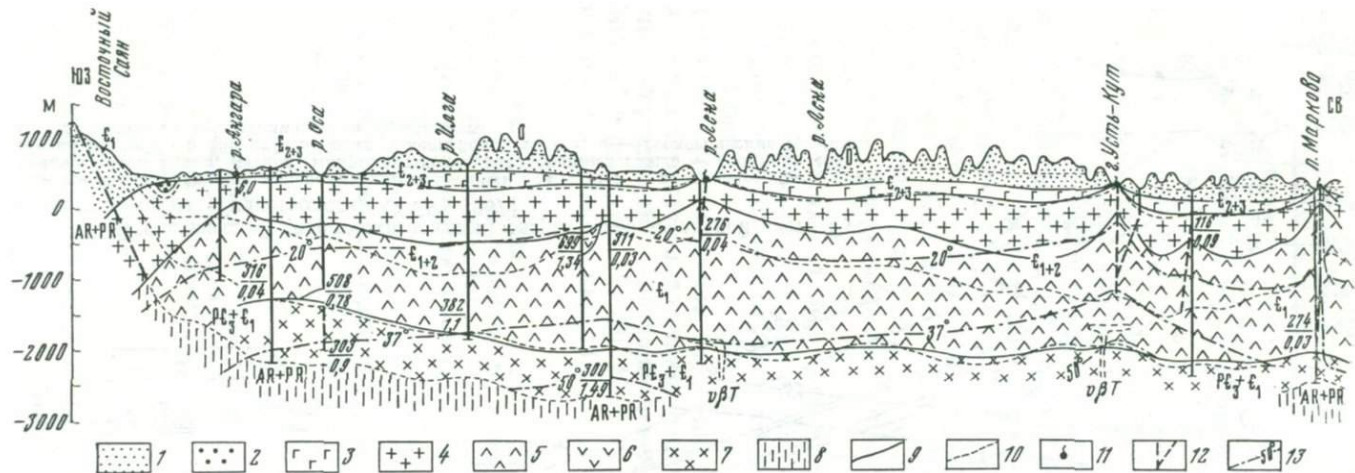


Рис. 19. Гидрогеохимический разрез Ангаро-Ленского артезианского бассейна (по Е. В. Пиннекеру)

1 — гидрокарбонатные магниевые-кальциевые и кальциевые-магниевые пресные воды с кислородно- или углекисло-азотными газами; 2 — гидрокарбонатные натриевые низкоминерализованные воды (0,2—0,7 г/л) с азотными или азотно-метановыми газами; 3 — сульфатные кальциевые солоноватые воды (1—5 г/л) кислородно- или углекисло-азотного газового состава; 4 — хлоридные натриевые соленые воды и слабые рассолы (до 150 г/л) преимущественно азотного, реже кислородно- или углекисло-азотного газового состава; 5 — хлоридные натриевые, натриево-кальциевые и кальциевые крепкие и весьма крепкие рассолы (150—500 г/л) с азотно-метановыми и метаново-азотными газами; 6 — выявленные участки хлоридных кальциевых рассолов (>500 г/л) метано-азотно-сероводородного газового состава; 7 — хлоридные, главным образом кальциевые или натриево-кальциевые, весьма крепкие рассолы (от 290—350 до 500 г/л) с метаново-азотными или азотно-метановыми газами; 8 — практически безводные породы кристаллического фундамента; 9 — границы гидрогеохимических зон; 10 — границы водоносных формаций; 11 — очаги разгрузки рассолов; 12 — установленные рассоловыводящие разломы; 13 — изотермы. Цифры при скважине означают: в числителе — минерализация воды, г/л; в знаменателе — процентное содержание брома от суммы солей.

Химический тип подземных вод и их газовый состав приведены в порядке возрастания концентраций и значимости ионов и газов

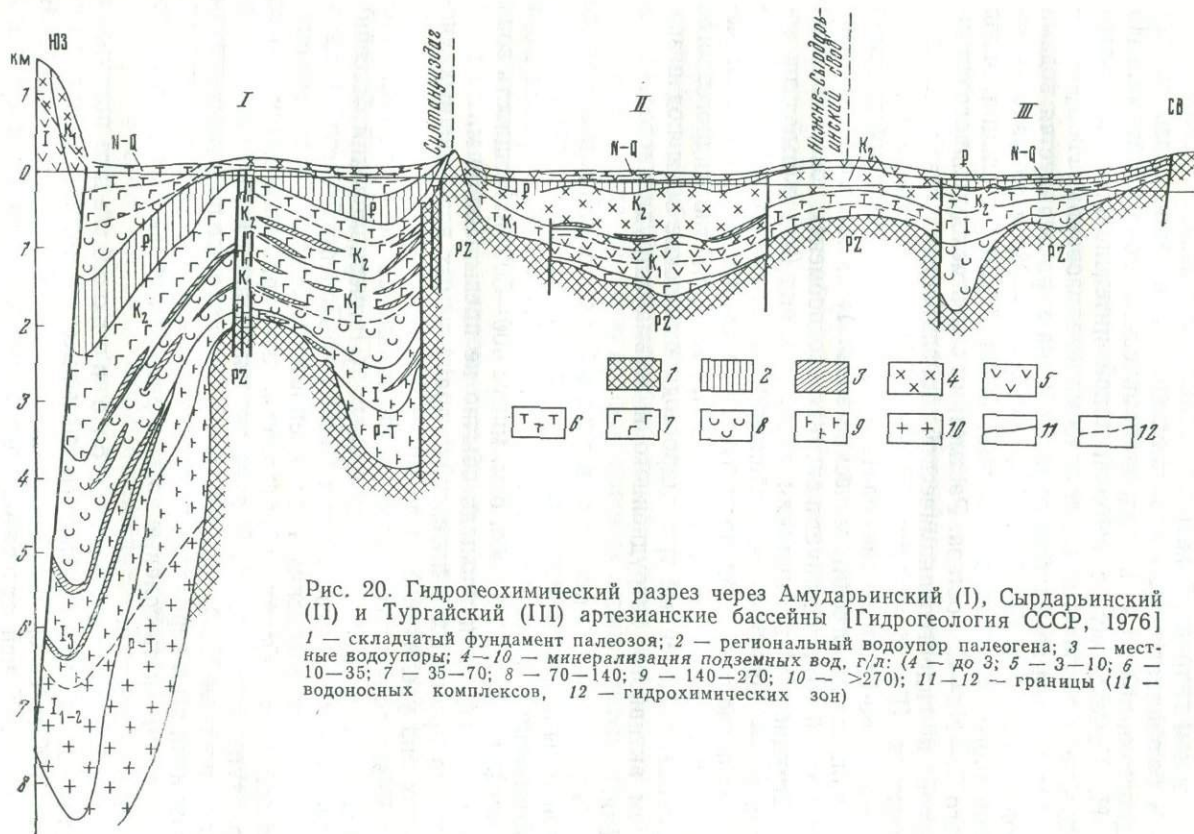


Рис. 20. Гидрогеохимический разрез через Амударьинский (I), Сырдарьинский (II) и Тургайский (III) артезианские бассейны [Гидрогеология СССР, 1976]
 1 — складчатый фундамент палеозоя; 2 — региональный водоупор палеогена; 3 — местные водоупоры; 4—10 — минерализация подземных вод, г/л: (4 — до 3; 5 — 3—10; 6 — 10—35; 7 — 35—70; 8 — 70—140; 9 — 140—270; 10 — >270); 11—12 — границы (11 — водоносных комплексов, 12 — гидрохимических зон)

к центральной части). Ниже, в отложениях палеогена залегают хлоридные воды (27—32 г/л), а еще ниже, в юрских отложениях, на глубине 60—200 м содержатся пресные и солоноватые воды в основном гидрокарбонатного натриевого состава.

В большинстве районов наблюдается прямая связь между гидрогеохимической и гидродинамической зональностями. По Г. Н. Каменскому, с верхней зоной интенсивного (активного) водообмена связаны пресные слабоминерализованные $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ воды. Зона замедленного водообмена характеризуется водами сложного состава $\text{Cl—SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Na—Ca—Mg}$ и др., а зона замедленного водообмена — водами высокой минерализации, чаще всего Cl—Na—Ca состава. Рассмотрим связь между гидрогеохимической и гидрогеодинамической зональностями на некоторых примерах [Гидрогеология СССР, 1976].

Восточно-Европейская платформа. Н. К. Игнатович выделил следующие гидрогеодинамические зоны: 1) активного водообмена (подземный сток участвует в активном водообмене с поверхностью); 2) затрудненной циркуляции подземных вод (подземный сток затруднен — водообмен замедленный); 3) застойного водного режима (подземный сток проявляется лишь в масштабе геологического времени) [Игнатович, 1948]. Большинство гидрогеологов признает выделенные три гидрогеодинамические зоны под названием активного, затрудненного и весьма затрудненного водообмена.

Зона активного водообмена. Нижняя граница этой зоны примерно соответствует местному базису эрозии и гипсометрически близка к отметкам от 0 до 100 м ниже уровня моря (иногда снижается до абс. отм. минус 400—500 м). Мощность зоны на большей части площади обычно не превышает 50 м, лишь на хорошо промытых и интенсивно дренируемых возвышенных участках она увеличивается до 200—300 м.

В эту зону входят водоносные комплексы четвертичных отложений (повсеместно), неогеновых (Причерноморский бассейн), палеогеновых и мезозойских (Днепрово-Донецкий бассейн), мезозойских, палеозойских и верхнепротерозойских (Средне-Русский бассейн), архейских и протерозойских кристаллических пород (выступы фундамента). В зоне активного водообмена распространены пресные $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ воды. Однако в нее по тектоническим нарушениям и через гидрогеологические окна (в древних долинах) могут проникать соленые воды и рассолы, образуя гидрогеохимические аномалии.

Зона затрудненного водообмена погружена до глубины периферийных морей и имеет нижнюю границу от минус 1000 м (север платформы) до минус 2000 м (Причерноморская впадина). К ней относятся водоносные комплексы четвертичных и более древних отложений в Прикаспийском бассейне, палеогеновых и мезозойских отложений в Причерноморском бассейне, палеозойских отложений в Восточно- и Средне-Русском бассейнах.

В этой зоне распространены соленые воды смешанного состава. При наличии в геологическом разрезе гипсоносных или пиритизированных пород преобладают сульфатные кальциевые воды. В специфических гидродинамических условиях наблюдаются инверсионные типы зональности, когда под сульфатными кальциевыми водами залегают менее минерализованные, а иногда и пресные воды (Главное девонское поле, Прибалтийский и Средне-Русский бассейны с широким развитием гипсоносных отложений в девоне).

Зона весьма затрудненного водообмена располагается на глубинах более 1000—2000 м от дневной поверхности и включает водоносные горизонты палеозойских и верхнепротерозойских отложений в Прибалтийском, Средне- и Восточно-Русском, Днепровско-Донецком бассейнах. В этой зоне распространены преимущественно рассолы хлоридного натриевого состава, в наиболее глубоких частях некоторых бассейнов переходящие в Cl—Na—Ca , а иногда и Cl—Ca—Na воды с минерализацией более 300 г/л. Длительная относительная закрытость и сохранение рассолов в этой зоне в известной мере обусловлены наличием региональных водупоров, сложенных галогенными и глинистыми породами (нижнепермские гипсы и ангидриты, нижнекембрийские и вендские глины и аргиллиты).

Восточно-Сибирская платформа. Зона активного водообмена имеет мощность до 200—300 м на большей части платформы и до 500 м в южных краевых приподнятых частях. В северных бассейнах (Хатангский и др.) пресные воды заморожены почти полностью и в жидкой фазе существуют лишь в пределах деятельного слоя и на участках таликов. По составу воды преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и магниевые, в угленосных толщинах — гидрокарбонатные натриевые.

Зона затрудненного водообмена имеет мощность до 3—4 км (Хатангский, Якутский бассейны) и характеризуется развитием соленых (до 35 г/л) вод сложного состава. В карбонатных породах с пропластками гипса и ангидрита преобладают сульфатные воды (3—10 г/л) а в галогенно-карбонатных породах — хлоридные натриевые воды (10—35 г/л).

Зона весьма затрудненного водообмена развита очень широко и имеет мощность до 4 км. В ней преимущественно распространены крепкие и весьма крепкие рассолы с минерализацией более 300 г/л, приуроченные к галогенно-карбонатным отложениям палеозоя. В Ангаро-Ленском бассейне и юго-западной части Якутского бассейна наблюдается сложный тип гидрогеохимического разреза, когда минерализация внутрисоловых рассолов достигает 600 г/л, а над- и подсолевых рассолов составляет 200—400 г/л.

Для Восточно-Сибирской платформы известны, как и для многих других районов, аональные явления, связанные с солянокупольными структурами. Характерно наличие рассолов с отрицательной температурой, залегающих под толщей мерзлых пород.

Явления гидрогеохимической зональности глубоких подземных вод характерны для многих бассейнов мира. Приведем некоторые примеры по зарубежным азиатским бассейнам [Гидрогеология Азии, 1974].

Прямая гидрогеохимическая зональность наблюдается в бассейне Мертвого моря. Здесь минерализация вод меловых отложений возрастает как по падению водоносных горизонтов (пластовая), так и по вертикали (зональность наслоения). В северной части бассейна воды верхнего водоносного горизонта имеют минерализацию 1,8 г/л и $\text{SO}_4\text{—Cl—Na}$ состав. Минерализация более глубоких вод возрастает до 6,5 г/л при хлоридном натриевом составе. Еще глубже, на глубине 1500 м, минерализация воды увеличивается до 52 г/л, а на глубине 2500 м достигает 335 г/л при хлоридном натриевом составе.

Обратная зональность отмечена в Месопотамском бассейне. В четвертичных отложениях минерализация воды составляет несколько десятков граммов на литр при хлоридном натриевом составе. Ниже, в неогеновых отложениях, она снижается до 10—30 г/л, а еще ниже до глубины 435 м в палеоген-меловых отложениях — не превышает 3 г/л при $\text{HCO}_3\text{—Na}$ и $\text{SO}_4\text{—Cl—Na}$ составе воды.

Переменный тип гидрогеохимической зональности изучен в Гангском бассейне. Здесь в аридных условиях в четвертичных отложениях у поверхности земли формируются пестрые по составу воды с минерализацией до 25 г/л. Но уже на глубине 10 м вода имеет минерализацию 1 г/л. В нижележащих палеоген-неогеновых отложениях минерализация изменяется с глубиной в следующей последовательности:

Глубина, м	М, г/л
2012	1,1
2225	3,3
3012—3120	5,6—6,2
3758	1,4

Следует отметить, что во многих районах наблюдается еще более сложная картина в изменении химического состава подземных вод, когда в разных частях одного и того же бассейна имеют место разные типы гидрогеохимической зональности. Например, в северной части Прикаспийского бассейна отмечена прямая гидрогеохимическая зональность, а в центральной и южной его частях — переменная, когда минерализация вод неоднократно то увеличивается, то уменьшается с глубиной, достигая максимума в соленосных отложениях кунгура (365—415 г/л) и минимума — ниже горизонта рассолов (0,5—0,7 г/л в Южно-Эмбенском районе).

Каковы же общие закономерности в распространении того или иного типа гидрогеохимической зональности глубоких вод? На этот сложный вопрос пока еще трудно дать полный и точный ответ.

Для этого необходимо изучить и проанализировать конкретный фактический материал по многим бассейнам земного шара. Однако некоторые общетеоретические выводы уже получены Н. А. Мариновым по результатам обобщения гидрогеологического материала по огромной территории азиатского материка [Гидрогеология Азии, 1974]. В основном эти выводы сводятся к следующему.

1. Наиболее распространенным является тип прямой вертикальной гидрогеохимической зональности, при которой минерализация воды закономерно повышается сверху вниз и соответственно изменяется ее химический состав. Этот тип зональности характерен для бассейнов, имеющих подземный сток в сторону морей и океанов, омывающих Азиатский материк.

2. Обратная вертикальная зональность менее распространена по сравнению с прямой. Она наблюдается преимущественно в бассейнах внутриматерикового стока, а также в бассейнах со стоком в сторону океанов, но располагающихся в аридных районах материка.

3. Бассейны с переменной зональностью также располагаются в основном в областях внутриматерикового стока и в бассейнах со стоком в сторону океанов, они обычно имеют в разрезе соленосные и гипсоносные отложения, или характеризуются неравномерной засоленностью пород по разрезу.

4. Классификация типов зональности и отнесение к ним конкретных бассейнов является в некоторой степени условной из-за неравномерной и недостаточной изученности многих бассейнов. При этом следует учитывать и разные сочетания пластовой зональности в различных водоносных горизонтах и комплексах одного и того же бассейна, влияющие и часто определяющие зональность напластования. Так, вторжением пресных подземных вод из внешних областей питания объясняется часто наблюдаемое явление, когда прямая вертикальная зональность преобразуется в обратную и переменную.

5. Во многих бассейнах отсутствует средняя зона сульфатных вод; не во всех бассейнах на максимально достигаемых глубинах установлены хлоридные кальциевые рассолы; минерализация воды бассейнов области внутриматерикового стока в целом более высокая, чем бассейнов других областей стока; зоны максимальной минерализации воды чаще всего совпадают с наличием в разрезах соленосных отложений; при прочих равных условиях чем древнее породы внутренних областей бассейнов, тем выше минерализация формирующихся в них вод и сложнее их гидрохимический разрез.

6. Вертикальная гидрогеохимическая зональность наблюдается в бассейнах: 1) содержащих как пресные, так и соленые воды и рассолы; 2) сложенных породами любого возраста, состава и генезиса; 3) находящихся в зоне умеренного, избыточного и недостаточного увлажнения, в области развития криолитозоны. Таким образом, зональность имеет широкое региональное распространение, в связи с чем остается справедливым определение

Н. К. Игнатовичем явления гидрогеологической зональности, как одного из основных гидрогеологических законов.

Наиболее сложным вопросом в гидрогеохимии является вопрос о причинах возникновения вертикальной гидрогеохимической зональности глубоких вод. Например, если легко объяснить приуроченность соленых вод и рассолов к породам, представленным хемогенными образованиями, то трудно ответить на вопрос, почему в большинстве случаев отсутствует связь между составом вмещающих пород и химическим составом вод. Этот вопрос возникает и требует своего объяснения потому, что высокоминерализованные хлоридные воды часто бывают приурочены к породам морского и континентального происхождения, первичные осадки которых формировались в пресноводных или в слабосоленоватых условиях. Эти воды содержатся в таких чуждых по составу породах, как граниты, кристаллические и метаморфические сланцы, песчаники, конгломераты, эффузивные породы. Имеется несколько гипотез, объясняющих с различных исходных позиций формирование гидрогеохимической зональности. Наиболее известными из них являются:

1) захоронение испарительно сконцентрированных в поверхностных условиях морских вод и их метаморфизация в результате взаимодействий с вмещающими породами; в этом случае вода является сингенетичной первичным вмещающим породам;

2) инфильтрационная гипотеза, связывающая формирование гидрогеохимической зональности с процессами взаимодействий в системе «вода—порода»;

3) подземного испарения;

4) самодиффузии или трансляционной дифференциации;

5) диффузионно-осмотические гипотезы и др.;

6) ювенильного (эндогенного) происхождения зональности вследствие удаления легколетучих компонентов (H_2O , Cl и др.) из земной коры и мантии (их дегазации).

Критический разбор этих гипотез и дискуссионное их обсуждение неоднократно проводилось на совещаниях и симпозиумах по формированию химического состава подземных вод, а также в печати [К. В. Филатов, 1956 г.; И. К. Зайцев, 1968; С. И. Смирнов, 1971; А. Е. Гуревич, Л. Н. Капченко, Н. М. Кругликов, 1972; В. С. Самарина, 1977 и др.], поэтому здесь этот вопрос не рассматривается. Отметим только, что в последнее время при решении проблемы формирования химического состава подземных вод и гидрогеохимической зональности все более используют методы точных наук — физико-химической термо- и гидродинамики. Это прогрессивная тенденция, которая в дальнейшем будет еще более усиливаться. В частности, на основе приложения таких методов к познанию формирования гидрогеохимической зональности как регионального явления показано [С. И. Смирнов, 1974], что соленость подземных вод седиментационных бассейнов, а следовательно, и гидрогеохимическая структура последних, является

следствием геологически длительных процессов массопереноса, протекающих в водной фазе бассейнов, с одной стороны, и процессов массопередачи между водной и твердой фазами горных пород — с другой. Приложение теории массопереноса к познанию формирования химического состава рассолов седиментационных бассейнов позволяет установить и подтвердить, что имеются два основных источника массы химических элементов для этих рассолов: а) седиментационные воды морских осадков или солеродных бассейнов (хлор, натрий, магний, бром и др.); б) твердая фаза, с которой взаимодействуют седиментационные и инфильтрационные воды и рассолы (кальций, натрий, стронций, бор, иод и др.). Формирование геохимического облика подземных вод седиментационных бассейнов (изменение концентраций кальция, магния и пр.) начинается уже на стадии захоронения морских вод в донных осадках. Это связано с тем, что гетерогенная система «твердая фаза — жидкая фаза осадков» является термодинамически неравновесной.

Среди множества условий и факторов, влияющих на формирование химического состава подземных вод и на распределение его по разрезу, одним из важнейших является динамика подземных вод. Это признано большинством гидрогеологов, что нашло отражение в рассмотренной выше зависимости гидрогеохимической зональности от гидрогеодинамической. М. Е. Альтовский эту зависимость выразил следующим образом: минерализация воды по вертикали обратно пропорциональна скорости движения воды в водоносных слоях. Таким образом, можно считать гидрогеодинамическую зональность первичной, а гидрогеохимическую вторичной. К сожалению, сейчас в гидрогеологии еще не разработаны региональные количественные показатели для оценки динамичности подземных вод в водоносных породах, особенно залегающих в зонах затрудненного и весьма затрудненного водообмена. Очевидно, что разработка таких показателей динамики подземных вод в гидрогеологических структурах является важнейшей и неотложной задачей, решение которой поможет объяснить и понять причины возникновения того или иного вида гидрогеохимической зональности.

В заключение следует отметить, что зональность химического состава подземных вод, включающая зоны рассолов, обнаруживается не только в структурах, сложенных осадочными породами, но и в пределах массивов кристаллических пород. В этих породах (Украинский, Балтийский, Памирский и др. массивы) на различных глубинах обнаружены соленые воды и рассолы с минерализацией более 100 г/л. Например, в Мончегорском районе Кольского полуострова в ультраосновных породах до глубины 500 м наблюдается постепенное увеличение минерализации подземных вод от 2 до 56,8 г/л. Рассолы характеризуются хлоридным натриевым составом с повышенным содержанием иода до 33 мг/л [Подземные рассолы ..., 1976]. В пределах отдельных участков Балтийского

массива в Карелии в породах архея и протерозоя (гнейсы, граниты и др.) наблюдается возрастание минерализации подземных вод от 1,4 (на глубине 120 м) до 137,7 г/л (на глубине 785 м). При этом геохимический тип вод изменяется от $\text{Cl—SO}_4\text{—Na}$ до Cl—Na и Cl—Ca—Na [Е. Л. Грейсер, В. Б. Козлов, А. Н. Павлов, 1970]. Хлоридные рассолы обнаружены также в пределах Украинского кристаллического массива (Кривой Рог, минерализация до 150 г/л, геохимический тип Cl—Na—Mg), массива Юго-Западного Памира (минерализация до 60 г/л, геохимический тип Cl—Na—Mg), в Скандинавии и на других щитах.

VIII.3. Зональность газового состава подземных вод

В. И. Вернадский писал, что газы и воды находятся в постоянном обмене: «природная вода—природные газы». Для газов, как и для макрокомпонентов химического состава подземных вод характерна вертикальная зональность, связанная в основном с их генезисом в различных геолого-геохимических условиях. В связи с этим зональность газового состава подземных вод различна в геосинклинальных и платформенных областях. Если в первых областях наибольшее развитие имеют воды, обогащенные углекислотой и азотом, то на платформах наряду с этими газами важное место занимает сероводород и метан. Это наглядно показано А. М. Овчинниковым на примере горизонтальной газовой зональности подземных вод Северного Кавказа, где от центральной части Кавказа к периферии углекислые воды сменяются азотными и далее сероводородными и метановыми водами.

Детальное рассмотрение газовой зональности в подземных водах содержится в работах [А. В. Щербаков, 1968; А. В. Щербаков, Н. Д. Козлова, Г. Н. Смирнова, 1974]. Характеристика газовых зон платформ в обобщенном виде приведена в табл. 15.

Большой теоретический и практический интерес представляет зональное распределение растворенных газов в нефтегазоносных бассейнах [Л. М. Зорькин, 1973; А. А. Карцев, 1972; Гидрогеология газонасыщенных..., 1970]. Рассмотрим его на примере нескольких конкретных районов.

В Волго-Уральской нефтегазоносной провинции для всех гидрогеологических комплексов палеозоя зональный характер газонасыщения выражается в изменении состава растворенных газов и их объемов в направлении от окраин бассейна к внутренним частям. Состав растворенных газов при этом изменяется от азотного до метанового через зоны метаново-азотных и азотно-метановых газов. От западных окраин провинции (восточный склон Воронежской антеклизы) на восток к Предуральскому прогибу и Прикаспийской впадине с увеличением содержания метана появляются тяжелые углеводороды — вначале этан, затем пропан, бутан и более высокие гомологи метана. Коли-

Таблица 15

Вертикальная зональность растворенных газов подземных вод платформенных областей [А. В. Щербаков, 1958]

Газовые зоны	Газонасыщенность, мл/л	Состав газов (их содержание)	Eh, мВ	pH	T, °C	M, г/л
Кислородно-азотная *	15—100	O ₂ (до 14 мг/л) N ₂ (до 30 мг/л)	+110 ÷ ÷ +650	2,6—8,5	До 20	До 3
Азотная	17—180	N ₂ (95—99%) He и Ar (доли процента)	+33 ÷ ÷ +100	5,6—7,7	25—100	1—35 (Туранская, Западно-Сибирская плиты) 55—300 (Русская платформа)
Сульфидно-углекисло-метаново-азотная	1 300— 2 200	N ₂ (до 80%) CO ₂ (до 10—20%) CH ₄ (до 15—25%) H ₂ S (2—5%)	-10 ÷ ÷ -320	6,5—8,2	10—75	2—250
Метаново-азотная (азотно-метановая)	>2 000	CH ₄ ≈ N ₂ H ₂ (до 25—30%) Имеются ТУ	-80 ÷ ÷ -180	5,4—7,8	34—85	20—260
Метановая	До 10 000	CH ₄ (85—95%) ТУ (3—10%)	-100 ÷ ÷ -180	6,7—8,5	30—100	20—90 (Скифская и Западно-Сибирская плиты) 200—300 (Русская платформа)
Углекисло-метановая	600— 5 000	CH ₄ и ТУ (до 95%) CO ₂ (до 65%)	-30 ÷ ÷ -150	6,3—6,8	100—1500	3—120
Сульфидно-углекисло-метановая	До 5 000	CH ₄ (до 90%) CO ₂ (50— 700 мг/л) H ₂ S + HS ⁻ (до 300 мг/л)	-300 ÷ ÷ -370	5,3—5,6	100—180	80—160

* Преобладающий газ ставится на последнем месте.

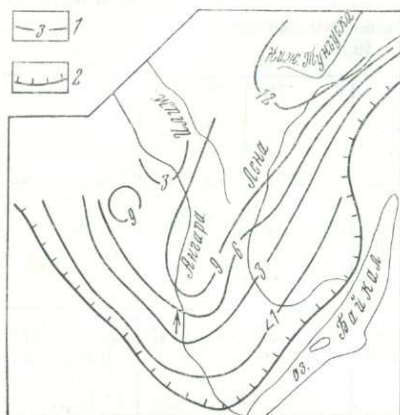


Рис. 21. Схема распределения тяжелых углеводородов в растворенных газах терригенных отложений ушаковской свиты и нижнемогской подсвиты Иркутского амфитеатра [Рекомендации..., 1977]

1 — изогипсы распространения ТУ в растворенных газах, об.%; 2 — современные границы платформы

палеозойских отложениях встречаются преимущественно нефтяные залежи. Состав попутных газов и газовых залежей более азотный в северных районах провинции и более метановый — в южных.

В Западно-Сибирской нефтегазосной провинции в направлении от обрамления к центральным районам впадины и далее на север состав газов изменяется от чисто азотного до метанового. Зона азотных газов широко распространена по южной и юго-восточной окраинам бассейна, а зона метановых газов занимает большую его часть. Со стратиграфической глубиной площадь зоны метановых газов расширяется, а азотных сужается. Газонасыщенность вод также изменяется от окраин бассейна к центру от десятков кубических сантиметров на литр до 1000—3000 см³/л. Особо высокой газонасыщенностью отличаются воды юрских отложений, местами насыщенные преимущественно углекислым газом (до 20000 см³/л).

В Ангаро-Ленском бассейне в отложениях терригенного комплекса венда — нижнего кембрия состав растворенных газов закономерно изменяется от метаново-азотного в окраинных частях бассейна до азотно-метанового с обогащением тяжелыми углеводородами (ТУ) во внутренних частях бассейна и в Приленском районе. По мере удаления от окраинных зон в составе растворенных газов постепенно возрастает роль высокомолекулярных гомологов метана (ТУ), что отражено на рис. 21. Изме-

чество растворенных газов (газонасыщенность) в этом же направлении увеличивается от десятков кубических сантиметров на литр до 500—600 (Предуральский прогиб) и 1200—1300 см³/л (прибортовая зона Прикаспийской впадины).

Указанная зональность растворенных газов связана с различными типами углеводородных залежей территории. В Нижнем Поволжье с преимущественно метановым составом газов по всему разрезу подсолевых отложений палеозоя содержатся в основном газовые залежи, реже встречаются газонефтяные и нефтяные залежи с высоким газовым фактором. В среднем Поволжье, Татарии и Башкирии, где в составе растворенных газов значительную роль играет азот, в подсолевых

Состав растворенных газов в рассолах ушаковской свиты
Иркутского нефтегазоносного бассейна
[Рекомендации по исследованию..., 1977]

Компоненты	Содержание, %		Компоненты	Содержание, %	
	Присяные *	Прибай- калье **		Присяные *	Прибай- калье**
CH ₄	23	92	Ar	0,37	0,38
TU	0,7	4,4	H ₂	—	0,9
N ₂	65,2	2,1	Газонасы- щенность, см ³ /л	480	809
CO ₂ + H ₂ S	10,2	0,2			
He	0,52	0,43			

* Глубина 2349—2368 м; M = 381 г/л.

** Глубина 2775—2810 м; M = 308 г/л.

ние состава растворенных газов по пласту (в разных частях бассейна) показано в табл. 16.

Помимо изменения состава газов по площади (пластовая зональность), наблюдается их изменение и по глубине стратиграфического разреза. Здесь с ростом минерализации и изменением солевого состава вод от Cl—Na к Cl—Na—Ca увеличиваются общая газонасыщенность вод (до 2191 см³/л), упругость газа (до 20,2 МПа), содержание метана (до 94%) и гелия (до 2,64%). При этом уменьшается содержание азота, углекислоты и аргона. Исключение составляет сероводород, максимальное содержание которого (до 37 об. % или 2 г/л) найдено в усольской соленосной свите.

Зональность газового состава подземных вод отражает как зональность процессов нефтегазообразования, так и особенности термодинамических условий, геологического и гидрогеологического развития бассейнов. Например, отсутствие метана в водах окраинных частей Западно-Сибирского бассейна обусловлено тем, что здесь находятся внешние области питания и инфильтрации атмосферных осадков, что приводило и приводит в настоящее время к биохимическим процессам окисления углеводородов и к вытеснению углеводородсодержащих седиментационных вод к центру и на север бассейна. Закрытость недр возрастает и с увеличением стратиграфической глубины, в результате чего от верхних гидрогеологических комплексов к нижним происходит сужение зоны азотных газов и расширение зоны метановых газов.

Зональность газового состава в зависимости от условий геологического развития нефтегазоносного бассейна может быть нарушена или усложнена (образование зоны азотных вод с азотом биогенного происхождения или зоны углекислых вод с углекислотой метаморфического происхождения и др.).

Газовая зональность угольных месторождений
[А. И. Кравцов, 1977]

Газовые зоны (сверху вниз)	Содержание, отн. %			Химический состав вод
	азот	ме- тан + ТУ	CO ₂	
Азотно-углекислая	0—50	0	50—100	HCO ₃ —Ca—Mg
Углекисло-азотная	50—100	1	0—50	HCO ₃ —Ca и HCO ₃ —SO ₄ — —Ca—Na
Метаново-азотная	50—90	1—50	0—20	SO ₄ —HCO ₃ —Na и HCO ₃ — —Ca—Na
Азотно-метановая	0—50	50—70	0—20	HCO ₃ —Na—Ca, HCO ₃ —Na
Метановая	0—20	70—80	0—5	HCO ₃ —Na, Cl—HCO ₃ — —Na, Cl—Na

Газовая зональность наблюдается и в районах распространения залежей угля (на угольных месторождениях). Она подробно описана в работах А. И. Кравцова и заключается в закономерной смене (сверху вниз) зон азотно-углекислых и углекисло-азотных вод на метановую. При этом наблюдается и изменение общего химического состава подземных вод угольных месторождений от HCO₃—Ca—Mg до HCO₃—Na, Cl—HCO₃—Na и Cl—Na (табл. 17).

Причины и процессы формирования газового состава подземных вод и их газовой зональности разнообразны. Это различные химические реакции (особенно с участием органических веществ), биохимические процессы, радиоактивный распад, поступление газов из воздуха, земной коры и мантии. В связи со значительной подвижностью газов (коэффициенты диффузии в газовых смесях имеют порядок 10^{-1} — 10^{-2} см²/с) и их способность образовывать смеси любого состава, генетически чистые скопления газов в природе практически не встречаются. Основные газы осадочных пород платформ, краевых прогибов и межгорных впадин (CH₄ и ТУ, H₂S, N₂) имеют преимущественно химическое и биохимическое (в пределах глубин развития микрофлоры) происхождение [В. А. Соколов, 1971]. Метан и другие углеводородные газы образуются в основном в результате биохимических и химических термокаталитических процессов преобразований органических веществ на различных стадиях их превращений, начиная с диagenетической. При этом мощным источником органических веществ являются осадочные породы, количество рассеянных углеводородов в которых весьма велико [В. А. Соколов, 1971]. Сероводород имеет обычно биохимическое происхождение, но при высоких температурах среды (>100°С) он может поступать в подземные воды в результате термокаталитических преобразований серосодержащих органических и неорганических веществ. Азот имеет преимущественно биохимическое происхождение.

Коэффициент растворимости газов α
в дистиллированной воде [В. П. Савченко, 1977]

Газ	Температура, °C				
	0	10	20	50	100
O ₂	0,0489	0,0380	0,0310	0,0209	0,0177
N ₂	0,0235	0,0186	0,0155	0,0109	0,0098
H ₂	0,0215	0,0196	0,0182	0,0161	—
He	0,0094	0,0091	0,0088	0,0080	—
Ne	0,0127	0,0113	0,0104	0,0091	—
Ar	0,0524	0,0418	0,0336	0,0225	—
Kr	0,1105	0,0810	0,0627	0,0394	—
Xe	0,242	0,147	0,123	0,075	—
Rn	0,510	0,350	0,255	0,140	0,107
CH ₄	0,0556	0,0418	0,0331	0,0213	0,0177
C ₂ H ₆	0,0987	0,0650	0,0472	0,0246	0,0180
CO ₂	1,713	1,194	0,878	0,423	—
H ₂ S	4,650	3,399	2,582	1,41	0,844

Примечание. α — это объем газа, растворившийся в таком же объеме жидкости при нормальном его давлении над жидкостью; газ приведен к 0° C и нормальному давлению.

Растворимость газов в воде зависит от температуры, давления, минерализации и химического состава воды. Растворимость различных газов в дистиллированной воде при различных температурах приведена в табл. 18.

Как видно из табл. 18, наибольшей растворимостью в воде обладают H₂S и CO₂. Растворимость углеводородных газов в несколько десятков раз меньше растворимости H₂S. Высокая химическая активность H₂S и CO₂ значительно снижает их распространение и содержание в глубоких водах по сравнению с углеводородными газами. С увеличением температуры до 100° C растворимость газов уменьшается, но в дальнейшем вновь повышается. С увеличением газонасыщенности вод роль высоких температур в повышении растворимости газов снижается. Давление является важнейшим фактором увеличения содержания газов в глубоких подземных водах, так как с увеличением пластового давления газонасыщенность вод растет. Это видно на примере растворимости метана в дистиллированной воде [Бека, Высоцкий, 1976].

T °C	P, МПа	Растворимость CH ₄ , см ³ /л
71	7	1175,5
71	14	2000,3
71	28	3129,9
171	28	5160,1

С увеличением степени минерализации воды растворимость метана уменьшается:

NaCl, г/л	Растворимость CH ₄ , см ³ /л
20	1,23
100	0,75
200	0,43

при T = 20° C, P = 5 МПа.

VIII.4. Зональность органических веществ подземных вод

Об изменениях содержания и состава органических веществ подземных вод важные теоретические положения были высказаны В. И. Вернадским. Во-первых, по мере движения подземных вод в глубокие водоносные горизонты содержание растворенного в них органического вещества увеличивается, а качественный состав его изменяется. Так, если в грунтовых водах общее количество $C_{орг}$ в среднем равно 30 мг/л, то в глубоких напорных водах оно увеличивается до 50 мг/л. При этом следует подчеркнуть, что рост содержания $C_{орг}$ в водах нефтегазоносных районов более существенный, чем в водах нефтегазоносных районов рассеянным органическим веществом [В. М. Швец, 1973]. Наряду с увеличением $C_{орг}$ по мере движения подземных вод на глубину растет и содержание $N_{орг}$ от 0,1—0,3 (в водах областей питания) до 0,6—0,7 мг/л (в глубоких напорных водах).

В процессе движения подземных вод, при их взаимодействии с водовмещающими породами, нефтегазовыми залежами происходят качественные изменения растворенного органического вещества (табл. 19). Как считал М. Е. Альтовский, главными процессами превращений органических веществ в биосфере являются биохимическое разложение остатков наземной растительности; гидролиз клетчатки, гумуса и других исходных и промежуточных растительно-животных продуктов; поликонденсация гуминовых и других органических кислот; каталитическая гидрогенизация различных органических соединений; декарбоксилирование карбоновых кислот; гидрогенизация аминокислот; низкотемпературные каталитические реакции с участием органических кислот и др.

Изменение содержания органического вещества в подземных водах различных областей их формирования показано на рис. 22. Из рисунка видно, что среднее содержание $C_{орг}$ (общее) в водах областей питания, транзита и разгрузки соответственно увеличивается. Причем этот рост идет равномерно в результате увеличения содержания различных групп органических веществ, выраженных через $C_{орг}$ нелетучих веществ, $C_{орг}$ летучих веществ и $C_{орг}$ жирных кислот:

Содержание, мг/л	Область питания	Область транзита	Область разгрузки
$C_{орг}$ (нелет.)	3,6	4,1	2,7
$C_{орг}$ (лет.)	21,1	34,0	10,4
$C_{орг}$ (кисл.)	2,7	10,7	8,0
$C_{орг}$ (общее)	27,7	48,5	52,5

В связи с равномерным ростом $C_{орг}$ разных групп соотношение между ними во всех водах вне нефтегазовых месторождений остается почти одинаковым (в %): $C_{орг}$ (нелет.) 9—16, $C_{орг}$ (лет.)

Изменение состава органических веществ в процессе движения подземных вод от внешних областей питания в глубокие водоносные горизонты (по М. Е. Альтовскому)

Исходное органическое вещество	Процесс преобразования органических веществ	Продукт преобразования органических веществ	Тип образующихся углеводов
Целлюлоза	Биохимическое разложение	CO_2 , CH_4	Углеводородные газы
Жирные кислоты	То же	C_3H_8 , C_4H_{10}	
Гумусовые кислоты	Распад молекул, поликонденсация	Ароматические углеводороды, смолы	Тяжелые и ароматические нефти
Жирные кислоты	Низкотемпературный катализ	Ароматические и нафтеново-ароматические углеводороды	
Целлюлоза	Гидролиз	Полисахариды, органические кислоты	Легкие парафинистые нефти
Органические кислоты	Альдольное уплотнение	Парафиновые углеводороды, альгариты	
Жирные кислоты	Декарбоксилирование	Парафиновые углеводороды	
Разнообразные органические вещества	Каталитическая гидрогенизация	Разнообразные углеводороды	Сернистые нефти
То же	Биохимическое разложение в присутствии SO_4^{2-}	H_2S , S	
Аминокислоты с атомом серы	Восстановление	Метилмеркаптаны, меркаптаны	

69—77 и $\text{C}_{\text{орг}}$ (кисл.) 10—21. Следовательно, основную долю органического вещества во всех видах вне нефтегазовых месторождений составляют летучие нейтральные и основные соединения, к которым относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты (этиловый, метиловый, пропиловый), углеводороды (терпены, бензол и другие ароматические углеводороды), летучие амины и др.

Максимальное обогащение органическим веществом (см. рис. 22) происходит в приконтурных водах нефтяных и газоконденсатных месторождений, где среднее $\text{C}_{\text{орг}}$ (общее) равно соответственно 370 и 826 мг/л. Важно отметить, что во всех водах нефте-

газовых месторождений (законтурных и приконтурных водах газовых, нефтяных и газоконденсатных месторождений) природа органического вещества одинакова. Об этом свидетельствуют близкие соотношения указанных выше трех основных групп органического вещества (в %): $C_{орг}$ (нелет.) 7—22, $C_{орг}$ (лет.) 20—32 и $C_{орг}$ (кисл.) 58—67. Таким образом, воды нефтегазовых месторождений существенно отличаются от других вод преобладанием в их составе органических кислот жирного ряда (уксусной, муравьиной, масляной, пропионовой и др.). В этой связи еще раз уместно вспомнить высказывание В. И. Вернадского, который писал, что специфический химический состав подземных вод нефтяных место-

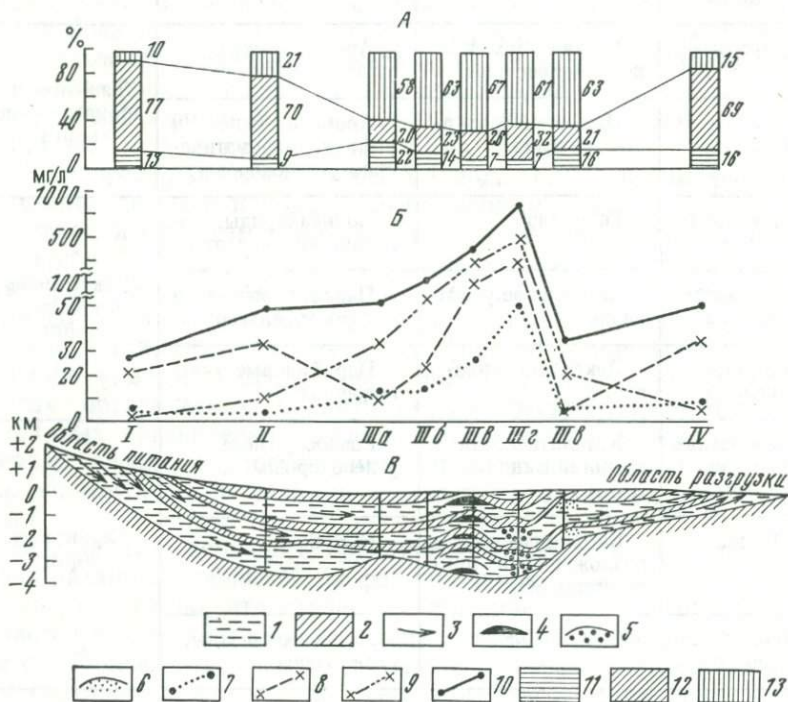


Рис. 22. Изменение содержания $C_{орг}$, разных групп органических веществ в подземных водах различных областей их формирования (А — процентные соотношения органического углерода разных групп органических веществ; Б — количественные изменения содержания органического углерода; В — схема гидрогеологических областей формирования подземных вод)

1 — водоносные области; 2 — водоупорные пласты; 3 — направление движения воды; 4 — нефтяные залежи; 5 — газоконденсатные залежи; 6 — газовые залежи; 7 — $C_{орг}$ нелет.; 8 — $C_{орг}$ лет.; 9 — $C_{орг}$ кислот; 10 — $C_{орг}$; 11 — нелетучие органические вещества; 12 — летучие нейтральные и основные вещества; 13 — летучие органические кислоты.

I — грунтовые воды областей питания; II — межпластовые артезианские воды вне нефтегазовых месторождений; IIIа — воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений; IIIб — законтурные воды нефтяных месторождений; IIIв — приконтурные воды нефтяных месторождений; IIIг — воды газоконденсатных месторождений; IIIд — воды газовых месторождений; IV — воды областей разгрузки

рождений связан с наличием в них растворенных органических кислот и в частности жирных кислот [В. И. Вернадский, 1960].

Органические кислоты широко распространены во всех подземных водах, причем максимальной распространенностью и высоким содержанием отличаются именно жирные кислоты. Высокомолекулярные, в том числе нафтенные кислоты содержатся в значительно меньших количествах, особенно в водах вне нефтегазовых месторождений. Так, если в приконтурных водах нефтяных месторождений содержится в среднем около 500 мг/л жирных кислот, то нафтенных — всего 4 мг/л, а высокомолекулярных — 0,2 мг/л.

Во всех группах вод, за исключением приконтурных вод нефтегазовых месторождений, сохраняется более или менее одинаковое соотношение различных люминесцирующих веществ (в %): гумуса 50—57, кислых смол 19—22, нейтральных смол 13—17, масел 4—7, углеводов 4—9 и кислот 1—4. Вероятно, это постоянство соотношений может свидетельствовать об устойчивости указанных групп органических веществ в водах различных гидрогеологических обстановок. Лишь нефтегазовые залежи влияют на изменение этого соотношения в сторону увеличения углеводов в водах и на уменьшение гумусовых веществ.

Таким образом, с углублением в стратиферу подземные воды обогащаются органическим веществом, которое становится все более метаморфизованным и устойчивым к воздействию различных природных факторов.

VIII.5. Зональность микрофлоры подземных вод

Основными факторами, влияющими на развитие микрофлоры в подземных водах, являются температура и минерализация воды, геохимическая обстановка, наличие органического вещества (рассеянного в породах, растворенного в водах, нефти, газа, битума).

В общем случае число бактерий в водах с ростом их минерализации и температуры уменьшается. Геохимическая обстановка (Еh, рН) влияет на развитие той или иной микрофлоры (аэробные, факультативные, анаэробные группы). Органическое вещество является питательной средой для большинства видов микроорганизмов (гетеротрофы); от его количества и вида зависит интенсивность развития бактерий.

В пресных подземных водах (грунтовые воды, напорные воды зоны активного водообмена) общее число бактерий колеблется в пределах десятков (реже сотен) тысяч на 1 мл. воды, причем число жизнеспособных (живых) клеток достигает 100%. Наиболее интенсивно в этих водах развиваются гнилостные бактерии и сапрофиты. Первые разлагают белковые вещества с образованием сероводорода и водорода. Вторые развиваются на глюкозо-пептонной среде с образованием углекислоты. Помимо указанных бактерий, в пресных подземных водах обнаружены водородоокисляю-

щие, денитрифицирующие, разлагающие клетчатку, метанообразующие и другие бактерии.

В глубоких подземных водах развиваются такие физиологические группы бактерий, как тионовокислые, десульфурierende, углеводородокисляющие, денитрифицирующие, водородообразующие и другие. Число их может достигать сотен тысяч и даже миллионов клеток в 1 мл воды.

Рассмотрим зональное развитие микроорганизмов на примере некоторых артезианских бассейнов с различным типом вертикальной гидрогеохимической зональности [Л. Е. Крамаренко, 1976].

Западно-Сибирский бассейн. Здесь имеет место прямая зональность. Содержание и активность микроорганизмов приведены в табл. 20, из которой видно, что с глубиной и соответственно с увеличением минерализации воды существенно уменьшается развитие денитрифицирующих бактерий и бактерий, растущих на белковых средах. Растет число водородообразующих анаэробов и увеличивается активность метаноокисляющих аэробов. Сульфатвосстанавливающие и парафиноокисляющие бактерии широко распространены и активны по всему разрезу.

Бухаро-Каршинский бассейн. В этом бассейне наибольшая активность микрофлоры наблюдается в водах с минерализацией не более 25 г/л до глубины 1150 м, хотя сульфатвосстанавливающие бактерии весьма активны по всему разрезу (табл. 21).

Восточно-Сибирский бассейн характеризуется наличием в кембрийских породах рассолов с минерализацией до 600 г/л. Рассолы находятся на глубинах от 100 до 2200 м. Температура воды в верхних частях разреза составляет 2—8°С, а в нижних 50—60°С. Наиболее разнообразная микрофлора содержится в водах на глубинах 100—300 м с минерализацией 35—70 г/л. В них обнаружены аэробные (тионовые), факультативные (денитрифицирующие гетеротрофы) и анаэробные (сульфатредуцирующие и водородообразующие) бактерии. В рассолах с минерализацией 100—140 г/л развиваются водородообразующие бактерии и бактерии, растущие на белковых средах (500 клеток в 1 мл). В рассолах с минерализацией более 300 г/л бактерии не развиваются, однако имеются случаи обнаружения сульфатвосстанавливающих бактерий и в сверхкрепких рассолах (451 г/л).

Западно-Туркменский артезианский бассейн является типичным примером района с инверсионным типом гидрогеохимического разреза. Здесь с глубиной минерализация воды понижается и в соответствии с этим увеличивается число и активность развития почти всех видов бактерий. Как можно видеть из табл. 22, на развитие микрофлоры основное влияние оказывает минерализация воды, а не глубина ее залегания.

Влияние роста температуры с глубиной залегания подземных вод на жизнедеятельность микроорганизмов можно проследить на примере Западно-Сибирского бассейна (табл. 23).

Число и активность развития бактерий в подземных водах мезозойских отложений Западно-Сибирского артезианского бассейна [Л. Е. Крамаренко, 1976]

Глубина залегания подземных вод, м	Минерализация, г/л	Аэробные		Факультативные *	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах *
		Углекислородокисляющие			Сульфатовосстанавливающие	Водород-продуцирующие *	
		парафин	метан	Денитрифицирующие (гетеротрофы)			
620—622	10—15	Весьма активны	Отсутствуют	>1 000 000	Отсутствуют	Отсутствуют	>1 000 000
710—1256	15—20	То же	То же	1 000 000	Весьма активны	100	Сотни тысяч
1319—1827	20—25	»	»	1 000 000	Активны	Не определялись	» »
2102—2225	25—30	»	Весьма активны	100 000	»	100	» »
2724—3001	>30	»	То же	10 000	Весьма активны	>1000	Десятки тысяч

* В этой и следующих таблицах число бактерий выражается числом бактериальных клеток в 1 мл воды; приведены максимальные числа.

Число и активность развития бактерий в подземных водах кайнозой-мезозойских отложений Бухаро-Каршинского артезианского бассейна [Л. Е. Крамаренко, 1976]

Глубина залегания подземных вод, м	Минерализация, г/л	Аэробные		Факультативные	Анаэробные	Бактерии, растущие на белковых средах
		аммонифицирующие	тионовые	денитрифицирующие (гетеротрофы)	сульфатовосстанавливающие	
355—533	10—15	10 000	Активны	100	Активны	Сотни тысяч
874—1030	15—20	1 000	Весьма активны	>10 000	Весьма активны	Десятки тысяч
1132—1153	20—25	100	Активны	>1 000	» »	» »
1302—1334	70	0	»	0	Активны	Десятки
1312—1329	95—100	100	Отсутствуют	0	Весьма активны	»

Т а б л и ц а 22

Число и активность развития бактерий в подземных водах четвертичных и плиоценовых отложений Небит-Дага в Западно-Туркменском артезианском бассейне [Л. Е. Крамаренко, 1976]

Глубина залегания подземных вод, м	Минерализация, г/л	Аэробные		Факультативные	Анаэробные		Бактерии, растущие на белковых средах
		аммонифицирующие	тионовые	денитрифицирующие (гетеротрофы)	сульфатовосстанавливающие	водород-продуцирующие	
672—674	168,1	10	0	0	Мало активны	0	Тысячи единицы
479—1465	105—120	0	0	0	Отсутствуют	0	То же
	85—90	10	0	10	Мало активны	0	»
	50—55	0	0	0	Весьма активны	Не определялись	»
1103—2130	45—50	1 000	67	0	Отсутствуют	» »	Тысячи
	35—40	100	11	0	Мало активны	» »	»
1610—2000	25—30	10 000	100	10	Весьма активны	0	»
	20—25	10 000	100	1000		0	»

Встречаемость микроорганизмов в подземных водах Западно-Сибирского бассейна в зависимости от температуры и глубины залегания вод, %

Глубина, м	T, °C	Аэробные	Факультативные	Анаэробные
До 1000	43—50	50	75	25
До 2000	50—60	44	55	22
Более 3000	74—83	37	75	75

Высокие температуры наиболее угнетающе действуют на развитие аэробной микрофлоры. Анаэробы в связи с их термофильностью и анаэробностью более приспособлены к существованию в глубоких водоносных горизонтах в условиях восстановительной среды. Так, первым условием для развития сульфатовосстанавливающих бактерий является низкий Eh в пределах от -50 до -150 мВ при рН 6,2—7,9. Для тионовокислых бактерий, наоборот, нужна окислительная среда.

Таким образом, высокая минерализация воды и увеличение ее температуры ограничивают развитие аэробных микроорганизмов, но полностью не угнетают жизнедеятельности факультативных и анаэробных бактерий. Поэтому в артезианских бассейнах с прямым типом вертикальной гидрогеохимической зональности число и активность развития микроорганизмов в целом уменьшается с глубиной залегания вод, а в бассейнах с обратной гидрогеохимической зональностью — увеличивается (до определенных пределов).

Глава IX. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЗОНАЛЬНОСТЬ НАПОРНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

Структуры горно-складчатых областей имеют четко выраженную зональность газового состава пластовых, пластово-трещинных и трещинно-жильных подземных вод. В этих структурах формируются углекислые, азотные, сероводородные, сероводородно-метановые и метановые воды, имеющие различные минерализацию и температуру. Распространение этих вод является строго закономерным, соответствующим структурно-тектонической зональности горно-складчатых областей. В общей схеме такой зональности углекислые подземные воды закономерно сменяются азотными термальными водами, которые последовательно переходят в сероводородные и метановые. Последние типы вод пространственно смыкаются с аналогичными типами, распространенными в отрицательных структурах земной коры (в краевых прогибах и межгорных впадинах) и несут все типичные черты подземных вод указанных структур.

IX.1. Углекислые воды

В соответствии с современными воззрениями и нормами к углекислым относят подземные воды, содержащие более 500 мг/л растворенной CO_2 . Такие воды широко распространены в структурах альпийской системы, а также в прилегающих к этим структурам зонах эпиплатформенного орогенеза. В пределах СССР выделяют следующие главные области распространения углекислых вод: Карпатская, Кавказская, Памирская, Тянь-Шаньская, Саянская, Забайкальская, Приморская, Сахалинская, Камчатская, Чукотская. Эти области составляют так называемую провинцию углекислых вод СССР (рис. 23). Вне этой провинции в более древних структурах проявления углекислых вод редки, но они все же существуют. Так, в Красноярском крае известны Кожановские углекислые воды, в Кемеровской области — Терсинки, в Якутии — Менкеченские, в центральной части Украины — Хмельникские. В последнее время углекислые воды найдены в пределах Восточного склона Урала. Существенный вклад в изучение углекислых вод СССР внесли А. М. Овчинников, В. В. Иванов, М. И. Врублевский, И. Я. Пантелеев, Н. И. Толстихин, Г. С. Вартамян и др.

Содержание растворенного CO_2 в углекислых водах изменяется в широких пределах, оно обычно составляет 1—3 г/л, но в глубоких горизонтах крупных месторождений углекислых вод оно может достигать 20—40 г/л. Соотношение между растворенной и свободной CO_2 , выделяющейся при выходе углекислых вод на поверхность, колеблется в пределах 1—4. Газовый фактор (соотношение между объемами газа и воды в 1 л) в углекислых водах обычно составляет 4—5, но может достигать 15—20.

Подземные воды могут содержать значительное количество углекислоты, ибо ее растворимость в водах возрастает с ростом давления. Так, если в обычных условиях поверхности при 20° С растворимость $\text{CO}_2 \sim 1,7$ г/л, то при давлении 5 МПа оно возрастает до 60 г/л. Эта цифра принципиально соответствует тем максимальным содержаниям CO_2 , которые известны в настоящее время в подземных водах. Растворимость углекислоты в подземных водах уменьшается с ростом их температуры (при 50° С она составляет всего 0,7 г/л) и минерализации. При этом воды разного химического состава способны растворять различные количества углекислоты. В этом отношении существует следующий ряд растворов: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$.

Ниже приводится отношение растворимости газов в 1 М растворе NaCl к растворимости в воде при 70° С [А. Эллис, 1970]:

CH_4	H_2	N_2	CO_2
0,79	0,86	0,78	0,82

Состав спонтанных газов типичных проявлений углекислых вод приведен в табл. 24. Кроме углекислого газа эти воды обычно

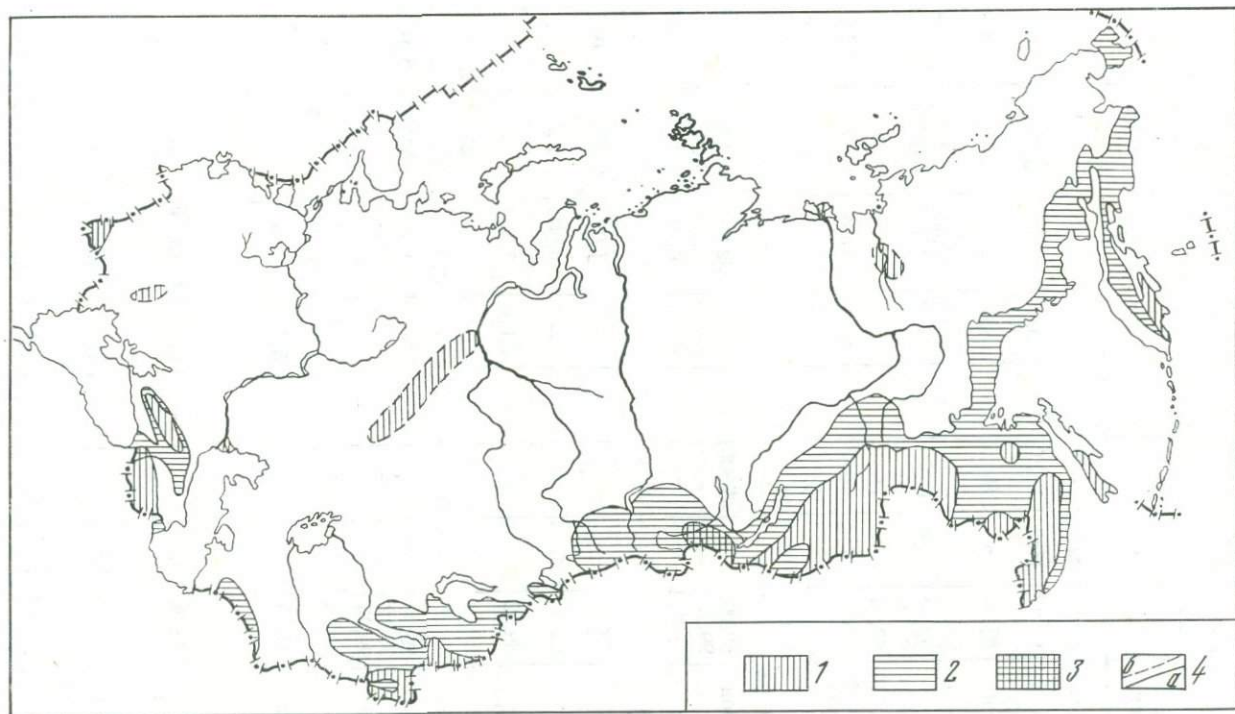


Рис. 23. Схема распространения углекислых вод и азотных термальных вод СССР (по Г. С. Вартаняну с изменениями)

1 — провинция углекислых вод; 2 — провинция азотных термальных вод; 3 — территория с развитием азотных терм и углекислых вод; 4 — границы между провинциями (а — установленные, б — предполагаемые)

Состав спонтанных газов углекислых вод различных регионов, об. %
 [Г. В. Бунакова, В. П. Щербак, М. С. Каган и др., 1972;
 А. Эллис, 1970; В. В. Аверьев, 1961 г.; А. П. Карасева, 1961 г.;
 М. И. Врублевский, 1962]

Источник (скважина)	CO ₂	H ₂ S	O ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + + р. г.	Ne, He	Ar, Kr, Xe
<i>Район Кавказских минеральных вод</i>								
Кисловодск (скв. 5/0)	98,22	Нет	0,02	Нет	0,03	1,73	0,1950	0,0277
Ессентуки (ист. 4)	87,53	»	Нет	»	8,86	3,61	0,0440	0,0320
То же, (скв. 2)	66,53	0,34	0,05	»	17,00	16,08	0,3477	0,2387
Пятигорск (скв. 33)	98,50	0,25	0,07	»	0,08	1,10	0,0055	0,0112
То же, (скв. 19)	99,46	Нет	Нет	»	0,04	0,50	0,0086	0,0170
Железноводск (ист. Славя- новский)	95,80	»	0,12	»	Нет	4,08	0,0040	0,0390
<i>Большой Кавказ</i>								
В. Кармадон	62,00	—	5,80	—	—	32,20	0,0010	0,4000
Шови	99,10	—	—	—	—	0,90	0,0010	—
Зармаг	87,9	—	—	—	3,80	8,30	0,0010	0,1090
<i>Малый Кавказ</i>								
Джультфа (скв. 13)	98,8	—	—	—	0,187	1,013	0,003	0,005
Джермук (скв. 4)	99,8	—	—	—	—	0,200	—	—
Боржоми (скв. 30)	89,32	—	—	—	7,110	3,570	—	—
<i>Забайкалье</i>								
Дарасун	99,38	—	—	—	—	0,61	0,00287	0,0140
Шиванда	98,12	—	—	—	—	1,98	—	—
Ямаровка	99,05	—	—	—	—	0,95	—	—
<i>Сахалин</i>								
Синегорск (скв. 8)	94,45	—	—	—	5,40	0,15	—	—
<i>США *</i>								
Солтон-Си	[80—90]	0,3	—	—	0,5	Остаток	—	—
<i>Италия *</i>								
Лардерелло	92,8	2,5	—	—	2,0	0,55	—	—
<i>Новая Зеландия *</i>								
Вайракей	92,2	4,2	—	1,8	0,9	—	—	—

* Состав газов приведен в мол. %.

содержат комплекс других газов, который зависит от геолого-исторических особенностей структур, и литолого-геохимических особенностей слагающих их пород. Так, для структур, сложенных осадочными породами, характерно сонахождение CO_2 с H_2S , CH_4 , а также с более сложными углеводородами C_2H_6 , C_3H_8 ; для структур, входящих в зоны современного рифтогенеза, особенно мантийного типа, сопровождающегося явлениями современного и позднечетвертичного магматизма, характерен парагенезис CO_2 , H_2S , He , H_2 , при этом содержание H_2 может достигать десятков объемных процентов [В. И. Кононов, Б. Г. Поляк, 1977], для районов современного магматизма корового типа — CO_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , N_2 , He , NH_3 , HCl , HF , CH_4 (и более сложные углеводороды). В зависимости от парагенетических ассоциаций газов среди углекислых вод выделяют собственно углекислые, азотно-углекислые, сероводородно-углекислые, водородно-углекислые, метано-углекислые и т. д.

Углекислые воды содержат также комплекс растворенных газов. Последний определяется растворимостью газов при данной температуре и обычно является менее разнообразным, в то время как общее газосодержание и количество растворенной CO_2 снижаются с ростом температуры (табл. 25).

Углекислота подземных вод полигенетична. Ее происхождение и накопление в этих водах может быть связано с различными процессами. К их числу относятся метаморфическое разложение карбонатсодержащих пород, разложение этих пород кислыми водами, дегазация глубинных зон земной коры, поступление углекислоты из очагов магматизма, бактериальное разложение органических веществ, окисление и метаморфизация этих веществ, декарбоксилизация липидов. В настоящее время общепризнано, что основными процессами, приводящими к накоплению углекислоты в подземных водах, являются процессы отделения углекислоты очагами магматизма, дегазации мантии и особенно термомета-

Т а б л и ц а 25

Состав растворенных газов углекислых вод района КМВ, об. %
[Г. В. Бунакова, В. П. Щербак, М. С. Каган и др., 1972]

Местонахождение (источник или скважина)	CO_2	H_2	O_2	CH_4	$\text{N}_2 +$ + р. г.	T, °C	Общее содержание газов, мл/л
г. Кисловодск (скв. 5/0)	95,83	Нет	0,59	Не обнаружено	3,58	14,0	1342
г. Ессентуки (ист. 4)	97,30	»	Нет	0,50	2,20	13,0	476
г. Пятигорск (скв. 19)	94,20	»	»	Не обнаружено	5,80	60,0	249
г. Железноводск (ист. Славяновский)	97,56	»	0,69	То же	1,75	54,0	168

морфические процессы преобразования карбонатсодержащих пород. Количество CO_2 , выделяющейся при термометаморфизме мергелей, достигает 8,8% от массы исходной породы, при метаморфизации карбонатных глин 6,82% и т. д., при этом теоретически возможное уменьшение содержаний CO_2 может достигать 15 вес. % [А. В. Сидоренко, С. М. Розен, В. А. Теняков, 1973]. Это означает, что региональный термометаморфизм является мощным процессом, поставляющим углекислоту в верхние зоны земной коры, содержащие подземные воды.

В условиях «сухого метаморфизма» карбонатсодержащих пород образование CO_2 происходит при температурах 650—700° С. В присутствии водных растворов эти температуры уменьшаются вследствие гидролитического разложения этих пород по принципиальной схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- + \text{CO}_2$. В этом случае углекислота образуется уже при температуре 75—125° С [И. Г. Киссин, С. Н. Пахомов, 1967]. Такие температуры недр достаточно широко распространены в структурах альпийской системы. Так, в районах современного и недавнего магматизма температура 100—200° С может быть достигнута уже на глубине нескольких сотен метров. В молодых краевых прогибах (например, в Предкавказском) температуры 100—150° С известны на глубине 1,5—3 км. И. Г. Киссин и С. Н. Пахомовым установлено, что в ряду карбонатов CaCO_3 — MgCO_3 — FeCO_3 влияние гидролиза усиливается от кальцита к сидериту. Причина в том, что $pK_{\text{Ca}(\text{OH})^+} + 1,3 < pK_{\text{Mg}(\text{OH})^+} + 2,6 < pK_{\text{Fe}(\text{OH})^+} + 3,9$. В том же направлении возрастает количество разрушающейся CO_2 и снижается минимальная температура ее отделения.

Основными гидрогеологическими структурами, содержащими углекислые воды, являются артезианские бассейны пластово-трещинных вод в осадочных и вулканогенно-осадочных породах (структуры КМВ, Большого и Малого Кавказа, Камчатки), бассейны трещинно-жильных вод в кристаллических и метаморфических породах (структуры Большого Кавказа, Памира, Тянь-Шаня, Приморья и др.), наложенные и заполненные осадочными породами впадины в пределах массивов кристаллических и метаморфических пород (структуры Забайкалья, Чешского массива). Примером классической структуры формирования углекислых вод является район КМВ (рис. 24).

Углекислые воды имеют разнообразный химический состав: HCO_3 — $\text{Ca}(\text{Mg})$, SO_4 — Ca , HCO_3 — Na , SO_4 — Na , HCO_3 — Cl — Na , Cl — HCO_3 — Na , Cl — Na , Cl — Na — Ca и т. д. Совершенно особый тип кислых (рН до 1 и менее) термальных и высокотермальных углекислых и сероводородно-углекислых вод формируется в структурах районов современного магматизма. По анионному составу эти воды сульфатные, сульфатно-хлоридные и хлоридные; а в их катионном составе преобладают H^+ (n — $n \cdot 100$ мг/л); NH_4^+ (n — $n \cdot 100$ мг/л); Fe^{3+} , Al^{3+} (n — $n \cdot 10\,000$ г/л); Mn^{2+} (n — $n \times 100$ мг/л); Na^+ ($n \cdot 10$ — $n \cdot 100$ мг/л). Для углекислых вод ха-

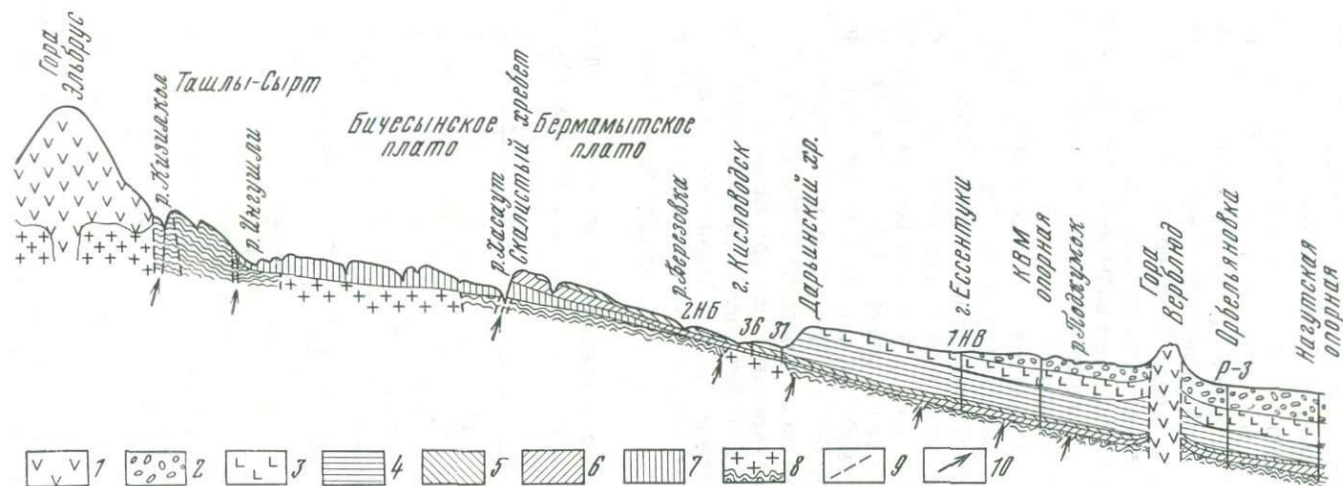


Рис. 24. Схематический геологический профиль через район Кавказских минеральных вод (по И. Я. Пантелеву)

1 — эффузивы и криптоинтрузивы ($N + Q$) с трещинными, преимущественно пресными водами коры выветривания; 2 — мергели с прослоями песчаников и глин ($Pg + N$) с пластово-трещинными водами, различными по обильности и минерализации (от пресных до высокоминерализованных хлоридно-натриевых); 3 — известняки и мергели (K_2) с обильными трещинными, отчасти карстовыми водами, в закрытой части структуры — с пресными и углекислыми минеральными водами различных типов; 4 — песчано-глинистая толща (K_1alb), в кровле слой плотных глин (аргиллитов) с пластово-трещинными пресными водами, в закрытой части структуры — с термальными, повышенной минерализации; 5 — доломитизированные известняки K_1vlg с обильными трещинно-пластовыми и карстовыми водами, в закрытой части структуры широко распространены обильные углекислые минеральные воды сложного состава; 6 — известняки, песчаники, пестроцветы (J_2) с трещинно-пластовыми, реже карстовыми пресными водами, в закрытой части структуры — с углекислыми минеральными водами, пестрыми по составу и обильности; 7 — песчаники и глины ($J_1 + J_2$) с пластово-трещинными пресными водами, в депрессиях содержат воды повышенной минерализации, очень редко углекислые; 8 — кристаллические сланцы и граниты (PZ) с трещинными пресными и углекислыми минеральными водами; 9 — тектонические нарушения; 10 — предполагаемые участки интенсивного поступления углекислого газа из кристаллического фундамента.

рактерна значительная гамма органических веществ, включающая гуминовые, нафтеновые кислоты, фульвокислоты, фенолы, масла, нейтральные и кислые смолы, нефтяные углеводороды, при сумме $C_{орг}$ до 40 мг/л; минерализация этих вод изменяется от долей грамма на литр до 300—320 г/л, а температура — от единиц градусов Цельсия до 300° С и более. Геохимические особенности основных типов месторождений углекислых вод и геологические условия их формирования приведены в сводной табл. 26, а химический состав основных геохимических типов углекислых вод — в табл. 27. В своей основе углекислые воды являются гидростатическими образованиями, их пластовое давление принципиально определяется законами гидростатики.

Основными составляющими углекислых вод являются инфильтрационные атмосферные (так называемые метеорные) воды; морские седиментационные погребенные воды; метаморфические воды, образующиеся вследствие термометаморфических процессов из связанного породами состояния. В районах современного магматизма в составе углекислых термальных вод подразумевается участие эндогенных (ювенильных) вод, но, судя по результатам изотопных исследований (δD , $\delta^{18}O$), доля их не превышает 5—10% [D. White, 1977]. При этом по содержанию дейтерия эти термальные воды идентичны поверхностным метеорным водам атмосферного происхождения, а имеющийся кислородный сдвиг в сторону большего для данных концентраций дейтерия содержания ($\delta^{18}O$ до 12—13%) может быть объяснен не только примесью эндогенных вод, но и процессами изотопного кислородного обмена в системе «вода—порода» (рис. 25).

Формирование химического состава углекислых подземных вод обычно связано с взаимодействиями в сложных системах:

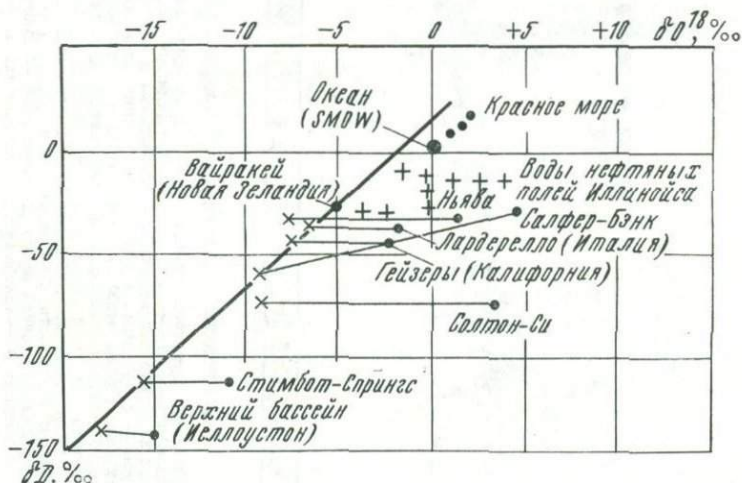


Рис. 25. Изотопный состав различных типов подземных (особенно термальных) вод США, Италии, Новой Зеландии (по Д. Уайту)

Основные типы месторождений углекислых вод (по А. М. Овчинникову с изменениями)

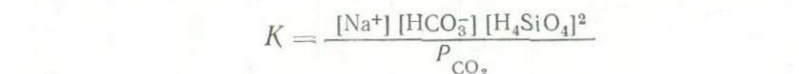
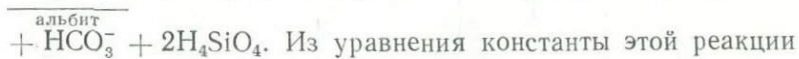
Тип	Характерные соотношения между компонентами, %	Подтип	T, °C	Типичный химический состав	Общая минерализация, г/л	Содержание CO ₂ (св.), г/л	Ориентировочный дебит, л/сут	Характерные источники
I. Гидрокарбонатные, преимущественно кальциевые (холодные)	$r_{Cl} < 50$ $r_{Ca} > 50$	Забайкальский	< 10	HCO ₃ -Ca-Mg HCO ₃ -Ca-Mg-Na	Меньше 1,0—1,5	До 3,5	Сотни тысяч	Дарасун, Шиванда, Шмаковка
	$\frac{r_{Na}}{r_{Cl}} > 1$	Нарзанный	< 20	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	До 4,0	3,0	Сотни тысяч и миллионы	Кисловодский нарзан, Аршан-Тункинский, Бадамлы
II. Горячие сложного анионного состава, преимущественно натриевые Современные гидротермы	$r_{Na} > 50$	Железноводский (радоноворадиевый)	> 37	HCO ₃ -SO ₄ -Na-Ca	До 6,5	0,25—0,75	То же	Славяновский, Исти-Су, Джермук
		Пятигорский (H ₂ S _{св})	> 37	Cl-HCO ₃ -Na-Ca	» 6,3	1	Сотни тысяч	Лермонтовский ист.
III. Гидрокарбонатно-натриевые (холодные и теплые)	$r_{HCO_3} > 50$ $r_{Na} > 65$	Боржомский (бессульфатный)	14—35	HCO ₃ -Cl-Na	» 10,0	До 2,0	Десятки тысяч	Боржоми, Авадхара, Поляна Квасова, Ласточка
		Виши (с сульфатами ~5 экв. %)	14—45	HCO ₃ -Cl-Na	10,0	2,0	То же	Сираб, Виши

Тип	Характерные соотношения между компонентами, %	Подтип	$T, ^\circ\text{C}$	Типичный химический состав	Общая минерализация, г/л	Содержание CO_2 (св.), г/л	Ориентировочный дебит, л/сут	Характерные источники
IV. Гидрокарбонатно-хлоридные натриевые (холодные и теплые)	$r\text{Cl} \ 35-65$ $r\text{Na} > 65$	Эссентукский (местами обогащенные иодом)	< 37	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$	12,0	$< 2,5$	Десятки и сотни тысяч	Эссентуки, Дзаусуар, Малка, Соимы, Лукачевицы
		Джультфинский (с повышенным содержанием мышьяка)	< 37	$\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$	25,0	$< 2,5$	То же	Джультфинский, Синегорский
V. Хлоридно-натриевые	$r\text{Cl} > 65$ $r\text{Na} > 65$	Арзинский	< 37	$\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ $\text{Cl}-\text{Na}$	30,0	$< 2,7$	Сотни тысяч и миллионы	Арзни, Наугейм
	$\frac{r\text{Na}}{r\text{Cl}} > 1$ $\frac{r\text{Na}}{r\text{Cl}} < 1$	Карпатский	< 37	$\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca}$	35,0	$< 2,7$	То же	Верхний Быстрый

«инфильтрационные воды—углекислый газ—породы»; «инфильтрационные воды—морские (древние или современные) воды—углекислый газ—породы».

Прежде всего следует подчеркнуть, что хлоридность углекислых вод Cl—Na ; $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ и $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ состава обычно является или результатом их взаимодействий с породами галогенных формаций или определяется влиянием седиментационных, а также современных океанических (в прибрежных зонах) вод. Наиболее минерализованные (>35 г/л) углекислые воды всегда формируются в районах распространения галогенных формаций. Такие минерализованные углекислые воды известны в районах миоценовых галогенных формаций Армении, Турции, Италии. Стало известно также, что формирование общего химического состава уникальных углекислых рассолов Солтон-Си, создающих на поверхности осадки с высоким содержанием рудных компонентов, связано взаимодействием с породами галогенных формаций [С. И. Смирнов, 1967; D. White, 1977].

Основными процессами формирования химического состава углекислых вод являются: растворение и выщелачивание водомещающих пород и газов, ионный обмен, взаимодействия с седиментационными и современными (в прибрежных районах) водами, окисление и восстановление элементов с переменной валентностью (особенно в соединениях серы). Протекание процессов взаимодействия в системе «углекислая вода—порода» обеспечивается существованием неравновесного состояния в этой системе, поддерживаемого наличием в ней градиентов по температуре и CO_2 . Чем больший геотермический градиент существует в этой системе, тем дальше она от равновесия и тем более интенсивными являются эти взаимодействия. В свою очередь существование постоянного градиента по CO_2 путем образования новых растворимых соединений обеспечивает удаление продуктов разложения пород и способствует сохранению разности химических потенциалов в системе. Экспериментально установлено, что существование постоянного градиента CO_2 в системе «вода—натриевые алюмосиликаты» обеспечивает поступление в воду значительных концентраций натрия [Б. Б. Полюнов 1956; С. Л. Шварцев 1975 г.]:



$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-][\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

следует, что концентрации Na^+ , HCO_3^- и H_4SiO_4 прямо пропорциональны парциальному давлению CO_2 в системе «альбит— H_2O — CO_2 ».

Существование градиента по CO_2 способствует также возбуждению ионного обмена $\text{H}_{\text{вода}}^+ \rightarrow \text{Na}_{\text{порода}}^+$, ибо наличие CO_2 в воде

Химический состав типичных углекислых вод, мг/л (по литературным данным)

Компоненты	Тип воды по А. М. Овчин				
	I		II		
	Дарасун	г. Кисло-водск (нарзан)	г. Железно-водск (Славяновский ист.)	Исти-Су	г. Карловы Вары (Шпрудель)
Li ⁺	0,2	—	0,6	—	2,9
NH ₄ ⁺	Не обнаружено	4,6	Не обнаружено	—	0,36
K ⁺	7,8	20,7	38,0	21,7	99,4
Na ⁺	63,9	38,5	677,7	2008	1566
Mg ²⁺	52,7	56,1	42,0	26,6	44,1
Ca ²⁺	163,3	238,9	286,0	156,5	127
Str ²⁺	1,4	10,2	7,1	—	0,28
Fe ²⁺	17,8	—	Σ Fe 3,7	1	1,45
Al ³⁺	0,05	—	—	—	—
F ⁻	0,6	0,4	1,2	—	2,14
Cl ⁻	6,5	71,6	291,0	1180	612,5
Br ⁻	Следы	0,3	1,1	Не обнаружено	0,98
I ⁻	Не обнаружено	—	0,1	—	Следы
SO ₄ ²⁻	73,2	366,7	877,0	739,1	1403
HCO ₃ ⁻	890,6	555,6	1338	3002	2105
CO ₂	2,952	660	670	600	375
H ₂ SiO ₃	19	19,2	62,2	379	90
T, °C	2,8	12,1	54	54	71,4
Общая минерализация	1309	1413	3630	7134	6059
pH	6,0	6,3	6,6	6,7	—
Формула химического состава	M _{1,3} HCO ₃ 89SO ₄ 9 Ca51Mg26 (Na + K) 18	M _{1,4} HCO ₃ 47SO ₄ 40 Ca62Mg24	M _{3,6} HCO ₃ 45SO ₄ 38 (Na + K) 63Ca29	M ₇ HCO ₃ 50Cl134SO ₄ 15 (Na + K) 90Ca8	M ₆ HCO ₃ 42SO ₄ 36Cl21 (Na + K) 87Ca8

* См. табл. 26.

Компоненты	Тип воды по А. М. Овчин					
	III		IV		V	
	г. Боржоми	Виши	г. Эссентуки	г. Синегорск	г. Арзни	г. Ереван
Li ⁺	0,2	—	1,5	—	—	11,2
NH ₄ ⁺	0,1	—	Не обнаружено	55,5	Не обнаружено	—
K ⁺	33,0	137,5	15,3	124,8	82,3	105,3
Na ⁺	1586	1696,5	3 370,6	6 566,3	2 920,3	32 171
Mg ²⁺	47	50,4	75,2	208,0	308,2	608,0
Ca ²⁺	111,0	107,3	135,7	260,0	365,0	1 412
Str ²⁺	6	1,7	6,5	9,0	—	17,5
Fe ²⁺	6,2	1,3	Σ Fe 4,6	1,2	4,3	—
Al ³⁺	—	—	—	—	—	—
F ⁻	—	—	0,8	1,0	0,5	—
Cl ⁻	424	323,9	2 264,0	6 195,1	4 184,3	48 340
Br ⁻	1,2	—	8,2	31,9	12,5	160
I ⁻	0,3	—	1,8	12,8	0,2	46,2
SO ₄ ²⁻	2,5	196,8	7,4	36,0	615,6	1 941
HCO ₃ ⁻	4124	4344	5 872,6	8 944	2 599,8	7 320
CO ₂	968	908	1 790	3 000	1 200	2 500
H ₂ SiO ₃	21	91	26	36	130	100
T, °C	33	41,5	12,0	7,2	20,1	21
Общая минерализация	6392	7027	11 827	24 870	11 273	92 120
pH	6,8	—	6,6	6,1	6,6	—
Формула химического состава	M _{6,4} HCO ₃ 85Cl15 (Na + K) 88Ca7	M ₇ HCO ₃ 82Cl10 (Na + K) 85Ca6	M _{11,8} HCO ₃ 60Cl40 (Na + K) 92Ca4	M _{24,9} Cl154HCO ₃ 46 (Na + K) 90	M _{11,2} Cl168HCO ₃ 24 (Na + K) 75Mg15Ca10	M _{62,1} Cl189HCO ₃ 8 (Na + K) 92

определяет существование реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Этот обмен является важным фактором формирования гидрокарбонатно-натриевых вод.

Химический состав углекислых вод закономерно изменяется в соответствии со структурно-тектонической зональностью земной коры. Чем моложе и менее промыты геологические структуры, чем более развиты в них пликативные дислокации, содержащие седиментационные воды, тем более распространены в них хлоридные воды. Поэтому многие молодые структуры эвгеосинклинальной (внутренней) зоны и отдельные структуры миогеосинклинальной (внешней) зоны альпийской системы характеризуются широким распространением $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ углекислых вод. В СССР такие воды широко представлены в структурах эвгеосинклинали южного склона Большого Кавказа, Армянской складчатой зоны, Центральной синклинальной зоны Карпат. За рубежом они распространены в структурах Аппенин, Малой Азии, Иранского нагорья, Афганистана, Тибета, составляющих совместно с Малым Кавказом основу эвгеосинклинали Средиземноморского пояса альпид. В пределах Тихоокеанского пояса альпид такие углекислые воды известны в структурах Восточной Камчатки, Японии, Новой Зеландии, Западных штатов США и Анд.

В более древних и более промытых структурах зон эпиплатформенного орогенеза (В СССР эта зона включает структуры Тянь-Шаня, Саян, Забайкалья, Приморья), находящихся в более поздних стадиях своего структурно-тектонического развития, $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}$ и $\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}$ углекислые воды заменены на HCO_3-Na , HCO_3-Ca воды. Высокая хлоридность углекислых вод в таких структурах сохраняется преимущественно в районах галогенных формаций (Рейнский грабен, Восточный Тянь-Шань и др.). Следовательно, каждая временная стадия тектонического и гидрогеологического развития структур земной коры характеризуется своими особенностями химического состава формирующихся в них углекислых вод.

В свою очередь в каждой гидрогеологической структуре, содержащей углекислые воды, существует вертикальная гидрогеохимическая зональность, определяемая конкретными гидродинамическими особенностями структуры. В общем виде она выражается в последующей смене следующих геохимических типов углекислых вод с глубиной: $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)-\text{Ca} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na} \rightarrow \text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{Cl}-\text{Na}$. Полное проявление такой зональности особенно характерно для наиболее молодых структур Большого и Малого Кавказа, Карпат, Камчатки и других регионов эвгео- и миогеосинклинальной зон альпийской системы. В более древних, особенно ранее консолидированных и затем дробленных структурах зон эпиплатформенного орогенеза, характеризующихся высокой степенью промытости (многие структуры Забайкалья, Приморья, Тянь-Шаня), число геохимических

типов углекислых вод в разрезе гидрогеохимической зональности сокращено и обычно ограничивается рядом: $\text{HCO}_3\text{—Ca}$, $\text{HCO}_3\text{—Na}$. Углекислые хлоридные воды в глубоких частях структур здесь достаточно редкое явление.

Зональность общего химического состава углекислых вод всегда сопровождается их окислительно-восстановительной зональностью. Замеренный окислительно-восстановительный потенциал углекислых вод изменяется от +400 мВ в верхних гидрогеохимических зонах до -150 мВ — в нижних. Минимальные значения Eh установлены в углекислых водах $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ состава, содержащих сероводород. Так, в углекислых сероводородсодержащих водах Пятигорска окислительно-восстановительный потенциал снижается до -150 мВ. Потенциалзадающими для углекислых вод являются системы кислорода, железа, серы, водорода. Исходя из наиболее распространенных значений Eh углекислых вод (400—200 мВ), надо полагать, что основной потенциалзадающей системой бессероводородных углекислых вод является система железа: $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$. Это подтверждается тем, что окислительно-восстановительный потенциал бессероводородных углекислых вод согласуется с расчетными величинами, полученными по уравнению $\text{Eh} = 0,99 - -0,18\text{pH} - 0,06 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$ [В. В. Серебрянников, 1977].

Важной особенностью углекислых вод является наличие в отдельных их геохимических типах высоких концентраций лития, рубидия, цезия, бора, мышьяка, сурьмы, германия, ртути, фтора (табл. 28).

Подробнее геохимия некоторых из этих элементов в подземных водах приведена в главе X, поэтому здесь отметим только некоторые общие их черты. Углекислые воды с высокими содер-

Т а б л и ц а 28

Максимальные содержания и состояния элементов в углекислых подземных водах

Элемент	Содержания, мг/л	Преобладающие состояния
Li	320	Li^{2+} , LiCl^0 , LiSO_4^-
Rb	100	Rb^+
Cs	20	Cs^+
B	1200	H_3BO_3 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, анионы этих кислот, борорганические соединения
As	120	H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , AsS_3^{3-} мышьякорганические соединения
Sb	10	H_3SbO_4^0 , HSbO_3^0 , SbO_3^- , $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, SbS_3^{3-}
Ge	0,2	H_2GeO_3 , HGeO_3^- германийорганические соединения
Hg	0,2	HgCl_n^{2-n} , $\text{Hg}(\text{HS})_n^{2-n}$, HgS_3^{2-} ртутьорганические соединения
F	10—1000	HF , F^- , $\text{Me}m\text{F}_n^{m-n}$ где Me (Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , B^{3+} и др.)

жаниями этих элементов обычно имеют высокую хлоридность и тяготеют к структурам эвгео- и миеосинклинальной зон альпид, характеризующимся значительной геотермической напряженностью (геотермический градиент 3—5° C/100 м и более). Визуально это выражается в тяготении углекислых вод с максимальными содержаниями рассматриваемых элементов к районам современного и позднечетвертичного магматизма, а также к зонам региональных глубинных разломов, характеризующихся максимальным подъемом уровней повышенных температур.

Высокая хлоридность углекислых вод, обогащенных Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge, означает, что: а) распределение этих элементов в углекислых водах подчинено гидрогеохимической зональности, как региональному геохимическому явлению; б) возникновение таких углекислых вод неотъемлемо связано с формированием их общего химического состава и, в частности, с формированием их хлоридности.

Вместе с тем углекислые воды с высокими содержаниями лития, рубидия, цезия, бора, мышьяка, сурьмы, ртути имеют целый ряд геохимических особенностей, выделяющих их из общей массы углекислых вод. Они имеют высокие концентрации калия (десятки, сотни миллиграммов на литр), низкие значения Na/K (<10), K/Rb (<100), K/Cs (<100) и высокие значения B/Cl (до 1) и As/Cl (до 0, *n*). В газовом составе углекислых вод, содержащих высокие концентрации B, As, Sb, Ge, обнаруживается увеличение концентраций метана.

Детальные исследования показали, что распределение Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge в углекислых водах контролируется литолого-геохимическими особенностями водовмещающих пород. Так, углекислые воды с высокими содержаниями бора (>100 мг/л), мышьяка, сурьмы (>1 мг/л), германия (>0,1 мг/л) и высокими значениями B/Cl, As/Cl, Sb/Cl наиболее часто формируются в песчано-сланцевых породах, содержащих повышенные концентрации этих элементов и органических веществ. Углекислые воды с высокими содержаниями лития (>10 мг/л), рубидия, цезия (>1 мг/л) и низкими значениями Na/K, K/Rb, K/Cs формируются как в песчано-сланцевых, так и в гранитоидных породах. Подчинение распределения элементов в углекислых водах литолого-геохимическому контролю означает, что основным источником этих элементов являются водовмещающие породы, а переход элементов в углекислые воды обусловлен межфазовыми взаимодействиями в системе «вода—газ—порода», интенсифицирующимися в геологических структурах при увеличении геотермических градиентов.

Результаты экспериментальных исследований по изучению взаимодействий растворов различного химического состава с породами при различных температурах показали, что переход многих элементов из пород в воду активизируется в хлоридно-натриевых средах, при этом интенсивность такого перехода увеличивается с ростом температуры, при которой происходят взаимодействия.

Это означает, что парагенезис элементов с хлором не является только косвенным, обусловленным высокой растворимостью соединений, образуемых элементами в хлоридно-натриевых средах. Он имеет и прямые связи, обусловленные непосредственным влиянием хлоридов натрия на степень извлечения элементов из пород в условиях высоких температур и давлений.

Все рассмотренные условия, способствующие формированию углекислых вод с высокими содержаниями Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge, являются зональными в земной коре и поэтому распространение их также зонально и, следовательно, прогнозируемо. Максимумы распространения таких вод приурочены к структурам эвгео- и миогеосинклинальной зон альпийской системы, характеризующимся широким распространением хлоридных вод, геотермической напряженностью и принадлежностью к таким металлогенетическим зонам, которые специализированы на конкретные элементы. Общность геолого-исторических, геохимических и гидрогеологических особенностей развития структур земной коры определяет наличие в ней поясов и провинций углекислых вод с высокими содержаниями отдельных элементов. Классическими в этом отношении являются Средиземноморский и Тихоокеанский пояса углекислых бороносных вод, имеющих решающее значение в формировании месторождений так называемых вулканогенно-осадочных боратов [С. Р. Крайнов, 1964].

В пределах таких поясов углекислые воды могут быть настолько обогащены отдельными элементами, что приобретают свойства рудообразующих растворов и формируют на поверхности минералы этих элементов или обогащенные ими отложения (гидрокислы железа и марганца, карбонаты и силикаты). Известно образование углекислыми водами сульфидов мышьяка, сурьмы, меди, цинка, железа, а также боратов и отложений, обогащенных многими анионогенными элементами (бором, вольфрамом, мышьяком, сурьмой и др.). Существует также пространственная и структурно-тектоническая связь между распространением углекислых вод с высокими содержаниями бора, мышьяка, сурьмы, ртути и низкотемпературной рудной минерализацией, содержащей эти элементы. Наиболее ярко она проявляется в молодых структурах Западных штатов США, Малого Кавказа, Карпат. В этих структурах металлогенетические зоны с низкотемпературной минерализацией бора, мышьяка, сурьмы, ртути одновременно являются региональными зонами разгрузки углекислых вод, обогащенных этими элементами [D. White, 1977; С. Р. Крайнов, П. А. Волков, Н. Т. Петрова, 1974].

Анализ геохимической эволюции углекислых вод в гидрогеологических структурах показал, что: 1) каждая временная стадия тектонического, геотермического и гидрогеологического развития геологической структуры характеризуется своими особенностями химического состава углекислых вод; 2) формирование углекислых вод, обогащенных отдельными элементами, свойственно

только определенным стадиям тектонического, геотермического и гидрогеологического развития структур. Так же как и формирование рудных месторождений представляет закономерный этап в развитии подвижного пояса, так и формирование углекислых вод с высокими содержаниями Li, Rb, Cs, B, As, Sb, Ge является проявлением только определенных обычно наиболее ранних стадий гидрогеологической эволюции структур.

IX.2. Азотные термальные воды

Азотные термальные воды могут иметь температуру до 100° С и более. Они характеризуются следующими геохимическими особенностями: в их газовом составе преобладает N₂, минерализация может быть разнообразной, но преобладает менее 1 г/л. Химический состав изменяется от HCO₃—Na и SO₄—Na до Cl—Na. Характерной особенностью многих геохимических типов азотных термальных вод является наличие в них значительных концентраций кремнекислоты, а также таких анионогенных элементов, как фтор, вольфрам, молибден, германий, селен, рений и др. Азотные термальные воды формируются в структурах областей новейшей тектонической активизации, характеризующихся наличием крупных разрывных дислокаций и погружением отдельных блоков.

Площади распространения азотных термальных вод объединяются в специальную провинцию минеральных вод (см. рис. 23), которая охватывает структуры альпийской системы и особенно структуры зон эпиплатформенного орогенеза (дислоцированные в альпийское время рифейские, каледонские, герцинские, киммерийские и лярामीйские структуры). Такие структуры характеризуются глубокими зонами дробления, способствующими проникновению инфильтрационных подземных вод в высокотемпературные горизонты земной коры. Появление таких зон связано с закономерными стадиями тектонической эволюции земной коры, выражающимися в дроблении ранее консолидированных, превращенных в платформы структур. Такие активизированные структуры обычно обрамляют структуры альпийской зоны и генетически с ними связаны. Как геологический феномен, азотные термальные воды представляются явлением более поздним (в ходе геолого-исторического развития структур земной коры) по сравнению с углекислыми водами. Выходы азотных термальных вод тяготеют к крупным региональным тектоническим нарушениям глубокого заложения. Классическими примерами таких региональных термальных линий являются Мегрельская, объединяющая термы южного склона Большого Кавказа (Цхалтубо—Зугдиди—Цаиши), Копетдагская, Южно-Иссыккульская, Заилийская, Восточно-Байкальская и др.

Провинция азотных термальных вод имеет следующие главные области распространения: Большой и Малый Кавказ, Копет-Даг,

Тянь-Шань, Памир, Джунгарский Алатау, Алтай, Саяны, Забайкалье, Приморье, Охотское побережье, Камчатка. Помимо перечисленных главных областей, слаботермальные воды (15—20° С) известны и в других регионах, например в пределах Украинского кристаллического массива (зона Днестровского разлома), Молдавии и др.

Эта провинция является частью обширных глобальных поясов (Средиземноморского и Тихоокеанского). Первый из них протягивается от Пиренеев через Альпы, Динариды, Родопы, Балканы, структуры СССР в Монголию и Корею, в которых он сочленяется с Тихоокеанским поясом азотных термальных вод, протягивающимся вдоль побережья Тихого океана.

Геохимические свойства азотных термальных вод в настоящее время наиболее полно рассмотрены Л. Н. Барабановым и В. Н. Дислером. По данным этих авторов, газонасыщенность азотных термальных вод невелика. Максимальные содержания суммарного (растворенного и спонтанного) азота в этих водах изменяются от нескольких миллиграммов на литр до 30—50 мг/л. Это больше того количества азота, которое может перейти в подземные воды вследствие растворения воздуха при данных температурах (порядка 10—15 мг/л) [Л. Н. Барабанов, В. Н. Дислер, 1968].

Имеется несколько видов гидрогеологических структур, в которых формируются азотные термальные воды [А. М. Овчинников, 1963]. Тектонические, литолого-геохимические и геотермические особенности этих структур обуславливают в них формирование термальных вод различного химического и газового состава (табл. 29, 30).

1. Бассейны трещинно-жильных вод в массивах кристаллических пород. Такие бассейны распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Тянь-Шаня, Джунгарского Алатау, Алтая, Саян, Забайкалья, Приморья, а также в пределах крупных полей гранитоидных и метаморфических пород внутри альпийской зоны (Памир, Родопы и др.). В таких бассейнах формируются высокотемпературные (до 100° С) маломинерализованные (<1 г/л) щелочные (рН до 9) термы $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{—Na}$ и $\text{SO}_4\text{—Na}$ состава, обогащенные фтором (до 27 мг/л), кремнием (до 100 мг/л H_2SiO_3 и более), алюминием (до 10 мг/л и более), вольфрамом, молибденом и рядом других анионогенных элементов. Помимо азота, эти воды часто содержат в своем газовом составе высокие концентрации гелия (до 1 об. % или $5 \cdot 10^{-2}$ мл/л), тяжелых инертных газов — $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ (до 2 об. %), иногда остаточного кислорода (до 5 об. %). В переходных областях к провинции углекислых вод (Памир, Приморье) азотные термы содержат повышенные концентрации CO_2 (до 10 об. % и более). Типичными примерами азотных терм являются Ходжа-Оби-Гарм, Иссык-Ата, Алтын-Арасан, Ак-Су (Тянь-Шань), Белокуриха (Алтай), Уш-Белдыр (Саяны), Гаргинские, Горячинские (Забайкалье), Кульдур (Буреинско-

Химический состав азотных термальных вод различных типов структур, мг/л
[В. В. Иванов, Г. А. Невраев, 1964; Л. Н. Барабанов, В. Н. Дислер, 1968;
В. В. Иванов, 1960]

Компоненты	I			II	
	Ходжа-Оби-Гарм	Кульдур	Уш-Бельдыр	Абастумани	Паратунка
K ⁺	5,2	Не обнаружено	6,2	153	6,1
Na ⁺	115,5	90,2	99,6		240,8
Mg ²⁺	0,6	2,0	0,3	5,0	2,0
Ca ²⁺	4,6	2,4	1,2	40	84,4
F ⁻	15,0	12,0	10,0	1,2	2,0
Cl ⁻	46,4	35,1	3,6	151	46,1
SO ₄ ²⁻	36,3	17,7	35,0	180	611,5
HS ⁻	5,2	—	20,3	—	Не обнаружено
S ₂ O ₃ ²⁻	Не обнаружено	—	—	—	То же
SO ₃ ²⁻	То же	—	—	—	»
HCO ₃ ⁻	97,6	48,8	11,6	24	61,0
CO ₃ ²⁻	24,0	45,0	63,3	17	18,0
HSiO ₃	2,7	—	22,4	—	12,0
CO ₂ (своб.)	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
H ₂ S (общее)	5,3	То же	21,0	—	—
H ₂ SiO ₃	137,5	103,0	123,5	44	79,2
T, °C	94	72	84	48	83
Общая минерализация	491,1	357,9	397,5	588	1117,8
pH	8,95	9,3	9,6	—	8,9
Формула химического состава					
	$M_{0,5} \frac{Cl_{24}HCO_3_{23}SO_4_{14}F_{14}}{(Na + K) 95}$	$M_{0,4} \frac{CO_3_{46}SO_4_{16}HS_{13}F_{11}}{(Na + K) 98}$		$M_{1,1} \frac{SO_4_{85}Cl_{19}}{(Na + K) 71Ca_{28}}$	
		$M_{0,35} \frac{CO_3_{35}Cl_{23}HCO_3_{19}}{(Na + K) 93}$		$M_{0,9} \frac{Cl_{47}SO_4_{42}}{(Na + K) 74Ca_{21}}$	

Цхалтубо	III		IV	
	Цаиши	Джеты-Огуз	Астара	Чаплинские
13	211	118,4	4 515	137,8
74,7		2 428,9		4 233,0
32,5	110	15,6	Не обнаружено	8,7
125,5	132	1 935,2	2 850	2 493
0,8	2,7	1,1	—	—
100,2	285	6 899,2	11 950	10 890
270,8	690	569,5	75,0	238,7
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
244,0	146	29,1	17	12,2
—	Не обнаружено	—	Не обнаружено	—
17,6	Не обнаружено	—	То же	—
—	—	—	»	—
24,3	64	32	70	97,5
35	84	44	48	77
888	1565	12 065	19 403	18 166
7,3	6,9	7,15	7,8	8,5
	$M_{1,5} \frac{SO_4_{58}Cl_{32}HCO_3_{10}}{(Na + K) 37Mg_{37}Ca_{26}}$		$M_{19,4} \frac{Cl_{199}}{(Na + K) 58Ca_{42}}$	
	$M_{0,9} \frac{SO_4_{45}HCO_3_{32}Cl_{23}}{Ca_{50} (Na + K) 28Mg_{21}}$	$M_{12} \frac{Cl_{194}}{(Na + K) 51Ca_{47}}$	$M_{18,2} \frac{Cl_{198}}{(Na + K) 60Ca_{39}}$	

Охотская область), Вангоу (Приморье). Аналогичные азотные термальные воды, но еще более обогащенные гелием (до 17,9 об. %), известны в зоне Африканских рифтов.

II. Бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах. Эти бассейны распространены в районах современного и позднечетвертичного магматизма, особенно характеризующихся аномальным геотермическим режимом. В них формируются маломинерализованные

(<2 г/л) термальные (Кавказ до 50° C) и высокотермальные (Камчатка до 100° C) воды HCO₃(CO₃)—Na, SO₄—Na и Cl—Na состава, обогащенные кремнием (до 100 мг/л и более H₂SiO₃). Помимо азота, в газовом составе этих вод присутствуют CO₂ (до 5%), легкие He—Ne (до 0,5 об. %) и тяжелые Ar, Kr, Xe (до 1,5 об. %) инертные газы. Типичными источниками являются: Абастумани, Тбилиси (верхние горизонты), Аспиндза и др. на Малом Кавказе; Паратунские, Начикинские, Апапельские источники на Камчатке.

Состав спонтанных газов азотных термальных вод СССР, об. %
[Л. Н. Барабанов, В. Н. Дислер, 1968; М. А. Кашкай, 1952]

Тип структуры	Источник	N ₂ + p. г.	CO ₂	O ₂	CH ₄ + Тяжелые углеводороды	Ar + Kr + Xe	He + Ne
I	Ходжа-Оби-Гарм	99,6	0,40	—	—	—	—
	Кульдур	99,50	—	—	0,50	1,729	0,181
	Уш-Бельдыр	96,60	0,10	3,30	—	1,450	0,278
II	Паратунский	99,8				1,338	0,009
III	Цхалтубо	96,60	2,0	2,10	—	1,14	0,025
	Цаиши	90,74	8,12	1,12			
IV	Астара	99,0	—	—	1,0	—	—

III. *Бассейны пластово-трещинных и трещинно-жильных вод в осадочных карбонатных и песчано-глинистых породах краевых и межгорных впадин.* В таких бассейнах формируются азотные термальные воды различного химического состава. В большинстве случаев они имеют относительно малую минерализацию (<2 г/л). Характерными являются SO₄-HCO₃-Ca и SO₄-Cl-Na воды Цхалтубо (36° С), Цаиши (86° С), Зугдиди (91° С); HCO₃-Cl-Na и Cl-HCO₃-Na воды Нальчика (27° С) и восточной части Большого Кавказа (Ели-Су и др.); SO₄-Cl-Na и Cl-SO₄-Na воды Арчмана (28° С); SO₄-HCO₃-Na воды Джалал-Абада (45° С); HCO₃-SO₄-Na воды Ташкента (57° С); Cl-SO₄-Na воды Джергалана (44° С); HCO₃-Ca, SO₄-Ca и HCO₃-Na воды Будапешта (20° С) и др. В случае присутствия в структурах пород галогенных формаций в них формируются более минерализованные азотные термы Cl-Na-Ca состава. Примером таких условий являются Джегты-Огузские минерализованные (~9—12 г/л) радоновые термы (44° С) с очень высокими значениями Cl/Br (~2000). В газовом составе терм рассматриваемых структур, помимо азота, содержатся CH₄ (и другие углеводороды), H₂S, иногда Rn.

IV. *Бассейны трещинно-жильных вод в вулканогенно-осадочных породах структур зон тектонической активизации вдоль морских побережий.* В этих бассейнах формируются минерализованные (до 35 г/л) Cl-Na-Ca и Cl-Ca-Na термальные воды (до 100° С), содержащие в газовом составе, помимо азота, CH₄ и H₂S. Типичные примеры таких вод известны в Талыше-Астара (48° С), Ленкорань (43° С); на Охотском (Таватумские 60° С, Мотыклейские 29° С) и Чукотском (Нешкенские 56° С, Чаплинские 81° С) побережьях. Такие термы широко распространены также вблизи морских побережий Японии, Турции, Индонезии и других стран.

Общими геохимическими свойствами азотных термальных вод в перечисленных структурах являются: преобладание натрия в катионном составе и часто сульфатов — в анионном; положительные корреляции $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Cl^- , H_4SiO_4 , F^- ($T^\circ \text{C}$); $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, F^- , H_4SiO_4 , HCO_3^- (рН) и отрицательные корреляции Ca^{2+} , HCO_3^- ($T^\circ \text{C}$); Ca^{2+} (рН); контроль концентрации компонентов произведениями растворимости в системах $\text{Ca}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$; $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$.

В рассмотренных структурах в региональном разрезе существует вертикальная геохимическая зональность, которая выражается в последовательной смене отдельных геохимических типов термальных вод с глубиной.

В гидротермальных системах массивов кристаллических пород в региональном плане условно можно наметить такую последовательность изменения химического состава терм с глубиной $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)-\text{Na} \rightarrow \text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}$. Воды конечных членов этого ряда формируются в наиболее тектонически активизированных областях, характеризующихся максимальной глубиной зон межблокового дробления (Памир, Тянь-Шань).

В бассейнах, сложенных вулканогенно-осадочными и осадочными породами, в региональном отношении происходит следующее изменение химического состава терм: $\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca} \rightarrow \text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Na} \rightarrow \text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na} \rightarrow \text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}$.

Важной особенностью термальных вод, формирующихся в глубоких горизонтах структур, сложенных вулканогенно-осадочными и осадочными породами, является присутствие в их анионном составе HS^- . Типичной областью распространения азотных гидросульфидных термальных вод является Аджаро-Триалетская зона Малого Кавказа, щелочные термы которой, формирующиеся в вулканогенно-осадочных породах палеогена, содержат до 25—30 мг/л HS^- .

В прибрежных активизированных областях существует следующая последовательность изменения химического состава минерализованных термальных вод: $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca} \rightarrow \text{Cl}-\text{Ca}-\text{Na}$. Известно, что химический состав этих вод формируется при непосредственном участии морских вод. Японские исследователи, изучавшие изотопную геохимию береговых термальных вод, установили, что эти воды представляют смесь океанических и инфильтрационных вод [Х. Сакаи, О. Мацубая, 1977]. Типичный для этих вод $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$ состав обусловлен взаимодействием горячей морской воды с вмещающими породами. Изотопный состав этих вод занимает промежуточное положение между океаническими и местными метеорными водами, при этом сульфаты термальных вод несколько тяжелее сульфатов морской воды.

Зональность общего химического состава азотных термальных вод сопровождается окислительно-восстановительной зональностью: Ен этих вод изменяется от 300 до —250 мВ, при этом термы приобретают резкощелочную (рН до 9) реакцию. Минимальные

значения Eh обнаружены в термальных водах, содержащих H_2S и HS^- , образующихся в результате восстановления сульфатов. Потенциалзадающими системами для этих вод являются системы кислорода и серы. Последняя система имеет решающее значение в формировании окислительно-восстановительных состояний термальных вод с минимальными значениями Eh.

Имеется несколько источников веществ для азотных термальных вод. Так, например, азотные термальные воды Забайкалья по содержанию дейтерия и кислорода-18 близки к поверхностным водам этого региона [И. С. Ломоносов, 1974]. Это говорит о том, что азотные термальные воды являются инфильтрационными образованиями. Действительно, напоры этих вод в перенесенных гидрогеологических структурах подчинены законам гидростатики. Судя по величине $Ag/N_2 \cdot 100$, а также изотопному составу ($^{40}Ag/^{36}Ag$, $^{36}Ag/^{38}Ag$, $^{38}Ag/^{40}Ag$), в газовом составе азотных терм преобладают N_2 и Ag воздушного происхождения. Вместе с тем, наблюдающееся в некоторых азотных термах увеличение значения $\frac{Ag \cdot 100}{N_2 \cdot 1,18}$ до 2,0 может означать или фракционирование газов, или наличие других источников (метаморфического и др.). В то же время преобладающая часть гелия в азотных термальных водах имеет радиогенное или глубинное эндогенное происхождение, так как чрезвычайно высокие концентрации гелия в этих водах и характер его соотношений с другими компонентами необъяснимы с позиций воздушного генезиса.

Основной геохимический облик азотных термальных вод определяют следующие процессы — гидrolитическое разложение силикатов по схеме: $Na, K, Ca \text{ силикат} + H_2O \rightarrow \text{каолинит} + H_3SiO_4^- + OH^- + Na^+, K^+, Ca^+$; растворение и выщелачивание пород (сера этих пород является источником SO_4^{2-}), растворение CO_2 с образованием HCO_3^- ($OH^- + CO_2 = HCO_3^-$), ионный обмен (Na^+ порода $\rightarrow H^+$, Ca^{2+} вода; Ca^{2+} порода $\rightarrow Mg^{2+}$ морская вода); смещение с морскими (в прибрежных районах) водами; восстановление сульфатов. При формировании азотных терм названные взаимодействия происходят при высоких температурах. Это определяет натриевый состав большинства геохимических типов азотных терм, так как известно, что: а) в условиях высоких температур при взаимодействии «алюмосиликаты—вода» натрий по интенсивности перехода в воду обгоняет кальций [Н. И. Хитаров, 1957]; б) растворимость $Ca(HCO_3)_2$ и $CaSO_4$ с ростом температуры уменьшается, а растворимость $NaHCO_3$ и Na_2SO_4 — возрастает.

Исходя из геотермических условий конкретных структур, глубина формирования азотных термальных вод может достигать 3000 м и более, при этом величина He/Ag этих вод и палеогидрогеологический анализ развития геологических структур показывают достаточно длительное время существования термальных вод в этих структурах ($n \cdot 10^6$ лет). Это определяет совершенно необычные свойства их отдельных представителей. Наиболее яр-

Содержание элементов в азотных термальных водах массивов кристаллических пород

Элемент	Максимальное содержание, мг/л	Преобладающие состояния
Si	200	H_4SiO_4 , $H_3SiO_4^-$, коллоидная форма
F	27	F^- , фторорганические соединения
W	0,4	WO_4^{2-} , HWO_4^-
Mo	0,5	MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$
Ge	0,1	$HGeO_3^-$, H_2GeO_3
Se	0,015	$HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , HSe^-

ким примером в этом отношении являются маломинерализованные азотные термы массивов кристаллических пород (см. табл. 29). Эти маломинерализованные резкощелочные (рН до 9 и более) воды с отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала (до -200 мВ) содержат значительные концентрации многих анионогенных элементов — кремния, фтора, вольфрама, молибдена, германия, селена, рения и др. (табл. 31). Такие воды распространены в зонах эпиплатформенного орогенеза Тянь-Шаня, Забайкалья, а также в наиболее дробленных структурах массивов кристаллических пород альпийской зоны (Родопы, Памир). Общий химический состав этих вод является необычным, часто не соответствует общепринятым представлениям о высоких концентрациях в них карбонатов. Проведенные нами прямые определения карбонатов в высокотемпературных азотных водах (на месте или при герметичном отборе) показали, что по химическому составу эти воды являются не только $HCO_3^-(CO_3)-Na$ и SO_4-HCO_3-Na , но и H_3SiO_4-Na и $SO_4-H_3SiO_4-Na$. Они содержат минимальные концентрации карбонатов, а их титруемая щелочность определяется не столько карбонатами, сколько гидросиликатными ионами.

Это согласуется с данными Л. В. Комлева и Н. М. Прокопенко, которые изучили состав ряда терм Тянь-Шаня на месте отбора проб и показали, что HCO_3^- в них отсутствует, а обогащение карбонатами осуществляется при взаимодействии с атмосферой [Л. В. Комлев, Н. М. Прокопенко, 1935]. При этом происходит образование H_4SiO_4 и ее коллоидов ($H_3SiO_4^- + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_4SiO_4 + HCO_3^-$). Поскольку в термальных водах существует система $H_3SiO_4^- \rightleftharpoons H_4SiO_4 \rightleftharpoons$ коллоиды, то поступление в них CO_2 через полимеризацию и коллоидообразование приводит к уменьшению аналитически определяемых концентраций кремния. Отсюда следует вывод, что содержания растворенных форм кремнезема в термальных водах, определяемые анализом на поверхности, не соответствуют их содержаниям в глубоких зонах земной коры *.

* На это явление обратил внимание также Е. В. Посохов.

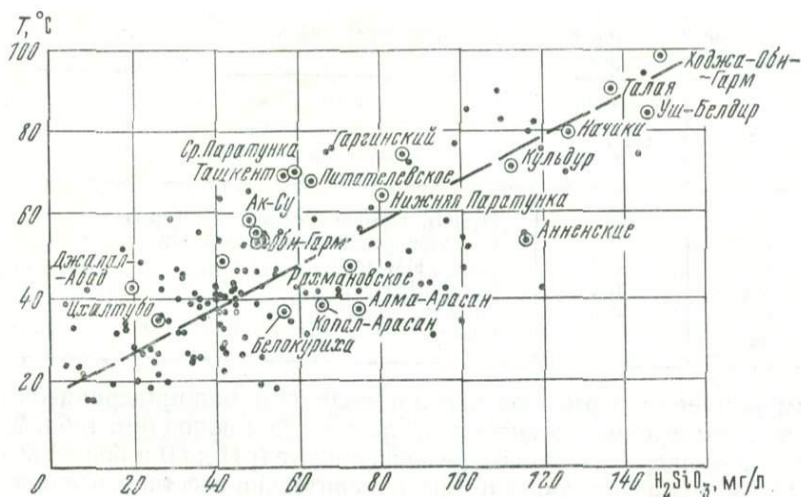


Рис. 26. Зависимость содержаний H_2SiO_3 от температуры азотных термальных вод (по Л. Н. Барабанову и В. Н. Дислеру)

Эти содержания могут быть достаточно велики (сотни миллиграммов на литр), так как растворимость аморфного кремнезема увеличивается с ростом температуры и pH, а полимеризация H_4SiO_4 сдерживается анионами F^- и OH^- . Значимость силикатов в химическом составе азотных термальных вод и их роль в титруемой щелочности увеличиваются с ростом температуры этих вод (рис. 26).

Возрастание концентраций редких аниогенных элементов в щелочных термальных водах обусловлено общими свойствами аниогенных элементов. Степень диссоциации их кислот возрастает с ростом щелочности среды по общей схеме $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \rightleftharpoons 2H^+ + A^{2-}$. Натриевые соли образующихся при этом анионов хорошо растворимы (при 40—50° С растворимость, г/кг составляет NaF 45,5; Na_2GeO_3 492; Na_2MoO_4 690; Na_2WO_4 779; Na_2SeO_4 822). Поэтому натриевые воды всегда далеки от насыщения их фтором, вольфрамом, молибденом, германием. Эти элементы в натриевых термах, подобно SO_4^{2-} , Cl^- , являются накапливающимися; их содержания возрастают с ростом минерализации щелочных терм, pH и величины Na/Ca , при этом в водах сохраняются те соотношения элементов (например, Mo/W и др.), которые существуют в водовмещающих породах.

И, наоборот, вследствие малой растворимости фторидов, германатов, молибдатов и вольфраматов кальция ($IP_{CaF_2} 4 \cdot 10^{-11}$; $IP_{CaWO_4} 9 \cdot 10^{-9}$; $IP_{CaMoO_4} 10^{-8,5}$ и т. д.) увеличение концентраций кальция в термах приводит к снижению содержания всех растворимых элементов.

Приведенные в табл. 31 содержания анионогенных элементов в статистическом отношении являются высокими для подземных вод, но тем не менее это лишь доли тех средних их концентраций, которые содержатся в породах. Действительно, коэффициенты концентраций этих элементов * в азотных термальных водах равны: Si $n \cdot 10^{-5}$; F $n \cdot 10^{-2}$; W, Mo, Ge, Se 10^{-1} . Основным препятствием перехода больших концентраций элементов в термальные воды являются труднодоступные для подземных вод формы их нахождения в породах. Для перевода этих элементов в воду необходимы длительно протекающие по внутридиффузионной кинетике процессы взаимодействия в системе «вода—порода». Поэтому максимальные содержания элементов приурочены к наиболее высокотемпературным водам длительно существующих ($n \cdot 10^6$ лет) гидротермальных систем в зонах максимального проявления разрывной тектоники (рифтовая зона Забайкалья, наиболее дислоцированные блоковые структуры Тянь-Шаня и Памира). Внутри таких зон термы с максимальными содержаниями W, Mo, F формируются в узлах пересечения или совпадения с металлогеническими провинциями, специализированными на эти элементы и характеризующимися широким проявлением гранитоидных пород с повышенными (по отношению к кларку) содержаниями элементов.

Другим характерным представителем азотных термальных вод являются термы зон рифтогенеза, характеризующихся современным и позднечетвертичным магматизмом. Так, в зоне рифта Восточной Африки с аномально высокой геотермической напряженностью формируются $\text{CO}_3(\text{HCO}_3)\text{—Na}$, $\text{Cl—HCO}_3(\text{CO}_3)\text{—Na}$ термальные (до 97°C) щелочные (рН 8—11) минерализованные (до 50—60 г/л) воды, содержащие до 300 мг/л и более фтора. Газовый состав этих вод характеризуется высокой гелиеиностью (до 15—20 об. %). Химический состав этих вод, по данным А. Арад и У. Мортон (1972), А. Л. Кондакова и Д. М. Муши (1974), обусловлен взаимодействием с резкощелочными вулканическими породами, содержащими карбонаты (в виде Na_2CO_3) и соединения фтора (до 2,0%) [А. Арад, У. Мортон, 1972; Л. А. Кондаков, Д. М. Муши, 1974].

Известно, что азотные термальные воды массивов кристаллических пород способны образовывать рудную минерализацию. Они образуют осадки, обогащенные вольфрамом (рудопроявления и месторождения типа Голконда), фтором. В отдельных случаях они образуют флюорит как непосредственно, так и в результате метасоматического замещения карбоната кальция флюоритом.

* Коэффициент концентрации — это отношение содержания элемента в воде к его содержанию в породе (в мг/кг).

Глава X. ГЕОХИМИЯ ТИПОМОРФНЫХ * ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

В этой главе рассмотрена геохимия таких элементов, которые наиболее часто изучают при поисках и разведке подземных питьевых и промышленных вод, а также при гидрогеохимических поисках рудных месторождений. В то же время по гидрогеохимическим особенностям эти элементы являются типичными носителями свойств целых групп элементов периодической системы. Поэтому изучение их геохимических особенностей способствует пониманию таковых для других, родственных им в геохимическом отношении, элементов.

Х.1. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий

Это типичные катионогенные элементы. Степень их катионогенности увеличивается в соответствии с уменьшением электроотрицательности элементов (в кДж/моль):



Содержание щелочных элементов в океанической воде составляет (в мг/л): Li 0,15—0,2; Na 10354—10500; K — 380—387,5; Rb — 0,12—0,2; Cs 0,0005; а величины Na/K 27; K/Rb 1900 [А. П. Виноградов, 1967; Э. Д. Гольдберг, 1963; Р. Хорн, 1972]. В океане содержится лишь 1,0% лития, 0,17% рубидия и 0,08% цезия от того их количества, которое находится в выветривающихся средних изверженных породах [Т. Ф. Бойко, 1964]. Остальная часть элементов в земной коре связывается глинистыми образованиями. В связи с этим распространение редких щелочных элементов в породах земной коры контролируется терригенной частью пород.

Диапазон изменения содержаний щелочных элементов в подземных водах очень велик (в мг/л): Na < 1 — ∞160 000; K < 1 — ∞60 000; Li < 0,001—700; Rb 0,001—960; Cs 0,001—20. Минимальную концентрацию щелочных элементов имеют маломинерализованные грунтовые воды. Модальные содержания редких щелочных элементов в грунтовых водах изменяются следующим образом (в мкг/л):

Ландшафты	Li	Rb	Cs
Высокогорные	0,6	0,6	<0,5
Среднегорные	3,2	0,6	<1
Сухостепные и пустынные	13,7	0,8	∞1

* Вслед за С. М. Смирновым, мы считаем элемент типоморфным по отношению к некоторой группе элементов, если достаточно изученные особенности его миграции в данной природной обстановке можно использовать для характеристики миграции других менее изученных элементов группы [С. И. Смирнов, 1974].

Особенностью распределения щелочных элементов в маломинерализованных грунтовых водах являются относительно низкие значения Na/K ($0, n-n$), K/Rb ($n \cdot 10$), K/Cs ($n \cdot 10$) и Rb/Cs ($n - n \cdot 10$), близкие к аналогичным величинам в породах. При возрастании минерализации подземных грунтовых вод величины этих отношений увеличиваются, и в более минерализованных (5—7 г/л) грунтовых водах аридной зоны обычно составляют: Na/K $n \cdot 100 - n \cdot 1000$, K/Rb $n \cdot 1000$, K/Cs $n \cdot 10\ 000$, Rb/Cs $n \cdot 100$. Причиной их увеличения является большая способность к ионообменной сорбции калия по сравнению с натрием (кроме этого калий больше поглощается органическим веществом и живыми организмами), рубидия и цезия по сравнению с калием и цезия по сравнению с рубидием (см. раздел VIII.3).

В земной коре имеется несколько геохимических типов подземных вод, содержащих максимальные концентрации щелочных элементов. Такими типами подземных вод являются: внутрисолевые, подсолевые (иногда надсолевые) рассолы галогенных формаций; рассолы артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин, углекислые воды альпийской зоны. Максимальные содержания натрия обнаружены во внутри- под- и надсолевых рассолах галогенных формаций, калия, лития и рубидия — во внутри- и подсолевых рассолах, а цезия — в углекислых термальных водах районов альпийской зоны (табл. 32).

Надсолевые хлоридно-натриевые рассолы галогенных формаций, формирующиеся в результате растворения пород, из всего набора щелочных элементов содержат только высокие концентрации натрия (при $M > 300$ г/л обычные содержания натрия в этих рассолах составляют >100 г/л). Но даже при растворении пород калийных галогенных формаций содержания калия в этих рассолах не превышают 2—3 г/л, а содержания лития, рубидия и цезия минимальные (см. табл. 32).

Наиболее высокими концентрациями щелочных элементов характеризуются внутрисолевые рассолы галогенных формаций (см. табл. 32). Эти рассолы имеют $Cl-Mg$, $Cl-Mg-Ca$, $Cl-Ca-Mg$, $Cl-Ca-Na$ состав и максимальную (до 600 г/л и более) минерализацию. Типичные примеры таких рассолов известны в Ангаро-Ленском, Припятском, Северо-Каспийском бассейнах, а также в цехштейне Северо-Европейского, Венского и Тюрингского бассейнов и в бассейне Парадокс (США). Содержания редких щелочных элементов во внутрисолевых рассолах возрастают с ростом их минерализации и концентрации в них калия, кальция, магния.

Поэтому максимальные содержания редких щелочных элементов приурочены к наиболее метаморфизованным рассолам, обладающим максимальными содержаниями кальция (>100 г/л), калия (>10 г/л) и имеющим минимальные значения Na/K ($<1-10$). Важной особенностью наиболее минерализованных внутрисолевых рассолов, особенно содержащих высокие концентрации маг-

Химический состав подземных вод с высокими содержаниями щелочных элементов, мг/л

Компоненты	Надсолевые рассолы галогенных формаций		Внутри- и подсолевые рассолы галогенных формаций						Углекислые и термальные воды **			
	гали- товых С _{1us} , (1) *	калий- ных Рkg, (2)	Ангаро- Ленский бассейн С _{1us} , (2)	Бассейн Пара- докс (США)** С ₂₊₃ , (3)	Северо- Каспий- ский бассейн Рkg, (4)	Южный Гарц (цех- штейн) Р (5)	Заале (цех- штейн) Р (5)	Стасс- фурт (цех- штейн) Р (5)	Солтон- СИ (США) (6)	Эль- Татио (Чили) (7)	Арма (Япония) (8)	Вайракей (Новая Зеландия) (9)
Li ⁺	—	15,0	—	500	—	340	8,2	100	320	45	55,8	15,1
Rb ⁺	—	<1	60	700	96	22	68,0	73	100	0,6	3,5	3,3
Cs ⁺	—	<0,5	<1	—	—	—	—	—	20	17,3	2,5	2,9
Na ⁺	119 370	131 818	4 700	140 484	1 966	14 220	31 540	24 390	54 000	4 890	20 533	1398
K ⁺	290	2 000	11 264	41 957	552	27 370	22 870	54 550	23 800	840	4 664	245
Mg ²⁺	190	850	17 500	47 789	119 000	80 480	74 100	93 110	100	0,08	40,1	7,3
Ca ²⁺	1 360	1 400	145 000	76 176	2 700	540	330	12 70	40 000	211	—	56
Sr ²⁺	—	60,0	5 347	1 300	—	9,7	7,7	10	—	—	2,1	—
Cl ⁻	184 220	206 000	331 500	259 106	305 975	127 290	280 730	338 020	184 000	8 870	43 790	1927
Br ⁻	114	109	8 800	6 100	8 500	4 890	2 520	3 280	700	—	54,8	—
I ⁻	Не обна- ружено	Не обна- ружено	—	450	25	6,5	<1	<1	—	—	0,9	—
B	—	30	250	20 000	—	1 470	300	27	525	203	586	30
SO ₄ ²⁻	4 100	5 450	222	7 400	Не обна- ружено	5 580	7 270	30 970	10	290	Не обна- ружено	72
HCO ₃ ⁻	38	134	908	1 600	1 305	—	—	—	—	—	595	35
Na/K	411,6	65,9	0,42	3,3	3,56	0,52	1,38	0,45	2,27	5,8	4,4	5,7
K/Rb	—	—	187,7	59,9	5,75	1 244	336	747	238	1 400	1 332,6	74,2

Продолжение табл. 32

Компоненты	Надсолевые рассолы галогенных формаций		Внутри- и подсолевые рассолы галогенных формаций						Углекислые и термальные воды **			
	гали- товых С _{1us} , (1) *	калий- ных Рkg, (2)	Ангаро- Ленский бассейн С _{1us} , (2)	Бассейн Пара- докс (США)** С ₂₊₃ , (3)	Северо- Каспий- ский бассейн Рkg, (4)	Южный Гарц (цех- штейн) Р (5)	Заале (цех- штейн) Р (5)	Стасс- фурт (цех- штейн) Р (5)	Солтон- СИ (США) (6)	Эль- Татио (Чили) (7)	Арма (Япония) (8)	Вайракей (Новая Зеландия) (9)
K/Cs Cl/Br T, °C	— 1 616 —	— 1 889,9 11,5	— 37,7 —	— 42,5 До 100	— 36,0 —	— 26,0 —	— 111,4 —	— 103,0 —	1 190 26,29 340	48,5 — 150—260	1 865,6 799,1 94	84,5 — До 255
Общая ми- нерализа- ция pH	310 680	347 587	510 640	439 000	429 500	406 480	416 840	542 310	332 000	15 100	76 100	4000
	7,6	7,2	4,0	5—7	3,8	—	—	—	5,5	7,15	5,8	6,6—8,2
Формула химического состава	$\frac{Cl98SO_4 1,6}{M_{310} (Na + K) 98,5}$	$\frac{Cl98}{M_{348} (Na + K) 98}$	$\frac{Cl99}{M_{511} Ca77Mg15 (Na + K) 7,5}$		$\frac{Cl99}{M_{429,5} Mg98}$						$\frac{Cl99}{M_{76,1} (Na + K) 73}$	$\frac{Cl96}{M_4 (Na + K) 95}$

* Цифры в скобках означают литературный источник: 1 — [Е. В. Пиннекер, 1966]; 2 — данные авторов; 3 — [Е. I. Mayhew, E. V. Neulman, 1965]; 4 — [Л. В. Славянова, М. С. Галицын, 1970]; 5 — [A. Herrmann, 1961]; 6 — [A. Эллис, 1970]; 7 — [H. Cusicangui, W. Mahon, A. Ellis, 1976]; 8 — [K. Kimura, Y. Yokoyama, Ikeda, 1954]; 9 — [R. M. Golding, M. S. Speer, 1961].

** Данные приведены в миллиграммах на килограмм.

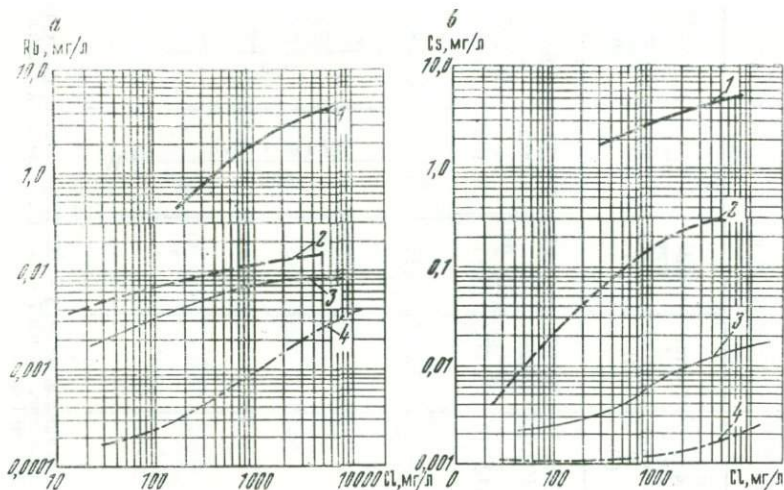


Рис. 27. Зависимость средних содержаний рубидия (а) и цезия (б) в углекислых водах от их хлоридности (по Н. Г. Петровой)

1 — кристаллические породы (AR—N) в районах позднечетвертичного магматизма и зонах глубинных разломов с аномально высокими значениями теплового потока; 2 — те же породы в районах с нормальной геотермической ситуацией; 3 — песчано-сланцевые и вулканогенные породы ($J_1 + J_2$); 4 — карбонатные породы

ния и калия, являются низкие величины K/Rb и Li/Rb (K/Rb уменьшается до $n \cdot 100$, а Li/Rb — до <1).

В рессолах артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин альпийской зоны складчатости обнаружены содержания (в мг/л): лития до 80—210, рубидия до 10—50, цезия до 1—4. Воды с такими содержаниями редких щелочных элементов формируются преимущественно в терригенных песчано-глинистых породах. Эти воды обычно имеют $Cl-HCO_3-Na$, $Cl-Na$, $Cl-Na-Ca$ состав, а их минерализация изменяется в пределах от 50 до 340 г/л. Внутри поясов краевых прогибов и межгорных впадин альпийской системы максимальные содержания рубидия, цезия приурочены к подземным водам структур, имеющих максимальные значения геотермического градиента и вследствие этого повышенные содержания CO_2 в газовом составе и HCO_3^- в общем химическом составе (при $r HCO_3^{2-} > r SO_4^{2-}$ по Л. С. Балашову). Классическим примером таких структур является изученный Л. С. Балашовым и Г. К. Павленко Кавказский артезианский бассейн. По данным этих авторов, содержания редких щелочных элементов в названном артезианском бассейне находятся в положительной корреляционной связи с концентрациями калия, при этом рассолы с их максимальными содержаниями имеют относительно низкие значения Na/K (15—30).

Углекислые термальные воды альпийской зоны могут содержать (в мг/л): лития до 100—320, рубидия до 10 и цезия до 20;

имеют $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$, $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ и Cl—Na состав и обычно небольшую минерализацию до 35 г/л (см. табл. 32). Распределение редких щелочных элементов в углекислых водах определяется литолого-геохимическими особенностями пород (рис. 27). Обычно углекислые воды с высокими содержаниями этих элементов формируются в песчано-сланцевых и кристаллических породах, при этом максимальные содержания элементов наблюдаются в тех случаях, когда эти породы в территориальном и временном отношениях тяготеют к галогенным формациям или эпохам галогенных формаций. Углекислые воды с высокими содержаниями редких щелочных элементов имеют целый ряд необычных геохимических особенностей. Помимо высокой хлоридности, они характеризуются значительными концентрациями калия, низкими величинами Na/K (до 5 и менее), K/Rb (до 40), K/Cs (до 30) и Rb/Cs (~ 1). При этом наблюдается высокая степень корреляции K—Li , K—Rb , K—Cs .

Детальное изучение геохимии углекислых вод, обогащенных редкими щелочными элементами, показало, что для формирования таких вод необходимы следующие условия: наличие пород с повышенными содержаниями редких щелочных элементов; существование в этих породах вод с высокой хлоридностью; наличие в структурах высоких геотермических градиентов (более 3—5° C/100 м).

Поскольку перечисленные условия в земной коре зональны, то и распространение углекислых вод, обогащенных редкими щелочными элементами, является зональным. Эти воды формируются преимущественно в гидрогеологических структурах внутренней части и внешней зоны альпид, характеризующихся высокой геотермической напряженностью и широким распространением хлоридных вод.

Типичными в этом отношении являются структуры миогеосинклинальной и особенно эвгеосинклинальной зон альпид. В СССР это структуры Кавказа, а за рубежом — структуры Западных штатов США, Японии, Италии, Тибета, Ирана, Афганистана.

Существует два основных источника поступления щелочных элементов в подземные воды — морские воды и породы земной коры.

Вследствие значительной растворимости соединений щелочных элементов с анионами подземных вод (при 20° C растворимость в воде составляет, в г/кг: NaCl 359, KCl 344, LiCl 832, RbCl 911, CsCl 1865), при испарительном концентрировании морской воды щелочные элементы длительное время сохраняются в растворе. Натрий осаждается на галитовой стадии сгущения ($M = 270\text{—}320$ г/кг), калий — на сильвинитовой и карналлитовой стадиях ($M > 320$ г/кг), рубидий и цезий соосаждаются с калийными солями, особенно с карналлитами; литий способен концентрироваться в рассолах вплоть до эвтоники.

В результате экспериментальных исследований по солнечному испарительному концентрированию морской воды [И. К. Жереб-

цова, Н. Н. Волкова, 1966; Т. В. Галаховская, 1967 г.] были получены следующие максимальные концентрации щелочных элементов (в мг/л): Li 31, Na 103 000, K 28 900, Rb 9,4 (см. табл. 13). Отсюда при решении вопроса о происхождении высоких концентраций редких щелочных элементов в подземных водах возможны следующие предположения: если источником этих элементов являлись морские воды, то необходимо допустить, что эти воды имели большие исходные концентрации редких щелочных элементов, если же этого не было, то причиной дополнительно высоких концентраций редких щелочных элементов является массоперенос породы—вода (растворение, выщелачивание, ионный обмен). Последнее решение особенно предпочтительно для углекислых вод, которые при относительно малой минерализации (~35 г/л) могут содержать десятки миллиграммов на литр лития и единицы миллиграммов на литр рубидия и цезия (см. табл. 32). В сочетании с литолого-геохимическим контролем распределения элементов в углекислых водах это означает, что основным источником редких щелочных элементов для углекислых вод являются водовмещающие породы, а основным процессом, приводящим к накоплению этих элементов в таких водах, является процесс взаимодействий в системе вода—порода. Гидрогеологические условия формирования хлоридных вод, обогащенных редкими щелочными элементами — малая проницаемость пород (10^{-4} — 10^{-5} мкм²), их малая пористость (< 5—10%), медленное движение вод в гидрогеологических структурах (обмен происходит в течение сотен и видимо тысяч лет, а некоторые гидротермальные системы существуют в течение 10^5 — 10^6 лет) обеспечивают протекание взаимодействий в системе вода—порода по внутридиффузионной кинетике, являющихся медленными и имеющими значение только в разрезе геологического времени [С. И. Смирнов, 1974]. Из-за сильного влияния фактора времени они трудно моделируемы — при кратковременных экспериментах в условиях высоких температур и давлений получить те максимальные содержания лития, рубидия и цезия, которые известны в углекислых водах, трудно. Тем не менее из экспериментальных работ новозеландских исследователей [А. Эллис, 1975] очевидно, что гидротермальная система при отношении объема горных пород к водам, равном 10: 20 (такие соотношения близки к существующим природным условиям), может продуцировать в результате реакций их взаимодействия термальную воду с составом, типичным для систем типа Вайракей, Бродлендс, Каверау ($M = 4$ — 6 г/л, Cl—Na состав, содержания лития 10—13 мг/л, рубидия и цезия 1—3 мг/л, бора 20—100 мг/л).

Интенсивность процессов, протекающих по внутридиффузионной кинетике, увеличивается с ростом температуры, поэтому возрастание геотермических градиентов в гидрогеологических структурах обычно приводит к увеличению концентраций щелочных элементов в углекислых водах. Визуально такая ситуация находит отражение в тяготении углекислых вод с высокими содержаниями

редких щелочных элементов к очагам позднечетвертичного (современного) магматизма, а также к зонам современных региональных глубинных разломов (см. рис. 27).

На основе развивающейся в настоящее время теории геохимических термометров, использующей связь концентраций и соотношений в системе Na—K—Ca с температурой вод, формирующихся при межфазовых взаимодействиях (например, вода—алюмосиликаты), можно установить порядок температур, при которых формируются воды определенного химического состава. Исходя из формул [R. O. Fournier, A. Truesdell, 1973; A. Truesdell, 1976], температуры образования тех соотношений между Na, K, Ca, которые существуют в углекислых водах с высокими содержаниями Li, Rb, Cs, B, изменяются от 100 до 250° С.

При таких температурах процессы перехода редких щелочных элементов из пород в воду становятся более интенсивными при возрастании концентраций хлора в системе. Наши экспериментальные работы по выщелачиванию редких щелочных элементов из кислых интрузивных пород растворами различного химического состава (NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KCl) показали, что в хлоридных средах наблюдается максимальная интенсивность извлечения этих элементов. Внутри этих сред степень извлечения редких щелочных элементов возрастает с ростом концентраций калия в растворе.

При формировании углекислых хлоридных вод в условиях высоких температур и давлений редкие щелочные элементы по интенсивности перехода в воду располагаются в следующий ряд: $\text{Cs} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$ при обычном $\text{Na} > \text{Li} > \text{Cs} > \text{K} > \text{Rb}$, что определяет снижение в таких водах величин Na/K , K/Rb , K/Cs и Rb/Cs . Последнее уже достаточно хорошо изучено на примере многих районов распространения углекислых термальных вод (Новая Зеландия, Западные штаты США, Кавказ) и подтверждено экспериментально [A. Ellis, 1970; С. Р. Крайнов 1973].

Щелочные элементы являются типичными катионогенными элементами, их основные состояния в подземных водах с минерализацией < 35 г/л простые (гидратированные) катионы. По расчетам Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста, в морской воде 99% натрия и калия находится в виде Na^+ и K^+ . В водах с большой минерализацией комплексобразование щелочных элементов становится более заметным. В этом находит отражение явление ассоциации сильных электролитов [А. С. Соловкин, 1971]. В табл. 33 приведены константы комплексных соединений, образуемых щелочными элементами.

Закомплексованность щелочных элементов в подземных водах различной минерализации приведена в разделе II.1. Б. Н. Рыженко установил, что с ростом температуры устойчивость комплексных соединений щелочных элементов возрастает (рК увеличиваются до 3—5) [Б. Н. Рыженко, 1977]. Это означает, что при температуре 200—300° С закомплексованность щелочных эле-

pK комплексных соединений щелочных элементов с анионами подземных вод при 18–25° С (I ступень) *

Элемент	ОН ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
Li ⁺	0,18 (1) **	—	-2,77 (3)	—	—	0,64 (1)
Na ⁺	-0,48 (1)	—	-0,256 (4)	-0,25 (2)	1,27 (2)	0,70 (3)
K ⁺	-0,5 (3)	-0,7 (3)	—	—	—	0,85 (3)
Rb ⁺	—	-0,55 (3)	—	—	—	—
Cs ⁺	—	-0,39 (3)	—	—	—	—

* Большая часть констант дана при ионной силе, равной нулю.

** Цифры в скобках обозначают литературные источники: 1 — [Справочник химика, 1964]. 2 — [Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст, 1968]. 3 — [R. Smith, A. Martell, 1977]. 4 — [R. Robinson, 1971]. 5 — [J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, 1958].

ментов в подземных водах (особенно рассолах) может возрастать до 50—90%.

Основной причиной осаждения щелочных элементов из подземных вод является их ионообменная сорбция глинистыми образованиями. В соответствии с энергией гидратации по способности к ионообменной сорбции щелочные элементы располагаются в следующий ряд: Cs > Rb > K > Na > Li. Этот теоретический ряд несколько не соответствует эмпирическому, наблюдаемому в природных водах: Cs > Li > Rb > K > Na. Он искажается литием, который, обладая минимальным R_i , входит в октаэдрические пустоты решеток глин (особенно глин монтмориллонитовой группы).

По способности сорбировать щелочные элементы основные минералы глин располагаются в следующий ряд: монтмориллониты > гидрослюды > каолиниты. При прочих равных условиях сорбция щелочных элементов из вод натриевого состава происходит более интенсивно, чем из вод кальциевого состава. Это связано с большей конкурентноспособностью кальция в ионообменных процессах (см. раздел VII.3). В связи с большим распространением глин монтмориллонитовой группы в аридной зоне и высокими содержаниями натрия в ее водах, редкие щелочные элементы из подземных вод этой зоны изымаются с большей интенсивностью чем из вод гумидной зоны.

Распространение щелочных, особенно редких, элементов в подземных водах используется в практических целях в двух случаях.

1. Использование редких щелочных элементов в качестве гидрогеохимических показателей месторождений редких элементов. Литий и рубидий служат универсальными гидрогеохимическими поисковыми признаками многих месторождений редких элементов, особенно пегматитовых, пневматолито-гидротермальных, связанных с формациями кислых и щелочных пород. Цезий

обычно является специальным гидрогеохимическим признаком месторождений, содержащих цезиевую минерализацию (поллуцит, лепидолит). В общей схеме гидрогеохимической зональности грунтовых вод наиболее протяженные и контрастные ореолы формируются в зоне грунтовых вод выщелачивания. В зоне континентального засоления водные ореолы редких щелочных элементов вокруг месторождений угнетены и имеют незначительную контрастность. Причиной этого, с одной стороны, являются повышенные фоновые концентрации элементов, а с другой — более интенсивное извлечение элементов из вод глинами монтмориллоновой группы, широко распространенных в аридной зоне. Последнее приводит к развитию лучших вторичных ореолов в твердой фазе (в рыхлых отложениях и почвах).

Поисковыми признаками месторождений могут быть не только абсолютные концентрации элементов в водах. Не меньшее значение имеют изменения соотношений между элементами и характер корреляционных связей между ними. Так, известно, что в ореольных водах пегматитовых и пневматолито-гидротермальных месторождений происходит достаточно сильное снижение величин K/Rb и K/Cs .

2. Использование подземных вод, обогащенных щелочными элементами, в качестве сырьевого источника этих элементов (см. главу XII).

Х.2. Магний, кальций, стронций, барий

Магний и кальций принадлежат к числу главных компонентов подземных вод, составляющих основу их химического состава, стронций и барий — микрокомпоненты подземных вод. В физико-химическом отношении эти элементы являются переходными к элементам-комплексообразователям. У наиболее отрицательных из них (Mg, Ca) комплексные состояния в подземных (особенно минерализованных) водах имеют уже существенное значение.

Содержания рассматриваемых элементов в океанической воде по данным Э. Д. Гольберга, Р. Хорна, А. П. Виноградова составляют (в мг/л): Mg 1297—1350; Ca 400—408; Sr 8—8,5; Ba 0,03. Величина Ca/Sr в воде океана равна ~50, Ca/Mg — 0,3. Содержания элементов в подземных водах изменяются в очень широких пределах. Максимальные содержания приблизительно составляют (в мг/л): Mg 110 000; Ca 205 000; Sr 10 000; Ba 400.

В грунтовых водах наибольший практический интерес представляет стронций. Это биологически активный элемент и поэтому его содержания нормируются в гостах на питьевые воды. В соответствии с ГОСТ 2874—73 ПДК стронция в подземных водах, используемых для питьевого снабжения, равен 2 мг/л. Это нормируемое содержание стронция близко к фоновым его содержаниям в маломинерализованных водах. Последние изменяются

в связи с гидрогеохимической зональностью от <1 мг/л в грунтовых водах наиболее увлажненных районов зоны выщелачивания до 20—30 мг/л в наиболее аридных районах зоны континентального засоления. Поэтому грунтовые воды сухостепных и пустынных ландшафтов Казахстана и Средней Азии достаточно часто содержат повышенные по сравнению с ПДК концентрации стронция.

В общей схеме гидрогеохимической зональности содержания стронция в грунтовых водах, а также в пластовых водах артезианских бассейнов возрастают с ростом их минерализации, особенно при увеличении содержания в них кальция и сульфатов. На фоне этой региональной гидрогеохимической зональности существуют локальные возрастания содержания стронция в подземных водах в случае их формирования в породах, обогащенных стронцием. В связи с этим существуют районы и регионы с повышенным по сравнению с фоном уровнем содержания стронция в подземных водах. Обычно это районы распространения гипсоносных пород. Так, в $\text{SO}_4\text{—Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca}$ водах гипсоносного нижнесарматского водоносного горизонта Молдавии содержания стронция возрастают до 20—25 мг/л. В $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca}$ и $\text{SO}_4\text{—Ca}$ водах гипсоносных пород верхнефаменского горизонта Московского артезианского бассейна содержания стронция достигают 20 мг/л. В пределах этого бассейна содержания стронция до 15 мг/л обнаружены также в маломинерализованных водах среднего карбона. Повышенные содержания стронция (5—15 мг/л) известны также в подземных водах пермских гипсоносных пород Русской платформы и Предуральяского прогиба. Локальные возрастания содержания стронция в подземных водах характерны для участков распространения целестина и прочих стронций-содержащих минералов, а также для районов распространения рифовых карбонатных массивов, породы которых обычно обогащены стронцием.

Распределение стронция в маломинерализованных водах ограничивается произведением растворимости (при 18—25° С SrCO_3 $5 \cdot 10^{-10}$ и SrSO_4 $2,1 \cdot 10^{-7}$). Поэтому содержания стронция в таких подземных водах уменьшаются с ростом концентраций CO_3^{2-} и в связи с этим щелочные $\text{HCO}_3(\text{CO}_3)\text{—Na}$ воды содержат минимальные концентрации стронция. Околонейтральные воды обычно характеризуются недосыщением SrSO_4 . Но с ростом концентраций SO_4^{2-} величина $a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$ быстро достигает $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$, и при содержаниях $\text{SO}_4 > 1000$ мг/л маломинерализованные воды становятся пересыщенными по отношению к SrSO_4 . Поэтому обычный предел содержания стронция в маломинерализованных сульфатных водах составляет 20—30 мг/л. Величина Ca/Sr в грунтовых и маломинерализованных водах изменяется от 20 до 400 и более. Эти отношения имеют важное биогеохимическое значение. При малых значениях Ca/Sr в водах (<100) использование этих вод для питьевого снабжения может привести к возникновению среди

Химический состав внутри- и подсолевых рассолов с высокими содержаниями стронция, мг/л

Компоненты	Ангаро-Ленский бассейн Є ₁ (1) *	Аму-Дарьинский бассейн J ₃ (2)	Тунгусский бассейн Є ₁ (3)
NH ₄ ⁺	1,050	227	—
Na ⁺	17 360	40 667	37 990
K ⁺	20 550	—	20 700
Mg ²⁺	13 300	31 130	9 340
Ca ²⁺	144 220	76 930	73 450
Sr ²⁺	8 070	4 000	3 680—8 380
Cl ⁻	337 510	275 900	232 460
Br ⁻	7 210	1 728	4 512
I ⁻	5,7	5	13
SO ₄ ²⁻	90	—	63
HCO ₃ ⁻	571	—	430
Ca/Sr	17,87	19,2	20,0—8,76
Cl/Br	46,8	159,7	51,5
Общая минерализация	541 900	443 000	380 090
pH	6,2	—	6,25
Формула химического состава	M ₅₄₂ Ca ₇₅ Mg ₁₁ (Na + K) 13	—	M ₃₈₀ Ca _{55,5} Na _{22,5} Mg _{11,5}

* Цифры в скобках означают литературный источник: 1 — [Е. В. Пиннекер, 1966]; 2 — [Л. Г. Соколовский, В. И. Седлецкий, 1970]; 3 — [В. И. Вожов, 1969].

населения Уровской эндемии (болезнь Кашина—Бека). Значения Ca/Sr обычно уменьшаются с ростом минерализации, поэтому в грунтовых водах аридной зоны это отношение имеет минимальные значения (<100).

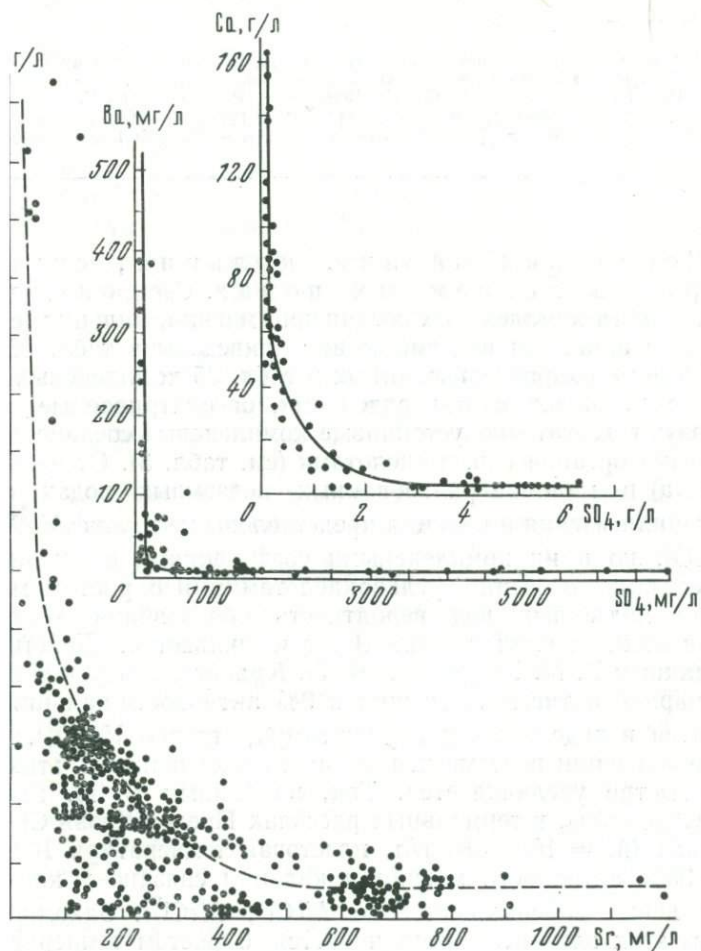
Максимальные содержания в подземных водах магния, кальция, стронция, бария приурочены к внутри- и подсолевым рассолам галогенных формаций. Они представляют метаморфизованные рассолы солеродных бассейнов, имеют Cl—Mg, Cl—Mg—Na, Cl—Mg—Ca, Cl—Ca—Mg, Cl—Ca—Na состав и максимальную для подземных вод минерализацию 400—650 г/л. Геохимической особенностью этих вод являются очень низкие значения $r_{Na/Cl}$ (<0,1) и Cl/Br (<50). Анализы таких вод приведены в табл. 34. Cl—Mg, Cl—Mg—Na, Cl—Mg—Ca рассолы известны в районах галогенных формаций юго-востока Русской платформы (P₂), Средней Азии (J₃), Восточной Африки (N), Западной Европы (P₂). Содержание магния в этих рассолах достигает 110 000 мг/л, а величина Ca/Mg снижается до <0,1. Содержания магния в концентрированных Cl—Mg и Cl—Mg—Na рассолах близки к тем его содержаниям, которые получены при испарительном концентрировании морской воды на данных стадиях сгущения.

Последние равны 10 000—128 000 мг/л (см. табл. 13). Что же касается кальция, стронция и бария, то их содержания в Cl—Mg и Cl—Mg—Na рассолах обычно невелики: Ca — единицы граммов на литр, Sr \ll 1 г/л, Ba < 10 мг/л.

Увеличение концентраций этих элементов происходит на стадии метаморфизации Cl—Mg и Cl—Mg—Na рассолов в Cl—Ca—Na рассолы. На этой стадии, характеризующейся не только сменой геохимического типа вод (50—90 мг/экв % магния заменяется на кальций, а величина Ca/Mg возрастает до 10), но и увеличением минерализации от 350 до 650 г/л, содержание кальция возрастает до 206 000 мг/л, стронция — до 10 000 мг/л, бария до 385 мг/л. При метаморфизации рассолов содержания стронция и бария возрастают соответственно с ростом концентрации кальция. Содержания кальция, стронция, бария в Cl—Ca—Na рассолах ограничивается PP_{MeSO_4} , поэтому возрастают с уменьшением концентраций SO_4^{2-} (рис. 28). В хлоридных рассолах с минимальными содержаниями SO_4^{2-} концентрации щелочноземельных элементов определяются уже не PP_{MeSO_4} , а растворимостью их хлоридов. Эта растворимость очень велика и при 20° С составляет (в г/кг): BaCl₂ 362, SrCl₂ 508, MgCl₂ 548, CaCl₂ 745. Величина Ca/Sr в Cl—Ca—Na рассолах обычно низкая, в наиболее метаморфизованных водах с максимальными содержаниями кальция она составляет ∞ 10—45.

Cl—Ca—Mg и Cl—Ca—Na рассолы, обогащенные стронцием (в г/л), имеются во многих районах галогенных формаций (см. табл. 34). Их классические примеры известны в кембрийских формациях Ангаро-Ленского и Тунгусского бассейнов в верхнеюрских формациях Средней Азии, в девонских породах Припятской впадины, в цехштейне Западной Европы. Происхождение высоких концентраций кальция, стронция, бария в крепких рассолах является одной из сложнейших проблем в геохимии подземных вод, так как при концентрировании современных морских вод эти элементы осаждаются на первых стадиях (гипсовая и галитовая) галогенеза, а максимальные содержания кальция и стронция, полученные при экспериментальном концентрировании морских вод, достигают соответственно всего 1500 и 47 мг/л. В настоящее время высокие концентрации кальция и стронция в крепких рассолах объясняют процессами взаимодействия и массопередачи в системе порода—первичные рассолы Cl—Mg—Na состава. В результате этого взаимодействия происходит вытеснение кальция и стронция из кристаллической решетки твердой фазы магнием жидкой фазы. Общие схемы метаморфизации магниевых рассолов в кальциевые рассмотрены в разделе VII.4. При этой метаморфизации геохимическая история стронция близка к таковой кальция. Увеличение концентраций кальция в рассолах всегда сопровождается коррелятивным увеличением концентраций стронция. По данным А. В. Кудельского, изучившего геохимию строн-

рассолах, коэффициент корреляции Ca—Sr равен 0,678 ($n =$ Средние содержания стронция в рассолах с глубиной аются следующим образом (в мг/л): надсолевой комплекс утрисолевой 1349, подсолевой 1869,08. При этом в рас- досолевых терригенных отложений средние содержания (1243,97 мг/л) меньше, чем в рассолах подсолевых кар- : отложений (2250,5 мг/л). В результате массопередачи в рассолы из пород наблюдается уменьшение его кон- й в этих породах. В частности известно, что процесс ической доломитизации сопровождается уменьшением со- л в твердой фазе не только кальция, но и стронция.



зависимость содержаний кальция, стронция и бария в крепких и сверх- рассолах Ангаро-Ленского (кальций) и Волго-Уральского бассейнов заний сульфат-иона (по С. Л. Шварцеву)

**рК комплексных соединений магния, кальция, стронция, бария
(18—25° С) ***

Элемент	ОН ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Mg ²⁺	2,6 (1)	1,80 (2, 4)	1,16 (3, 7)	3,4 (3, 7)	2,36 (1, 3, 7)
Ca ²⁺	1,3 (3)	1,10 (4)	1,13 (6)—1,26 (3, 7)	3,2 (3, 7)	2,31 (1, 3, 4, 7)
Sr ²⁺	0,8 (4)	0,1 (4)	1,24 (8)	—	2,55 (4)
Ba ²⁺	0,60 (4)	-0,3 (4)	0,52 (8)	—	2,7 (4)

* Большая часть констант относится к ионной силе, равной нулю.

** Цифры в скобках обозначают литературный источник: 1 — [Справочник химика, 1964]; 2 — [L. Sillen, A. Martell, 1964]; 3 — [P. M. Garrels, Ч. Л. Крайст, 1968]; 4 — [R. Smith, A. Martell, 1977]; 5 — [M. Cadek, 1971]; 6 — [E. Reardon, 1973]; 7 — [I. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, 1958]; 8 — [F. Nakajama, 1969].

Состояния магния, кальция, стронция, бария в подземных водах. Сведения о константах неустойчивости комплексных соединений магния, кальция, стронция, бария с анионами подземных вод приведены в табл. 35.

Помимо охарактеризованных в табл. 35 комплексных соединений с неорганическими аддендами, рассматриваемые элементы образуют достаточно устойчивые комплексные соединения с природными органическими кислотами (см. табл. 3). Отсюда следует, что: а) в маломинерализованных подземных водах основные состояния магния и кальция представлены не только Me^{2+} , $MeSO_4^0$, $MeCO_3^0$, но и их комплексными соединениями с органическими веществами, особенно фульвокислотами; б) с ростом минерализации подземных вод вероятность образования комплексных соединений магния и кальция увеличивается. Действительно, по данным Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста, в морской воде 13% суммарной активности магния и 9% активности кальция уже находятся в виде ионных пар (преимущественно $MeSO_4^0$). С ростом минерализации подземных вод закомплексованность этих элементов быстро увеличивается. Так, по данным Б. Н. Рыженко и Г. А. Волкова, в термальных рассолах Предкавказья Cl—Na—Ca состава ($M = 100—330$ г/л, пластовая температура 100—159° С) 50—95% активности магния и кальция связано в комплексные соединения (преимущественно $MeCl^+$, $MeCl_2^0$). Закомплексованность этих элементов увеличивается с ростом температуры, так как устойчивость хлоридных комплексных соединений щелочноземельных элементов, особенно магния, при температуре 100° С возрастает до $10^4—10^6$.

Основными процессами, приводящими к осаждению магния, кальция, стронция и бария из подземных вод, являются: а) образование малорастворимых соединений с анионами подземных вод; б) сорбционное соосаждение с карбонатами и сульфатами других элементов; в) ионообменная сорбция глинистыми образованиями.

Малые произведения растворимости карбонатов (ПР от $n \cdot 10^{-6}$ для $MgCO_3$ до $n \cdot 10^{-10}$ для $SrCO_3$), сульфатов (ПР от $n \cdot 10^{-5}$ для $CaSO_4$ до $n \cdot 10^{-10}$ для $BaSO_4$) и фторидов (ПР от $n \cdot 10^{-6}$ для BaF_2 до $n \cdot 10^{-11}$ для CaF_2) означают, что: а) распространение и содержания этих элементов в подземных водах обычно ограничиваются концентрациями CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- ; б) осаждение кальция, магния в виде карбонатов, сульфатов и фторидов должно быть широко распространено в сфере деятельности подземных вод. Но выполнение условия $a_{Me^{2+}} \cdot a_{A^{n-}} > ПР_{MeA_n}$ еще не означает обязательного осаждения соединения MeA_n , так как в подземных водах всегда возможны пересыщенные метастабильные состояния и процессы комплексообразования (см. раздел VII.3). Часто делают выводы о многократных пересыщениях подземных вод $CaCO_3$, $CaSO_4$, не учитывая комплексообразования, которое, снижая активную концентрацию свободных ионов Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , отрицательно действует на процессы осаждения. Отрицательное его влияние на осаждение соединений щелочноземельных элементов возрастает с увеличением минерализации подземных вод, т. е. с ростом степеней ассоциации ионов. В связи с этим расчет пересыщений подземных вод кальцием, магнием, стронцием, барием, без учета явлений комплексообразования, не может считаться достоверным.

Поскольку стронций, барий образуют плохорастворимые соединения с сульфатами и карбонатами, то в соответствии с правилом Панета—Фаянса эти элементы должны сорбционно соосаждаться из подземных вод при образовании любых карбонатов и сульфатов. При этом возможны и изоморфные замещения $Ca^{2+}—Sr^{2+}$, $Ca^{2+}—Mg^{2+}$, $Sr^{2+}—Ba^{2+}$, так как разница между ионными радиусами в перечисленных парах невелика. Сорбционные и изоморфные соосаждения определяют наличие повышенных концентраций стронция (0, $n\%$) в эпигенетических карбонатах и сульфатах кальция.

И, наконец, существенное значение в извлечении магния, кальция, стронция, бария из подземных вод имеют катионообменные процессы. По энергии к обмену на глинах ионы щелочноземельных элементов располагаются в ряд, соответствующий уменьшению их энергии гидратации: $Me^{1+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ и определяющий: а) способность ионов щелочноземельных элементов вытеснять ионы щелочных элементов из поглощенного комплекса глинистых пород; б) фракционирование щелочноземельных элементов при эпигенетических процессах. Одним из

последствий такого фракционирования является значительный диапазон изменений величин Ca/Sr в подземных водах, особенно маломинерализованных. Рассмотренные особенности и ряды катионообменных замещений щелочноземельных элементов осложняются магнием, который более поглощается породами, чем кальций. Это связано с большей энергетической выгодностью обмена $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ [В. И. Лебедев, 1965], а также с тем, что магний, имея минимальный среди щелочноземельных элементов R_i ($0,74 \cdot 10^{-8}$ см), поглощается кристаллической структурой многих гипергенных минералов.

Распространение магния, кальция, стронция и бария в подземных водах используется в практических целях в двух случаях.

1. Использование магния, стронция, бария при гидрогеохимических поисках. В зоне интенсивного обмена магний является универсальным гидрогеохимическим поисковым признаком месторождений, связанных с ультраосновными породами (например, хромитовые), а в более глубоких горизонтах — поисковым признаком месторождений калийных солей; стронций является поисковым признаком собственных месторождений (целестиновые и др.), а также месторождений, связанных с щелочными породами (карбонатиты и др.); барий является поисковым признаком многих гидротермальных месторождений, особенно содержащих барит ($BaSO_4$) и витерит ($BaCO_3$).

Гидрогеохимическими поисковыми признаками являются не только содержания элементов, но и соотношения между ними, например, Ca/Sr , Sr/Ba , и др. Так, в ореольных водах месторождений целестина величина Ca/Sr снижается до 5—15.

В районах, перспективных на калийные соли, в качестве гидрогеохимического показателя используют величину rMg/rCl рассолов, позволяющую отличать рассолы выщелачивания от седиментационных рассолов, являющихся продуктом концентрирования морской воды. Рассолы выщелачивания калийных солей обычно имеют значения rMg/rCl меньшие, чем при данной степени сгущения морской воды [М. Г. Валяшко, И. К. Жеребцова, Л. З. Садыков, 1966].

2. Использование подземных вод, обогащенных магнием и стронцием, в качестве промышленного источника этих элементов. В настоящее время в США магний как побочный продукт при комплексном использовании рассолов извлекают из рассолов Сильвер-Пик, Большого Соленого озера, Боннвил, Снайдер; а в Израиле — из рассолов Мертвого моря; кальций как побочный продукт извлекают в США из рассолов оз. Бристоль, а в Израиле — из рассолов Мертвого моря [В. А. Названова, 1974 г.]. Учитывая широкое региональное распространение рассолов, обогащенных стронцием, видимо, можно ожидать экономически выгодного извлечения из них и этого элемента. Подробно этот вопрос рассмотрен в главе XII.

Х.3. Медь, цинк, свинец

Эти элементы, будучи 18-электронными элементами-комплексобразователями, имеют много общих гидрогеохимических черт. В гидрогеохимических системах медь, цинк и свинец присутствуют преимущественно в двухвалентной форме, но известны также соединения одновалентной меди. По значениям электроотрицательности они располагаются в следующий ряд: $Pb_{733}^{2+} < Cu_{750}^{2+} < Zn_{860}^{2+} < Cu_{984}^{2+}$. Это соответствует увеличению кислотных свойств гидроокисей элементов в правую сторону. Общими и важными свойствами меди, цинка, свинца являются: а) низкие PR гидроокисей (при 18—25° С $PR_{Cu(OH)_2} 2,2 \cdot 10^{-20} < PR_{Zn(OH)_2} 1 \cdot 10^{-17} < PR_{Pb(OH)_2} 9,1 \cdot 10^{-16}$); это означает, что в системе $Me^{2+} - H_2O$ рН начала осаждения элементов из 0,01 М раствора изменяется от 5,4 для меди до 6—7 для цинка и свинца; б) малые растворимости карбонатов ($PR_{PbCO_3} 3 \cdot 10^{-14} < PR_{ZnCO_3} 6 \cdot 10^{-11} < PR_{CuCO_3} 2,4 \cdot 10^{-10}$); в) хорошая растворимость сульфатов (при 20° С растворимость, г/кг: $ZnSO_4 541 > CuSO_4 205 > PbSO_4 0,042$) и хлоридов (при 20° С растворимость, г/кг: $ZnCl_2 3670 > CuCl_2 745 > PbCl_2 9,8$); г) амфотерность, определяющая образование ионов $HCuO_2^-$ при рН > 9 , $HZnO_2^-$ и $HPbO_2^-$ при рН $> 10-11$; д) способность к образованию многочисленных растворимых комплексных соединений с неорганическими и органическими аддендами подземных вод.

Из табл. 36 следует, что медь, цинк, свинец могут образовывать устойчивые соединения с OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Bg^- , I^- , Cl^- , HS^- . Рост рН подземных вод должен вызывать увеличение значимости комплексных соединений элементов с OH^- , HS^- и CO_3^{2-} . В результате уменьшения Eh подземных вод увеличивается значимость в них соединений одновалентной меди. Электродный потенциал реакции $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^-$, равный 159 мВ, означает, что при более низких потенциалах концентрация Cu^+ должна быть больше концентрации Cu^{2+} . Но в реальных условиях эти соотношения могут изменяться в зависимости от условий комплексобразования. В частности, известно, что в присутствии Cl^- , Bg^- , I^- , с которыми Cu^+ образует устойчивые комплексные соединения, Cu^+ существует в подземных водах при более высоких значениях Eh . Помимо неорганических комплексных соединений, медь, цинк, свинец образуют устойчивые комплексные соединения с органическим веществом подземных вод, особенно с фульвокислотами (см. табл. 3). В подземных водах значительная часть меди, а также часть свинца и цинка при наличии ФК находятся с ними в виде комплексных соединений. Эти свойства меди, цинка, свинца как комплексобразователей определяют зональность их состояний, соответствующую общей гидрогеохимической зональности подземных вод. В грунтовых водах преобладают соединения элементов с ФК, OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . В более минерализованных

РК комплексных соединений меди, цинка, свинца (18—25° С) *

Элемент	Степень комплекс- образования	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	HS ⁻	OH ⁻
Cu ²⁺	1	0—0,11	0,3	—	2,3	6—6,8	3—3,4	—	—	6,3—7,0
	2	—0,52	—	—	—	10,0	—	12,3	—	12—13,68
	3	—2,1	—	—	—	—	—	—	26—36,1	15,2—17,0
	4	—4,6	—	—	—	—	—	—	—	16,1—18,5
Cu ⁺	1	2,7	—	—	—	—	—	10,27	—	—
	2	4,94—5,54	5,89—8,1	8,76—8,9	—	—	—	12,2	—	—
	3	5,14—5,7	—	9,4	—	—	—	13,84	—	—
Zn ²⁺	1	0,43	—	—	2,3—2,49	5,5	3,0	2,2—2,4	—	4,1—5,0
	2	0,0	—	—	—	—	—	—	14,5	10,15—11,3
	3	0,5	—	—	—	—	—	—	15,7	13,14—14,37
	4	1,0	—	—	—	—	—	—	—	14,66—15,51
Pb ²⁺	1	1,43—1,64	1,15—1,77	1,93—2,3	2,2—2,75	6,0—7,0	3,0	2,42	—	6,2—6,9
	2	1,75—2,26	1,92—2,60	3,15—3,68	3,5	8,2—9,1	4,77	4,86	14,2—14,7	10,3—10,9
	3	1,7—2,08	2,8—3,3	3,9—5,52	—	—	5,23	6,2	15,46	13,3—13,9
	4	1,4—2,15	2,2—3,5	3,8—6,2	—	—	—	7,2	—	—

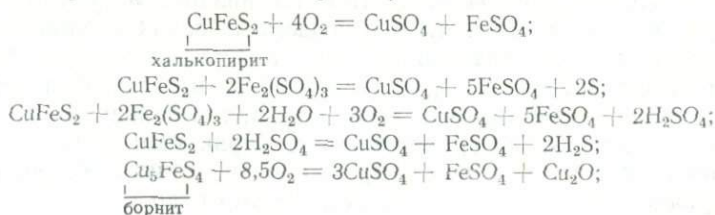
* При составлении таблицы были использованы опубликованные данные К. Б. Яцимирского, Л. Силдена и А. Мартелла, Я. Д. Фридмана, Н. Н. Барановой, А. М. Эленбогена, И. Л. Ходаковского, В. А. Федорова, Н. М. Николаевой, Я. А. Фиалкова, Дж. Н. Батлера, И. Бьеррума, Ю. Ю. Лурье, Р. Смита и А. Мартелла. Из этих материалов выбраны наиболее часто повторяющиеся и согласованные значения констант, преимущественно при ионной силе, равной нулю.

водах глубоких горизонтов земной коры главное значение имеют соединения элементов с Cl^- , Br^- , I^- . При увеличении концентраций сульфидной серы перенос меди, цинка, свинца осуществляется в виде $\text{Me}(\text{HS})_n^{2-n}$.

Средние содержания меди ($4,7 \cdot 10^{-3}\%$), цинка ($8,3 \cdot 10^{-3}\%$), свинца ($1,6 \cdot 10^{-3}\%$) в породах земной коры и их преобладающие формы в них (сорбционные и изоморфные) определяют только гаммовые содержания этих элементов в околонейтральных мало-минерализованных подземных водах. Более высокие содержания меди, цинка, свинца в подземных водах образуются при наличии в породах значительных источников и более доступных для подземных вод форм элементов или при образовании в подземных водах геохимической среды, способствующей удержанию и накоплению в них элементов. Существование таких условий определяет формирование нескольких геохимических типов подземных вод с высокими содержаниями меди, цинка, свинца (табл. 37): 1) кислые подземные воды сульфидных месторождений; 2) щелочные воды массивов щелочных пород; 3) $\text{Cl}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$, $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Na}$, $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Mg}$ рассолы глубоких структур земной коры.

Концентрации меди, цинка, свинца в подземных водах сульфидных месторождений увеличиваются вследствие растворения сульфидов, их окисления и сернокислотного разложения пород. Сульфиды меди, цинка, свинца являются плохорастворимыми соединениями ($\text{PP CuS } 6,3 \cdot 10^{-36}$; $\text{Cu}_2\text{S } 2,5 \cdot 10^{-48}$; $\text{ZnS } 6,9 \cdot 10^{-26} - 2,5 \cdot 10^{-22}$; $\text{PbS } 2,5 \cdot 10^{-27} - 3,6 \cdot 10^{-29}$), но это не означает, что они не могут служить источником элементов для подземных вод. Известно, что растворение сульфидов ($\text{MeS} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-}$) значительно возрастает в присутствии анионов, с которыми элементы образуют комплексные соединения, при этом интенсивность растворения увеличивается с ростом прочности этих комплексных соединений. Поэтому максимальное растворение сульфидов происходит в кислых и щелочных средах. При высоких температурах (180°C) растворение сульфидов приводит к переводу в раствор 0, $n-n$ мг/л меди, цинка, свинца.

В присутствии кислорода и других окислителей ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 сульфиды окисляются с образованием хорошо растворимых сульфатов. В качестве примера приведем несколько реакций, характеризующих окислительное преобразование сульфидов (по С. С. Смирнову и В. В. Щербине).



Химический состав подземных вод с высокими содержаниями меди, цинка, свинца, мг/л

Компоненты	Кислые воды сульфидных месторождений		Рассолы глубоких структур			
	Урал, Гайское месторождение (1) *	Урал, Блявинское месторождение (1)	Челекен, Красноцветная толща (2)	Красное море, впадина Атлантик (3)	Магдебург, цехштейн (4)	Ангаро-Ленский бассейн (5)
1	2	3	4	5	6	7
H ⁺	12,6	1,4	—	—	—	—
K ⁺	248,6	58,5	390	1 870	570	4 500
Na ⁺	2 567,3	3 267,4	67 290	92 600	1 790	18 866
Mg ²⁺	69,8	867,6	3 502,9	760	116 860	20 500
Ca ²⁺	643,5	320,6	21 006	5 150	130	87 000
Fe ²⁺	10 080	12 923,2	7,5	80	1 100	1 475
Fe ³⁺	1 280	3 934,2	1,92	}	}	25
Al ³⁺	1 042,2	381	0,050			—
Mn ²⁺	24	12	38,8	80	420	800
Cu ²⁺	1 920	1 120	8,34	0,3	4,3	7,0
Zn ²⁺	0,3	—	2,50	5	12,0	20,0
Pb ²⁺	0,1	—	3,08	0,6	1,6	9,0
Cd ²⁺	—	—	1,0	—	—	—
Tl	—	—	0,93	—	—	—
Co ²⁺	0,08	—	—	0,2	—	—
F ⁻	1,4	0,5	—	—	—	15,0
Cl ⁻	376,4	242,2	148 000	156 030	340 610	251 500
Br ⁻	0,3	Следы	646,2	130	5 510	5 500
I ⁻	Не обнаружено	»	25,4	—	53	10
SO ₄ ²⁻	34 780,8	43 008	474	840	5 090	202

Компоненты	Кислые воды сульфидных месторождений		Рассолы глубоких структур			
	Урал, Гайское месторождение (1) *	Урал, Блявинское месторождение (1)	Челекен, Красноцветная толща (2)	Красное море, впадина Атлантик (3)	Магдебург, цехштейн (4)	Ангаро-Ленский бассейн (5)
1	2	3	4	5	6	7
HSO ₄ ⁻	8 924,0	7 954,0	—	—	—	—
HCO ₃ ⁻	—	—	34,0	140	—	Не обнаружено
H ₂ SiO ₃	16,2	78,0	2,1	—	—	» »
H ₃ AsO ₄	2,5	—	—	—	—	—
t, °C	11	13,5	71	—	—	—
Общая минерализация	62 616,7	74 168,6	—	—	—	390 450
pH	1,9	2,8	6,0	—	—	4,3
Eh	+373	—	+150	—	—	—
Формула химического состава	$\frac{\text{SO}_4 88 \text{HSO}_4 11}{\text{Fe} 59 \text{Al} 11 \text{Na} 13}$	$\frac{(\text{HSO}_4 + \text{SO}_4) 99}{\text{Fe} 68 \text{Na} 14 \text{Mg} 7}$	$\frac{\text{Cl} 99,5}{(\text{Na} + \text{K}) 68 \text{Ca} 24 \text{Mg} 8}$			$\frac{\text{Cl} 99,9}{\text{Ca} 61 \text{Mg} 24 (\text{Na} + \text{K}) 14}$
	M _{62,6}	M _{74,1}	M _{(Na+K) 68Ca24Mg8}			M _{390Ca61Mg24(Na+K)14}

* Цифры в скобках означают, что в таблице использованы данные: 1 — М. Л. Хромова; 2 — [Л. М. Лебедев, 1975]; 3 — [К. Эмери, Д. Хайт, Э. Хейс, 1974]; 4 — [А. Негтманн, 1961]; 5 — данные авторов.

Растворимость сульфатов в воде при 15—25° С
[Справочник химика, 1964 г.; С. С. Смирнов, 1955]

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

Окисление сульфидов нельзя рассматривать только как простой стерильный и индивидуальный процесс их взаимодействия с кислородом и другими окислителями. Он осложняется электрохимическим взаимодействием сульфидов и микробиологическими процессами. Значения электродных потенциалов сульфидов в воде, по В. Г. Готтшалку и Г. А. Бючлеру, следующие [в В]: марказит +0,37; халькопирит + 0,30; молибденит + 20; пирит + 0,18; борнит + 0,17; галенит + 0,15; —сфалерит—0,40 и т. д. Электрохимические взаимодействия, возникающие в системах сульфидных минералов, ускоряют или замедляют их окисление, при этом выполняется следующее правило: в присутствии более электроположительного минерала более электроотрицательный окисляется быстрее. Так, сфалерит в контакте с пиритом окисляется в несколько раз быстрее по сравнению со скоростью индивидуального окисления. Детальному рассмотрению электрохимических процессов на сульфидных месторождениях посвящен ряд работ [Г. В. Свешников, 1967 г. и др.].

В процессе окисления сульфидов большую роль играют микроорганизмы. Известно, что при наличии в подземных водах тио- и ферробактерий окисление сульфидов ускоряется во много раз, а концентрация продуктов окисления становится максимальной. Поэтому минимальные значения рН (<2) и максимальные Eh (>750 мВ) в подземных водах зоны окисления определяются только деятельностью этих бактерий.

Кислые воды, образующиеся в зоне окисления сульфидных месторождений, являющиеся неравновесными с вмещающими породами и, разлагая их (Na, K, Ca, Al силикат +H⁺ + H₂O = каолинит + H₄SiO₄ + Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Al³⁺), дополнительно обогащаются медью, цинком, свинцом, так как средние их содержания в породах месторождений значительны (>n·10 г/т).

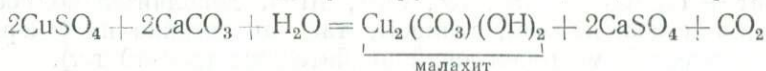
В результате рассмотренной совокупности процессов в зоне окисления сульфидных месторождений (особенно медноколчеданных) формируются кислые (рН до 1) воды SO₄(HSO₄)—H⁺; SO₄(HSO₄)—Fe; SO₄(HSO₄)—Al состава с минерализацией до

300 г/л. Максимальные содержания элементов в них достигают (в г/л): Fe²⁺ 347; Cu 46; Zn 50; Pb 0,125. Такие воды известны в пределах ряда месторождений Урала, Кавказа и др. регионов. Основные формы нахождения меди, цинка, свинца в наиболее кислых (рН < 2) сульфатных водах составляют простые катионы Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, а также их сульфатные и гидросульфатные соединения Cu(HSO₄)⁺, Cu(SO₄)_n²⁻ⁿ, Zn(SO₄)_n²⁻ⁿ, Pb(SO₄)_n²⁻ⁿ. Экспериментально установлено [А. М. Эленбоген, 1969 г.], что в кислых водах обычно соблюдается следующий ряд неорганических форм миграции: катионы > нейтральные пары > анионы. При увеличении рН названные соединения дополняют комплексы меди, цинка, свинца с ФК, ОН⁻, НСО₃⁻ (Me(OH)_n²⁻ⁿ, Me(НСО₃)_n²⁻ⁿ, а также смешанные соединения типа Me(SO₄ОН)_n^m.

В последнее время установлено, что в подземных водах зон окисления сульфидных месторождений, кроме неорганических форм миграции Cu, Zn, Pb, Fe, Al, присутствуют их соединения с органическим веществом. По данным В. М. Пантелеева, Г. А. Волкова и др., изучавших кислые (рН 1,2—3,5) воды зон окисления сульфидных месторождений Урала, в этих водах в соединения с органическим веществом связано до 60% цинка, ~40% железа и алюминия. Предполагается, что это комплексные соединения с продуктами биохимического разложения и преобразования углеводов, обычно присутствующих в сульфидных рудах. Материал для формирования органических соединений, участвующих в комплексообразовании, поставляется в результате деятельности гетеротрофных и автотрофных бактерий (*Th. ferrooxidans*, *Th. thiooxidans*, *Th. thioparus*), присутствующих в подземных водах зон окисления. Концентрация С_{орг} в этих водах достигает 378 мг, а свободных низкомолекулярных органических кислот 862 мг/л.

Мы рассмотрели один из частных случаев накопления меди, цинка, свинца в подземных водах, связанный с их формированием в зонах окисления сульфидных месторождений. Но обогащение сульфатных кислых вод этими элементами является более общим феноменом. Кислые сульфатные воды везде (будь то шахтные воды угольных месторождений или кислые термы районов современного магматизма), содержат повышенные (по сравнению с фоновыми некислыми водами) концентрации меди, цинка, свинца.

Реакции, приводящие к переводу меди, цинка, свинца в водную фазу, сопровождаются реакциями противоположного знака, в результате которых эти элементы переходят в твердую фазу. Прежде всего кислые воды реагируют с вмещающими породами:



и окружающими водами:



Произведения активностей гипергенных соединений меди, цинка, свинца
(по литературным данным)

Соединение	Составляющие	$\rho_{\text{ПР}}$
Халькантит	$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^5$	3,0
Госларит	$a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$	1,9
Англезит	$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$	7,9
Брошантит	$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^6 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$	68,4
Малахит	$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	33,5
Азурит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	46,5
Тенорит	$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$	19,6
Атакамит	$a_{\text{Cu}^{2+}}^4 \cdot a_{\text{OH}^-}^6 \cdot a_{\text{Cl}^-}$	69,4
Смитсонит	$a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	9,7
Церуссит	$a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	12,8
Гидроцеруссит	$a_{\text{Pb}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$	37,3

Константы образования некоторых соединений меди, цинка, свинца, образующихся в зоне окисления сульфидных месторождений, приведены в табл. 39.

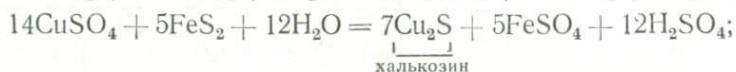
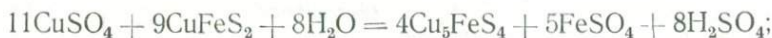
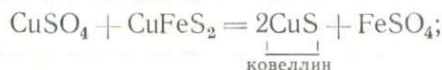
Произведения растворимости этих соединений лимитируют содержания меди, цинка, свинца в подземных водах, содержащих CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- . Их образование происходит в результате как непосредственного осаждения из вод, так и замещений при взаимодействии с водами различного химического состава. Например, в равновесных условиях при высоких концентрациях CO_3^{2-} в водах если

$$\frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} > \frac{\text{ПР}_{\text{PbCO}_3}}{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} > 6 \cdot 10^{-6},$$

то англезит замещается церусситом. На образование всех этих соединений влияет комплексообразование и пересыщение. Если вероятно протекание реакции $\text{Me}^{n+} \text{A}_p^{n-p} + \text{B}^{n-} = \text{MeB}_{\text{тв}} + p\text{A}^-$, то равновесие сдвигается вправо тем больше, чем менее растворим осадок MeB и чем менее прочен комплекс MeA_p^{n-p} и наоборот, присутствие устойчивых комплексных соединений элементов (например, с ФК) тормозит образование твердых соединений. В то же время степень пересыщения подземных вод какими-либо соединениями может достигать одного-двух порядков.

Проникновение кислых вод в нижние горизонты месторождений вызывает серию реакций с первичными сульфидами

и сероводородом, присутствующими в водах этих горизонтов,



и приводят к образованию минералов, более богатых медью.

Рассмотренные процессы определяют перераспределение элементов в пределах сульфидных рудных зон и формирование в них вертикальной минеральной и геохимической зональностей. Самая верхняя зона является зоной полного окисления, ниже ее следует зона выщелачивания, представленная обычно осветленными породами, испытавшими воздействие кислых вод. Еще ниже лежит зона богатых окисленных руд и далее последовательно — зона вторичного сульфидного обогащения (иначе зона цементации) и зона первичных руд [С. С. Смирнов, 1955; В. В. Щербина, 1972]. Процессы, происходящие в зоне окисления сульфидных месторождений, в итоге формируют своеобразную вертикальную гидрогеохимическую зональность подземных вод, тесно взаимосвязанную с минеральной и геохимической зональностями. Она выражается в закономерном уменьшении Eh и увеличении pH подземных вод в нижних горизонтах, а также в уменьшении содержания в них меди, цинка и свинца (рис. 29).

Большинство соединений меди, цинка, свинца, образующихся в зоне окисления вследствие комплексобразования, оказываются хорошо растворимыми. Так, по расчетам Г. А. Соломина, в воде при pH 8 в равновесии с гидроокисью может существовать 10—20 мг/л свинца. Поэтому главным процессом, удаляющим основную массу меди, цинка, свинца из подземных вод сульфидных месторождений, является соосаждение их с гипергенными новообразованиями. Правило Панета—Фаянса определяет, что такими соосаждающими медь, цинк, свинец новообразованиями в зоне окисления должны быть гидроокислы железа, марганца, алюминия. Из эмпирических данных известно, что эти элементы также соосаждаются с глинами и органическими веществами. Полнота соосаждения меди, цинка, свинца гидроокислами зависит от кислотно-щелочных условий среды их осаждения. Вследствие преобладания в кислых водах катионных форм этих элементов их соосаждение с гидроокислами из таких вод неполное. По В. И. Ферронскому и др., при pH < 4 полнота соосаждения меди и цинка гидроокислами железа составляет <25%.

Увеличение pH среды осаждения способствует росту полноты соосаждения этих элементов. Так, 100%-ное соосаждение меди

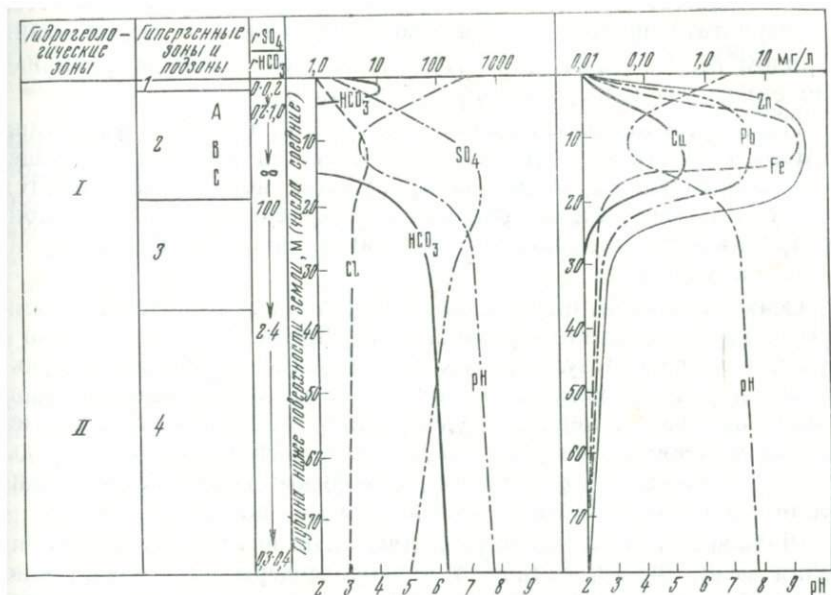


Рис. 29. Принципиальная схема изменения химического состава подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений, залегающих в алюмосиликатных породах (по С. И. Смирнову, с изменениями)

I — зона аэрации (периодического увлажнения); II — зона грунтового стока; 1 — зона почвообразования; 2 — зона окисления (А — подзона выщелоченных руд; В — подзона окисленных и сильновыщелоченных руд; С — подзона частично окисленных и слабовыщелоченных руд); 3 — переходная зона; 4 — зона первичных руд

В графе $rSO_4/rHCO_3$ приведены характерные числа. Кривые на графиках (полулогарифмические для катионов и анионов) построены по среднеарифметическим значениям, а для pH — по характерным числам

гидроокислами железа достигается при pH 6, 5, а цинка — при pH 7. Г. А. Соломин и др. установили, что величины pH начала осаждения элементов на гидроокисях железа и алюминия располагаются в том же порядке, что и величины ПР их гидроокисей. Чем менее растворима гидроокись элемента, тем при более низких значениях pH он сорбируется гидроокисями. В этом отношении элементы образуют следующий ряд $Cu < Zn < Pb$. Соосаждение меди, цинка и свинца на гидроокисях осложняется процессами комплексобразования. В присутствии различных аддендов полнота осаждения элемента тем меньше, чем больше РК соответствующих комплексов. Поэтому при осаждениях гидроокисей фульвокислоты могут удерживать медь до pH 6,0—8,0.

Преобладание в кислых и околонеутральных водах катионных форм меди, цинка и свинца определяет их интенсивную ионообменную ($Me^{2+}-H^+$, $Me^{2+}-Na^+$, $Me^{2+}-Ca^{2+}$) сорбцию глинистыми образованиями. Наибольшее поглощение меди, цинка, свинца имеют глины монтмориллонитовой группы. По степени сорбции на глинах эти элементы располагаются в следующий ряд: $Pb >$

$> \text{Cu} > \text{Zn}$. Полнота осаждения элементов глинами снижается в результате процессов комплексообразования в соответствии с рядом $\text{Me}^{2+} > \text{MeA}^+ > \text{MeA}_2^0 > \text{MeA}_3^-$, означающим уменьшение степени положительности заряда ионов.

Поэтому, а также вследствие образования анионных форм типа HMeO_2^- , сорбция элементов глинами является минимальной в щелочной области. Влияние конкурирующих ионов увеличивается с ростом их заряда и концентраций. В присутствии высоких концентраций железа и кальция медь, цинк и свинец могут не сорбироваться глинами.

Осаждение меди, цинка и свинца органическими соединениями происходит вследствие образования труднорастворимых гуматов и фульватов или в результате их соосаждения с гуматами и фульватами других элементов. Оптимальный кислотно-щелочный диапазон связывания меди в труднорастворимые элементоорганические соединения равен рН 3—6. Более кислые и щелочные среды являются областью образования растворимых комплексных соединений элементов с органическими веществами.

Щелочные натриевые воды являются вторым полюсом накопления меди, цинка, свинца в кислородсодержащих водах. Оно происходит вне сульфидной минерализации и обязано происхождением взаимодействию в системе «порода — вода с высокими содержаниями OH^- и CO_3^{2-} . Экспериментально установлено, что чем больше устойчивость комплексного соединения и концентрация адденда в подземных водах, тем большие количества элементарно-комплексообразователя переходят из пород в эти воды и тем более он способен противостоять гидrolитическому осаждению и накапливаться в этих водах. В связи с этим концентрации меди, цинка, свинца в щелочных водах увеличиваются с ростом их рН и концентрации в них OH^- , CO_3^{2-} , и HCO_3^- . Поэтому щелочные воды часто содержат высокие концентрации меди, цинка и свинца. Так, наиболее щелочные (рН > 10) $\text{F}-\text{CO}_3-\text{Na}$ воды агпайтовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива содержат до 1 мг/л цинка и меди и 0,1 мг/л свинца (см. табл. 9). По расчетам А. Н. Эленбогена, в этих водах содержатся: медь в виде CuCO_3^0 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, HCuO_2^- , CuO_2^{2-} ; цинк в виде ZnCO_3^0 , $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, HZnO_2^- , ZnO_2^{2-} ; свинец в виде PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, HPbO_2^- . Следует учесть, что значительная часть меди, цинка, свинца в щелочных подземных водах связана в соединениях с органическим веществом, особенно с фульвокислотами.

3. Исследования последних лет показали, что медь, цинк и свинец являются типоморфными элементами рассолов краевых прогибов и платформ, особенно районов галогенных формаций. На участках разгрузки некоторых из этих рассолов формируются самородные свинец, медь, различные сульфиды, а также осадки

содержащие повышенные концентрации меди, цинка и свинца. Наиболее изученными в этом отношении являются рассолы Челекена, Солтон-Си и Красного моря (см. табл. 37).

Распределение меди, цинка, свинца в рассолах Челекена изучено Л. М. Лебедевым и В. И. Дворовым. По данным этих авторов, рассолы залегают на глубинах до 1450 м в песчано-глинистых породах красноцветной формации, имеющих низкие фильтрационные свойства (коэффициент фильтрации 0,03—0,27 м/сут) и имеют минерализацию 200—225 г/л, температуру до 98°С. Содержания элементов находятся в прямой зависимости от температуры и минерализации рассолов и достигают Pb 36 мг/л, Cu, Zn ~10 мг/л.

Кроме меди, цинка, свинца, рассолы содержат высокие концентрации кадмия (до 6 мг/л при аномально низком значении Zn/Cd до 1 : 1), таллия (3 мг/л), As (7 мг/л), а также брома ($n \cdot 100$ мг/л) и иода ($n \cdot 10$ мг/л). При этом существуют отдельные пакки горизонтов, воды которых наиболее обогащены перечисленными элементами. В газовом составе рассолов преобладают CH₄, но присутствуют H₂, N₂, CO₂, H₂S. Отдельные геохимические типы рассолов содержат высокие концентрации ($n \cdot$ мг/л) свинца, несмотря на значительные концентрации в них сероводорода и низкие значения окислительно-восстановительного потенциала (до —300 мВ). На участке разгрузки бессероводородных вод образуются самородные свинец, медь, серебро. При смешении с сероводородсодержащими водами образуется сфалерит. Под подсчетам Л. М. Лебедева термальные рассолы Челекена выносят в год (в т): Pb 300—350; Zn 50; Cu 24—35; Cd 18—24; As 6—8 [Л. М. Лебедев, 1975].

Рассолы Солтон-Си (Западные штаты США) вскрыты в кластических породах на глубине ~1560 м. Эти рассолы имеют Cl—Na—Ca состав (при Na/Ca равном 2,3), минерализацию 330 г/л, рН 5,2 и температуру >270°С (общий химический состав рассолов приведен в табл. 37). Рассолы содержат (в мг/кг): Cu 6—8; Zn 540—600; Pb 85—100. В газовом составе преобладает CO₂ (80—90 об. %), но присутствует CH₄. На поверхности рассол формирует железисто-силикатный осадок с высокими содержаниями Cu, Ag, As [D. White, 1963 г., 1968 г.].

Рассолы Красного моря разгружаются в его осевой части во впадинах Атлантис-II, Дискавери и Чейн на глубине более 1800 м [К. Эмери, Д. Хайт, Э. Хейс, 1974]. Они имеют Cl—Na—Ca состав и минерализацию до 310 г/л при температуре 44—56,5°С; в них обнаружены Zn до 5,4 мг/л; Cu, Pb 0, n мг/л. Рассолы образуют осадок гидроокиси железа с высокими концентрациями меди, цинка, свинца, а также пирит, сфалерит и др. сульфиды,

И, наконец, очень важным для познания геохимии меди, цинка, свинца в подземных водах оказалось наличие постоянно высоких концентраций этих элементов во внутри- и подсолевых рассолах галогенных формаций Cl—Mg—Na, Cl—Mg—Ca, Cl—Ca—Mg и

Cl—Ca—Na состава (см. табл. 37). Так, в рассолах Ангаро-Ленского бассейна обнаружены 29 мг/л меди, 84 мг/л свинца, 20—28 мг/л цинка, в рассолах Припятской впадины 3 мг/л меди, 10—11 мг/л свинца, 80 мг/л цинка; в рассолах цехштейна Западной Европы 4,3 мг/л меди, ~10 мг/л свинца, 12 мг/л цинка, в рассолах бассейна Парадокс 6 мг/кг меди и свинца и 60 мг/кг цинка.

Результаты изучения геохимии меди, цинка, свинца в хлоридных рассолах показали, что: а) хлоридные рассолы с высокими содержаниями меди, цинка, свинца широко распространены в глубоких частях артезианских бассейнов; б) по химическому составу рассолы с высокими содержаниями меди, цинка, свинца близки к химическому составу жидких включений минералов сульфидных месторождений (особенно стратиформных), т. е. тех растворов, которые называют гидротермальными и рудообразующими. Последние имеют также Cl—Na—Ca, Cl—Ca—Na состав, высокую минерализацию ($n \cdot 100$ г/л) и содержат $n—n \cdot 100$ мг/л меди, цинка, свинца.

Гидрогеологические и геохимические исследования (в том числе и с применением изотопных методов [Д. Уайт, 1977]) рассолов, содержащих высокие концентрации меди, цинка и свинца, показали значительную вероятность того, что эти рассолы являются: а) испарительно концентрированными реликтами древних морских бассейнов, метаморфизованными при взаимодействиях с вмещающими породами (внутри- и подсолевые рассолы с величиной Cl/Vg, равной < 200), или б) рассолами выщелачивания, взаимодействующими при высоких температурах и давлениях с обогащенными рудными элементами породами (Солтон-Си). Специальные исследования Д. Уайта, К. Эмери и др. показали, что вероятной причиной высоких концентраций меди, цинка, свинца в хлоридных рассолах является взаимодействие этих рассолов с песчано-глинистыми породами, сопровождающими галогенные формации или заключающими в себе рассолы. Интенсивность таких взаимодействий, происходящих по внутридиффузионной кинетике, усиливается с ростом температуры и ухудшением фильтрационных свойств пород.

В хлоридных концентрированных рассолах медь, цинк и свинец переносятся в очень сложных формах. В настоящее время эти формы еще не изучены, поэтому можно делать только общие предположения на основе геохимических предпосылок. Вследствие наличия в рассолах высоких концентраций аддендов, с которыми медь, цинк, свинец, образуют устойчивые комплексные соединения, следует считать, что эти элементы существуют в бессульфидных рассолах в виде смешанных хлоридных, бромидных и иодидных комплексов (см. раздел II.3).

В сульфидсодержащих околонеутральных и щелочных водах главное значение среди состояний меди, цинка, свинца должны иметь гидросульфидные комплексы $Me(HS)_n^{2-n}$, при этом чем ниже

pH среды, тем большее количество сульфидной серы необходимо для удержания элементов в воде. Образование гидросульфидных комплексов приводит к сохранению меди, цинка, свинца в подземных водах глубоких зон земной коры и к усилению их миграции в таких водах.

Физико-химические причины образования рассолами сульфидов и самородных элементов пока не имеют корректного физико-химического объяснения. При существовании элементов в рассолах в виде комплексов с ионами галогенов, для разрушения этих комплексов и образования сульфидов необходимо увеличение в системе концентраций H_2S ($\text{MeA}_{2p-p} + \text{H}_2\text{S} = \text{MeS}_{\text{тв}} + 2\text{HA}$), при этом чем выше концентрация адденда A^- в водах, тем большие концентрации H_2S необходимы для образования сульфида. При существовании элемента в виде гидросульфидных комплексов образование сульфидов может быть следствием уменьшения pH ($\text{Me}(\text{HS})_3^- + \text{H}^+ = \text{MeS} + 2\text{H}_2\text{S}$). Для образования самородных элементов необходимы сильные восстановители, так как они устойчивы при очень низких величинах Eh.

В заключение подчеркнем, что медь, цинк и свинец являются прекрасными гидрогеохимическими признаками многих сульфидных и несульфидных месторождений. Они широко используются в прикладных гидрогеохимических поисковых исследованиях. Концентрации этих элементов в настоящее время также нормируются гостом на питьевые воды. Все это требует их усиленного изучения при различных видах гидрогеологических и геохимических исследований (см. главы XI, XII, XIII).

Х.4. Бром

Бром — типичный анионогенный элемент с очень высокой растворимостью своих солей. Его содержание в породах земной коры изменяется от $5 \cdot 10^{-5}$ (в ультраосновных породах) до $8 \cdot 10^{-4}\%$ (в глинистых и сланцевых) [А. П. Виноградов, 1962 г.; В. В. Красинцева, 1968; К. Turekian, К. Wedepone, 1961]. Средние содержания брома в земной коре составляют $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ [А. П. Виноградов, 1962 г.], а среднее значение величин Cl/Br ~ 800 *.

Основным концентратором брома в земной коре являются высокоминерализованные подземные воды и хлоридные соли галогенных формаций; при этом основные запасы богатых бромом рассолов связаны с древними солеродными бассейнами, сохранившими свои маточные рассолы. Поэтому геохимическая история накопления брома в подземных рассолах тесно связана с таковой морских и океанических вод и процессами галогенеза [А. П. Ви-

* В геохимических и гидрогеохимических исследованиях используют как хлор-бромные, так и бром-хлорные отношения. Поэтому здесь и далее мы по мере надобности параллельно приводим значения обоих отношений.

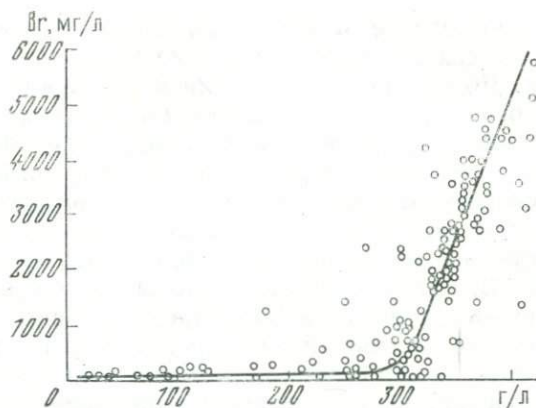
Растворимость соединений брома в воде при разных температурах, г/кг
[Справочник химика, 1964 г.]

Соединения	Температура, °С				
	20	40	60	80	100
KBr	652	758	855	946	1033
NaBr	908	—	1178	2183	1212
MgBr ₂	1011	1065	—	—	1254
CaBr ₂	1430	2130	2780	2950	—

ноградов, 1944; М. Г. Валяшко, 1956; В. В. Красинцева, 1968; О. В. Шишкина, А. Т. Павлова, В. С. Быкова, 1969]. Среднее содержание брома в океанической воде составляет ~65 мг/л при величине Cl/Br, равной 293—300. В зависимости от геологической истории морских бассейнов содержания брома в их водах могут изменяться. Минимальные содержания брома установлены в водах морских бассейнов, потерявших связь с океаном, в формировании которых существенное значение имеет континентальный сток (Каспийское, Аральское моря). В их водах содержание брома уменьшается до 2—5 мг/л, а величина Cl/Br возрастает до 700—2000.

Бром является типичным анионогенным элементом с электроотрицательностью, равной 1780 кДж/моль. Он связывается элементами-комплексообразователями (Zn, Cu и др.) в комплексные соединения только в маломинерализованных водах (<1—5 г/л), в которых концентрации элементов-комплексообразователей соизмеримы с концентрациями брома, а величина $a_{Me^{n+}}/a_{Br^-}$ больше 1. В минерализованных водах величина $a_{Me^{n+}}/a_{Br^-}$ становится намного меньше 1, в них нет таких концентраций элементов-комплексообразователей, которые могли бы связать бром в комплексные соединения, и поэтому основным состоянием брома в таких водах является Br⁻. Соединения брома с катионами природных вод прекрасно растворимы (табл. 40). Поэтому при испарительном концентрировании морских вод бром не образует собственных минералов, он накапливается в этих водах и лишь частично изоморфно соосаждается с хлоридами ($R_{i_{Cl^-}} 1,81 \cdot 10^{-8}$ см, $R_{i_{Br^-}} 1,96 \times 10^{-8}$ см). Принципиальные закономерности поведения брома при испарительном концентрировании морских вод и галогенезе изучены М. Г. Валяшко с сотрудниками. По данным этих исследователей, накопление брома при концентрировании морских вод идет таким образом, что коэффициент распределения в равновесной системе «соль—вода» $D = C_T/C_{ж}$ (где C_T — содержание брома в твердой фазе, а $C_{ж}$ — в жидкой фазе; %) всегда меньше единицы. Это означает, что распределение брома в указанной

Рис. 30. Зависимость содержания брома от минерализации рассолов Припятской впадины (по А. В. Кудельскому и др.)



системе происходит таким образом, что в твердую фазу его осажается постоянно меньше, чем остается в растворе. Поэтому, несмотря на соосаждение с хлоридами, содержания брома в растворах при их концентрировании увеличиваются. Следовательно, содержания брома в природных водах являются функцией их минерализации (рис. 30).

Интенсивность накопления брома при испарении морской воды последовательно возрастает после начала кристаллизации галита NaCl , эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и достигает максимума (6000—8500 мг/л) при достижении эвтонической стадии — т. е. при начале садки бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вследствие изоморфного соосаждения брома с хлоридами все хлориды, образующиеся при концентрировании морской воды, содержат бром. При этом концентрация брома в любом хлориде определяется содержанием брома в растворе, из которого происходит его кристаллизация. Поэтому в хлоридах, образовавшихся при сгущении морской воды, содержания брома возрастают в ряду: галит < сильвин < карналлит < бишофит (табл. 41).

При этом коэффициент распределения брома в системе «соль—вода» равен: для галита 0,037, для сильвина 0,200, для карналлита 0,320, для бишофита 0,42 [М. Г. Валяшко, 1956].

Таблица 41

Содержание брома в солях, образовавшихся при концентрировании морской воды, % (обобщенные данные)

Стадии кристаллизации	Галит	Сильвин	Карналлит	Бишофит
Галитовая	0,005—0,025	—	—	—
Сильвиновая	0,025—0,037	0,13—0,20	—	—
Карналлитовая	0,037—0,067	0,20—0,30	0,20—0,36	—
Бишофитовая	0,067—0,140	—	0,36—0,77	0,36—0,78

Разные физико-химические свойства брома и хлора определяют их разделение в процессах концентрирования морской воды, процессах галогенеза, а также в постседиментационных процессах. До кристаллизации галита рассолы сохраняют бром-хлорное отношение, характерное для морской воды (3,3). Начиная с галитовой стадии кристаллизации, вследствие осаждения хлора величина $\text{Br} \cdot 10^3/\text{Cl}$ резко возрастает (рис. 31), и при дальнейшем экспериментальном концентрировании рассола достигает значений 20—40. Так, величина $\text{Br} \cdot 10^3/\text{Cl}$ в рассолах Мертвого моря достигает 30 (содержания брома 1,4—5,9 г/л, минерализация 276—310 г/л), в межкристалльных рассолах Карабогаз-Гола оно равно 8 (содержания брома 1,4 г/л). В связи с возрастанием бром-хлорных отношений хлориды, образующиеся на более поздних стадиях кристаллизации, имеют более высокие значения этих отношений по сравнению с хлоридами ранних стадий (от 0, n в галите до 22,0 в бишофите).

Первичные содержания брома в хлоридах и бром-хлорные отношения в них не остаются постоянными на протяжении их дальнейшей геохимической истории. Они уменьшаются в результате постседиментационных процессов. Разница между радиусами ионов брома и хлора достаточно велика, поэтому диагенетические процессы, процессы перекристаллизации солей и др. (особенно происходящие при наложении тепловых полей) приводят к освобождению солей от брома и к переводу его в жидкую фазу. В связи с этим хлориды разных месторождений имеют различные концентрации брома и разные бром-хлорные отношения.

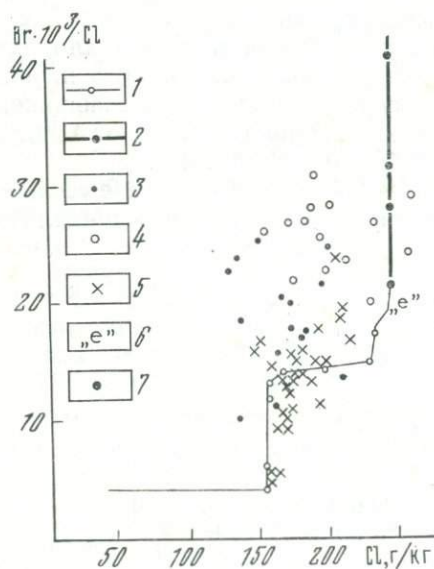


Рис. 31. Изменение бром-хлорного отношения в процессе глубокого сгущения морской воды (по М. Г. Валяшко)

1 — изменение этого отношения в процессе солнечного испарения рапы Сакского оз.; 2 — изменение этого отношения в процессе изотермического испарения эвтонического раствора Сакского оз.; 3 — фигуративные точки рассолов из нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра; 4 — представительные пробы этих рассолов; 5 — фигуративные точки рассолов из девонских отложений Припятского прогиба; 6 — начало эвтонической стадии сгущения; 7 — пробы, отобранные в процессе изотермического испарения эвтонического раствора

Например, хлориды Иркутского амфитеатра имеют высокие содержания брома и в связи с этим высокие бром-хлорные отношения, а аналогичные, но перекристаллизованные хлориды Припятской впадины и месторождений Средней Азии обеднены им и имеют меньшие бром-хлорные отношения.

Диапазон содержания брома в подземных водах очень велик — от 0,00*n* мг/л в маломинерализованных грунтовых водах до 10 000 мг/л и более в высокоминерализованных (>550 г/л) внутри-солевых рассолах галогенных формаций.

Маломинерализованные воды верхних горизонтов земной коры обладают значительным дефицитом брома, его содержания в этих водах в $n-n \cdot 10$ раз меньше кларковых. Величина $Bг \cdot 10^3/Cl$ в этих водах снижается до единицы ($Cl/Bг$ до 1000). Во внутри-солевых рассолах галогенных формаций содержания брома в $n \cdot 1000$ раз превышают его средние содержания в земной коре, при этом бром-хлорное отношение в них возрастает до 50—60 ($Cl/Bг$ до 20 и меньше). Такие рассолы с максимальными содержаниями брома известны в Ангаро-Ленском (содержания брома 8,81—10,7 г/л), Волго-Уральском (17,4 г/л), Припятском (6,3 г/л), Бухаро-Каршинском (1,7 г/л) бассейнах. За рубежом классические типы таких рассолов известны в формации Парадокс США (6,1 г/л), в цехштейне Западной Европы (5,5 г/л). Все рассолы с максимальными содержаниями брома имеют $Cl-Mg$, $Cl-Mg-Ca$, $Cl-Ca-Na$ состав (табл. 42). Первичной основой таких рассолов является морская вода, испытавшая испарительное концентрирование. Возрастание концентраций брома и бром-хлорных отношений в таких рассолах в целом соответствует динамике их изменений, полученной при экспериментальном концентрировании морских вод [М. Г. Валяшко, А. И. Поливанова, И. К. Жеребцова, 1965]. Максимум увеличения содержания брома в рассолах происходит при минерализации >270—320 г/л, соответствующей началу кристаллизации галита и изменению геохимических типов подземных вод от $Cl-Na-Mg$ к $Cl-Mg-Na$ и $Cl-Ca-Na$ (см. рис. 30). В связи с этим накопление брома при увеличении минерализации концентрированных рассолов парагенетически связано положительной корреляционной связью с возрастанием в них концентраций магния и кальция, при этом обычно $r_{Mg-Bг} > r_{Ca-Bг}$.

Вместе с тем содержания брома во внутри- и подсолевых рассолах не всегда соответствуют тем его содержаниям, которые были получены при экспериментальном концентрировании морских вод на тех же стадиях сгущения. Так, максимальные содержания брома, известные в концентрированных $Cl-Mg$, $Cl-Mg-Na$, $Cl-Mg-Ca$, $Cl-Ca-Mg$, $Cl-Ca-Na$ подземных рассолах (до 15 г/л и более) могут превышать те его содержания, которые получены экспериментально при сгущении морских вод. Это, очевидно, связано с постседиментационным преобразованием солей (диагенетические процессы, перекристаллизация и т. д.), в резуль-

Химический состав внутри- и подсолевых рассолов с высокими содержаниями брома, мг/л

Компоненты	Припятский бассейн D (1) *	Северо-Прикаспийский бассейн P ₁ (2)	Амударьинский бассейн J ₃ (3)
NH ₄ ⁺	—	—	—
Na ⁺	15 898	1 966	5 668
K ⁺	7 229	552	—
Mg ²⁺	21 803	119 000	54 510
Ca ²⁺	95 139	2 400	108 400
Sr ²⁺	—	—	—
Cl ⁻	261 966	305 975	362 600
Br ⁻	6 407	8 500	1 742
I ⁻	91,2	25	13
SO ₄ ²⁻	84,0	Не обнаружено	Не обнаружено
HCO ₃ ⁻	137,0	1 305	»
Cl/Br	40,9	36,0	208,0
Общая минерализация	410 700	429 500	540 000
pH	—	3,8	—
Формула химического состава	—	M _{429,5} Cl99 Mg98	—

* Цифры в скобках означают литературный источник: 1 — [А. В. Кудельский, ский, В. И. Седлецкий, 1970]; 2 — [Е. В. Пиннекер, 1966].

тате которых соли очищаются от изоморфных примесей, а рассолы получают дополнительные (избыточные для данной стадии сгущения) массы брома. В то же время в крепких рассолах (>500 г/л) известны содержания брома меньше тех, которые получены в экспериментальных рассолах на данной стадии сгущения.

В отличие от рассолов, формировавшихся в результате концентрирования морских вод, Cl—Na рассолы, образующиеся при растворении каменных солей, содержат небольшие количества брома (0,0n г/л) и имеют минимальные бром-хлорные отношения (Br · 10³/Cl < 1, Cl/Br > 1000). Это соответствует минимальным содержаниям брома в галите < 0,1% и величине Br · 10³/Cl в них < 0,1—n. При растворении калийных солей, имеющих большие концентрации брома (см. табл. 41) и высокие значения бром-хлорных отношений, формируются Cl—Na рассолы с более высокими содержаниями брома (но < 1 г/л), а также повышенными бром-хлорными (до 2—5) отношениями. Для таких рассолов характерны высокие величины K/Br (>10), значительно больше, чем в рассолах концентрирования (<5).

Все другие химические типы подземных вод, имеющие низкую минерализацию, характеризуются меньшими содержаниями брома.

Ангаро-Ленский бассейн Є ₁ (4)	Якутский бассейн Є ₁ (4)	Северо-Американская платформа S (скв. Бей-Сити) (4)
1 238	—	—
4 710	24 710	21
15 770	3 890	21 362
15 080	9 780	7 200
154 600	97 720	206 300
4 070	—	—
333 340	240 700	403 200
8 810	4 610	3 500
—	—	—
—	11	—
1 280	500	1 268
37,8	52,2	115,2
534 680	382 000	642 800
4,5	6,9	3,95
M ₅₃₅ Cl99 Ca81Mg13	M ₃₈₂ Ca71Mg12 (Na + K) 17	M ₆₄₂ Ca90Mg5K5

М. Ф. Козлов, 1970]; 2 — [Л. В. Славянова, М. С. Галицын, 1970]; 3 — [Л. Г. Соколов-

Граница минерализации 270—320 г/л, соответствующая началу кристаллизации галита, является тем пределом, ниже которого содержания брома резко снижаются. Поэтому подземные воды, имеющие минерализацию <270 г/л, обычно содержат менее 1 г/л брома при значимой положительной корреляции Cl—Br. По тем же причинам менее минерализованные углекислые и термальные воды районов современного и позднечетвертичного магматизма содержат малые концентрации брома (n—n · 10 мг/л). Содержания брома в таких водах всегда увеличиваются с ростом их минерализации и хлоридности (по данным В. В. Красинцевой, в термальных водах районов современного магматизма r_{Cl-Br} достигает 0,80—0,87). Поэтому максимальные содержания брома имеют более минерализованные углекислые хлоридные воды, формирующиеся в структурах, содержащих галогенные формации. Типичными в этом отношении являются углекислые рассолы Малого Кавказа, имеющие минерализацию до 100 г/л и содержания брома до 200 мг/л.

Высокие содержания брома в подземных рассолах, превышающие его содержания в породах и способность брома концентрироваться в этих водах позволяют рассматривать эти воды как

сырьевой источник для извлечения брома. Действительно, в настоящее время в СССР 70% бромной продукции добывается из подземных вод.

Х.5. Иод

Иод — анионогенный элемент с ярко выраженными биофильными свойствами. Еще В. М. Гольдшмидт писал, что геохимия иода является наглядным примером участия биосферы в геохимических процессах. Иод и его соединения хорошо растворимы в воде. Кларк иода в земной коре равен $4 \cdot 10^{-5}\%$. Содержание его в различных природных объектах изменяется в широких пределах, %:

Ультраосновные породы	$1 \cdot 10^{-6}$	Торфяники	$n \cdot 10^{-3}$
Осадочные породы	$1 \cdot 10^{-4}$	Морские илы	$5 \cdot 10^{-3}$
Нефти	$n \cdot 10^{-4}$	Некоторые водоросли	$1 \cdot 10^{-1}$
Почвы	$5 \cdot 10^{-4}$	и губки	

В природных водах иод содержится в следующих количествах, %:

Атмосферные осадки	$8,5 \cdot 10^{-8}$	Почвенные растворы	$1 \cdot 10^{-6}$
Речные воды	$2 \cdot 10^{-7}$	Иловые растворы	$7 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$
Морские воды	$5 \cdot 10^{-6}$	Грунтовые воды	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
		Глубокие подземные воды	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2}$

Максимальные содержания иода известны в подземных водах США (1400 мг/л). В нашей стране они отмечены в количестве 773 мг/л в рассолах триас-юрских отложений Устюрта и 470 мг/л — в соленых водах меловых и миоценовых отложений Копет-Дага (табл. 43). Кондиции на иод в промышленных водах составляют более 10 мг/л.

Основные закономерности распространения иода в подземных водах заключаются в следующем [А. В. Кудельский, 1976]. Среднее (кларковое) его содержание в подземных водах (по данным более 4 тыс. анализов) составляет 18,23 мг/л. С увеличением возраста гидрогеологических бассейнов содержание иода в подземных водах уменьшается: в водах бассейнов областей мезокайнозойской складчатости 36,34 мг/л, а в водах областей палеозойской складчатости 12,45 мг/л. При этом уменьшается и частота встречаемости кондиционных содержаний иода (более 10 мг/л) от 91 до 44%.

Соответственно уменьшается содержание иода в подземных водах различных стратиграфических комплексов (в мг/л): кайнозой 33,11, мезозоя 18,44, палеозоя 19,48 и докембрия 7,61.

Большое влияние на распределение иода оказывает мощность осадочных образований: в бассейнах с максимальной мощностью

Химический состав подземных вод с высокими содержаниями иода, мг/л [А. В. Кудельский, 1976]

Бассейн (площадь, страна)	Возраст пород	М, г/л	Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	I ⁻	Br ⁻	pH
Южный Канто, Мобара (Япония)	Плиоцен	21,8		200	510	278	1226	19 330	—	142,6	156	7,8
Западный Копет-Даг (Куйляр)	Верхний мел	27,4	9 722	471	249	1,7	354	16 347	—	470	98	6,7
Восточная Туркмения (Шарайлы)	Юра	417	31 073	106 316	15 280		732	269 800	—	100	460	
Устюрт (Агьин)	Триас—юра	111,3	25 233	12 520	970		85	62 490	956	773	170	5,2
Анадарко (США)	Средний и верхний карбон	165 (?)						98 000		1400	470	
Припятская впадина (Речица)	Средний девон	376	31 669	98 846	6 070	0,5	171	239 680	115	170	4545	5,4
То же (Сев. Домановичи)	То же	422	49 821	94 541	8 681		122	263 235	86	223	5117	4,8
Днепровско-Донецкая впадина (Зачепиловская)	Девон	260	61 592	35 384	1 420		98	161 506	198	146	362	

осадочных образований (до 1 км) подземные воды с концентрацией иода свыше 15 мг/л отсутствуют, а с увеличением мощности осадочных пород частота встречаемости вод с высоким его содержанием возрастает. Увеличивается при этом и средневзвешенное его содержание от 2,9 (при мощности пород 1 км) до 45,2 мг/л (при мощности 7—10 км).

Иод в подземных водах имеет преимущественно нормальный или близкий к нормальному закон распределения. Формы его нахождения разнообразны: молекулярная I_2 , ионная в виде иодида I^- и иодата IO_3^- и комплексная с органическим веществом $I \dots C$. Молекулярная и ионная формы нахождения иода в воде зависят от рН:



Одним из дискуссионных и интересных вопросов геохимии иода является его концентрирование в подземных водах до десятков и сотен миллиграммов на литр. При этом механизм его накопления при испарении морской воды не может быть использован (как, например, для брома). В этом процессе I^- и IO_3^- окисляются кислородом воздуха до I_2 , который улетучивается*. Кроме того, частично он адсорбируется солевыми осадками и гидроокисями металлов, выпадающими из растворов при их концентрировании. Например, в рассоле Кара-Богаз-Гола, где происходит испарение морской воды в открытом водоеме, содержание иода не превышает нескольких миллиграммов на литр, а испарение морской воды Черного моря дает всего 5,3 мг/л иода. Это подтверждается и низкими его содержаниями в рассолах выщелачивания соленосных отложений.

Иод не может накапливаться в результате ювенильных процессов, так как он практически отсутствует в водах вулканических областей. Вся вулканическая деятельность Земли дает всего 1,2 тыс. т иода в год.

Иловые воды, нефтяные залежи также не могут являться источниками высоких содержаний этого элемента в подземных иодных водах. Ими могут быть лишь осадочные породы (в основном глинистые), обогащенные органическим веществом, так как по А. П. Виноградову, количество иода накапливается в морских илах пропорционально содержанию органического вещества и количеству мелкой фракции (<0,01 мм) ила.

Каким же путем иод из органо-минерального комплекса пород переходит в подземный водный раствор? Этот вопрос окончательно еще не решен. Так, например, А. В. Кудельский связывает мобилизацию иода с суб- и надкритическими гомогенными газо-

* Известно, что таким путем ежегодно из морских вод улетучивается и рассеивается 500 тыс. т иода.

жидкостными смесями. Однако значение этого процесса (жесткого термоллиза) нельзя преувеличивать по следующим соображениям. По данным А. В. Кудельского, при 20—100° С из пород освобождается около 25% от первоначального иода. Как показано Н. Б. Вассоевичем, на II и III этапах катагенеза, т. е. в пределах температур 80—220° С, из пород мигрирует более 50% первоначального рассеянного органического вещества (а вместе с ним и иода). Следовательно, при воздействии на породы температур от 20 до 200—220° С из нее уже уходит не менее 75% первоначального иода. Этот вывод подтверждается и последними экспериментальными данными. Так, Н. А. Кузнецова выполнила опыты на модели пласта в условиях, близких к пластовым (T до 150° С, P до 25 МПа), показавшие, что температуры до 150° С являются достаточными для почти полного перехода (93%) поглощенного иода из пород в фильтрующуюся воду. В. К. Кирюхин (ВСЕГИНГЕО) показал, что из образцов пород Южного Сахалина неогенового возраста при их нагревании до 100° С в течение 72 ч в водный раствор переходит 100% содержащегося в породе иода. Экспериментальные данные подтверждаются и фактическими данными распределения иода в подземных водах: в бассейнах с высокими температурами на фундаменте (более 100° С) наблюдается уменьшение содержания иода с глубиной, а в бассейнах, где температура на фундаменте не более 100° С, содержание его с глубиной увеличивается.

Таким образом, признавая ведущую роль термоллиза в освобождении иода из пород, следует считать оптимальными и достаточными температуры до 100—150° С. Следует также учитывать различные формы иода, освобождающегося из органоминерального комплекса пород при разных температурах. Есть основание предполагать, что при температуре 100—150° С преобладают органические формы выхода иода из пород, а при более высоких температурах — минеральные и прочносвязанные с органическим веществом.

Роли рассеянного в породах и растворенного в водах органического вещества в гидрогеохимии иода посвящено много научных работ. В результате выяснено, что взаимодействие осадочных пород с подземными водами происходит с участием органического вещества [В. М. Швец, 1970; А. М. Никаноров, Н. А. Кузнецова, 1971; В. К. Кирюхин, С. Г. Мелькановицкая, В. М. Швец, 1976]. Это взаимодействие регулирует величины содержания и формы миграции иода в подземных водах. Причем переходу иода в водный раствор способствуют щелочная среда, восстановительные условия и повышенные (до 100—150° С) температуры. Важную роль в гидрогеохимии иода играют фульвокислоты. Они образуют с ним устойчивые иодорганические комплексы с координационными связями, препятствуют сорбции иода глинистыми частицами пород, активизируют переход иода из пород в воду. Гуминовые кислоты, наоборот, оказывают противопо-

ложное действие, способствуя сорбции иода в породах, не образуя с ним устойчивых комплексов в воде.

Таким образом, принципиальная схема формирования иодных подземных вод может быть представлена в следующем виде:

а) сингенетическая стадия, на которой происходит концентрирование иода из морской воды растительными и животными организмами и сорбция его глинистыми частицами ила (лучше всего монтмориллонитового типа);

б) диагенетическая стадия, заключающаяся в дифференциации элементов в системе «поровые растворы — породы»;

в) эпигенетическая стадия, на которой происходит переход иода из породы в подземные воды; активизации этого процесса способствуют наличие в водах органических веществ (типа фульвокислот), повышенные температуры и др.

Х. 6. Фтор

Фтор, имея максимальную электроотрицательность, равную 2553 кДж/моль, является типичным носителем свойств анионогенных элементов. В то же время он является универсальным аддендом для 8-электронных элементов-комплексобразователей и определяет способность этих элементов, особенно редких, к водной миграции. Поэтому его значение в геохимии подземных вод очень велико.

Среднее содержание фтора в породах земной коры составляет $6,6 \cdot 10^{-2}\%$. Среди магматических пород наиболее высокие его содержания имеют сиениты ($1,2 \cdot 10^{-1}\%$) и малокальциевые гранитоиды ($8,5 \cdot 10^{-2}\%$), а среди осадочных пород — глины ($7,4 \cdot 10^{-2}\%$) и фосфоритсодержащие породы (0, $n\%$). При прочих равных условиях содержания фтора в осадочных породах растут с возрастанием в них доли мелкодисперсных фракций. Содержания фтора в осадочных породах являются максимальными ($n \cdot 10^{-1}\%$) в случае их формирования в результате разрушения богатых фтором магматических пород. В связи с этим существуют геохимические провинции, осадочные породы которых имеют повышенные (относительно кларковых) содержания фтора. Типичны в этом отношении осадочные (особенно глинистые) породы структур, обрамляющих Украинский кристаллический массив.

Таким образом, содержания фтора в породах являются высокими ($n \cdot 100$ — $n \cdot 1000$ мг/кг) и поэтому любые водовмещающие породы всегда являются неисчерпаемым источником фтора для подземных вод, а основным геохимическим препятствием, сдерживающим полное извлечение фтора из пород, являются формы его нахождения в породах (малорастворимые соединения и труднообменные сорбционные состояния).

Содержания фтора в подземных водах изменяются от $<0,2$ мг/л (чувствительность обычных методов анализа) до 10—15 г/л.

Константы комплексных соединений элементов с фтором (18—25° С)

Элемент	Степень комплексообразования					
	1	2	3	4	5	6
Ca ²⁺	1,1 (1) *	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	1,80 (1)	—	—	—	—	—
Na ⁺	—	—	—	—	—	—
Al ³⁺	6,13 (5)	11,15 (5)	15,0 (5)	17,75 (5)	19,37 (5)	19,84 (5)
Fe ³⁺	5,28 (5)	9,30 (5)	12,06 (5)	14,06 (5, 7)	14,42 (5, 7)	—
V ³⁺	—	—	3,57 (6)	6,21 (6)	—	—
Be ²⁺	5,88 (4)	10,81 (4)	14,37 (4)	16,37 (4)	—	—

* Цифры в скобках означают литературный источник: 1 — [R. Smith, A. Martell, 1977]; 2 — [L. Sillen, A. Martell, 1964]; 3 — [А. С. Соловкин, 1971 г.]; 4 — [А. В. Новоселова, Л. Р. Бацанова, 1966 г.]; 5 — [Справочник химика, 1964 г.]; 6 — [I. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, 1958]; 7 — [А. К. Бабко, К. Е. Клейнер, 1947 г.].

Наиболее распространенными в подземных водах являются его содержания до 1,5 мг/л, они же являются верхней границей оптимальных биохимических его концентраций в водах и в большинстве стран рассматриваются как предельно допустимые концентрации фтора в питьевых водах.

По геохимическим свойствам фтор резко отличается от других элементов VII группы (образно его называют «галогеном наоборот»). Действительно, для всех остальных галогенов основными катионами-комплексообразователями являются 18-электронные элементы (Cu, Zп и др.). Содержания последних в подземных водах невелики и это определяет преобладающее нахождение этих галогенов в водах в виде простых анионов (Cl⁻, Br⁻, I⁻). Фтор же является аддендом для наиболее распространенных в подземных водах 8-электронных элементов-комплексообразователей (Ca, Mg, Al, Si, В и др.). Фторокомплексные соединения этих элементов имеют относительно высокую устойчивость (табл. 44), которая еще более увеличивается с ростом температуры. Разложение фторокомплексных соединений происходит только в щелочных средах ($AlF_n^{3-n} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + nF^-$) и поэтому в кислых и околонеитральных водах широко распространены фторокомплексные соединения с основными катионами подземных вод. Значимость этих соединений увеличивается с ростом величины $a_{Me^{n+}}/a_{F^-}$ [Состояния фтора..., 1978].

Свойство фтора быть универсальным аддендом определяет широкий спектр геохимических условий его перехода в воду при взаимодействиях «вода — порода». Мы уже говорили о том, что интенсивность растворения соединений определяется не только правилом одноименных ионов или ионной силой раствора. Установлено [Б. Н. Рыженко, 1977], что растворимость фторсодер-

жащих соединений это еще и функция комплексообразования в растворах, ибо образование растворимых комплексных соединений способствует отводу продуктов растворения. В связи с этим в присутствии элементов-комплексообразователей, образующих с фтором устойчивые комплексные соединения, растворимость фторсодержащих соединений увеличивается. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем более интенсивно переходит фтор в водную фазу. Поэтому растворимость флюорита возрастает не только в присутствии водородного иона ($\text{CaF}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HF}$), но и в присутствии алюминия ($\text{CaF}_2 + \text{Al}^{3+} = \text{AlF}_2^+ + \text{Ca}^{2+}$). Эти положения могут быть отнесены не только к фтору, но и ко всем другим элементам, составляющим кристаллическую основу его соединений. Следовательно, увеличение в водах концентраций OH^- , CO_3^{2-} способствует извлечению фтора из пород ибо $\text{CaF}_2 + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+ + 2\text{F}^-$, а $\text{CaF}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3^0 + 2\text{F}^-$. Отсюда следует, что по интенсивности перевода фтора из флюорита в раствор растворы натриевых соединений должны располагаться в следующий ряд: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$, так как $pK_{\text{CaCO}_3} > pK_{\text{CaSO}_4} > pK_{\text{CaCl}_2}$. Другим важным отличием фтора от прочих галогенов является малая растворимость кальциевых солей. Действительно, при высокой растворимости CaCl_2 , CaBr_2 , CaI_2 растворимость CaF_2 минимальна ($\text{ПР}_{\text{CaF}_2} \cdot n \cdot 10^{-11}$)*. Поэтому содержания фтора в подземных водах определяются содержаниями кальция, количественно это выражается в подчинении содержаний фтора в подземных водах ПР_{CaF_2} (рис. 32). Наоборот, вследствие высокой растворимости NaF (при 20°C 42,8 г/кг) монокатионные натриевые воды всегда недонасыщены фтором, а увеличение минерализации этих вод приводит к возрастанию в них содержаний фтора. Так, в CO_3 — Na и Si — Na щелочных ($\text{pH} > 10$) рассолах (M до 40—60 г/л) массивов агпайтовых нефелиновых сиенитов, растворяющих виллиомит NaF и испарительно концентрирующихся в горных выработках, содержания фтора достигают 10—15 г/л (см. табл. 9). В связи с такой разной растворимостью фторидов натрия и кальция переход фтора из пород в подземные воды, а также его содержания в этих водах зависят от величины Na/Ca . При прочих равных условиях содержания фтора в подземных водах увеличиваются с ростом величины этого отношения, в этом же направлении возрастает дефицит насыщения вод фтором (рис. 33), выраженный как разность между фактическими и теоретическими (исходя из ПР_{CaF_2}) содержаниями фтора. В связи с этим мало-

* Растворимость флюорита в дистиллированной воде по данным разных авторов при 18 — 22°C составляет 14,7—20 мг/л. При разных ионных силах она увеличивается в следующих растворах (в мг/л): MgSO_4 — до 30—41; MgCl_2 — до 33,9; NaCl до 42 и уменьшается в растворах: CaSO_4 — до 5,7; CaCl_2 — до 9,4 [Ю. И. Ворошилов, 1972].

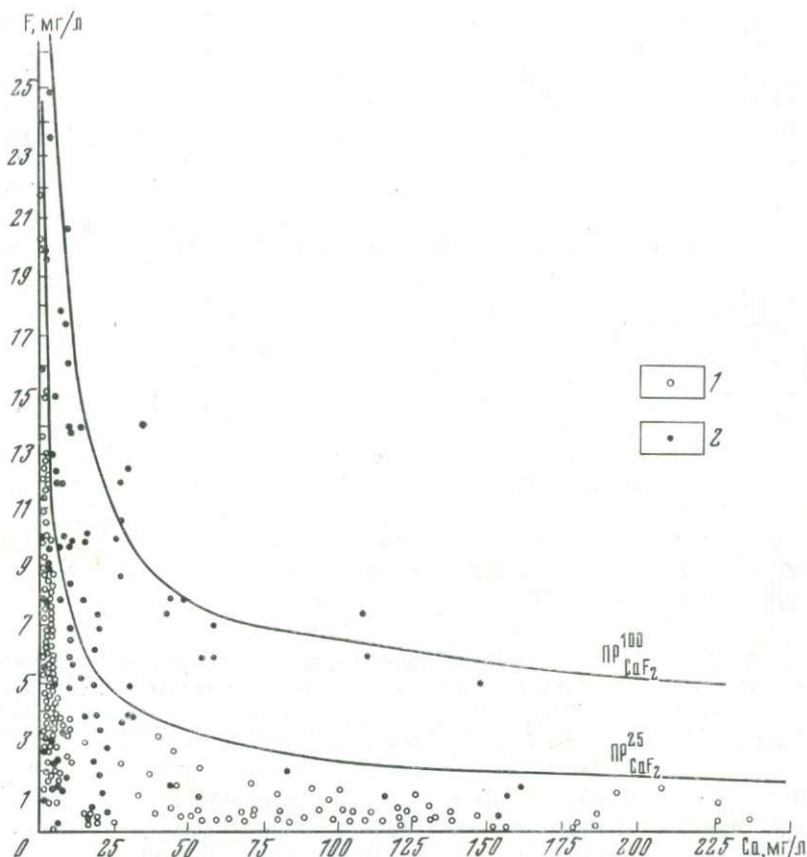


Рис. 32. Положение холодных и термальных подземных вод на диаграмме Ca—F
 1 — холодные воды различных структур; 2 — термальные воды зон тектонической активизации

кальциевые HCO_3 —Na подземные воды всегда более благоприятны для извлечения фтора из пород и его накопления в этих водах. Формирование таких вод даже в породах с кларковыми содержаниями фтора способствует появлению в них высоких концентраций этого элемента. Отсюда следует также, что обогащение подземных вод фтором является вторичным процессом, являющимся итогом формирования определенных геохимических типов подземных вод [Геологические условия формирования... , 1978]. Аналогично, вследствие различной растворимости фторидов кальция и магния ($\text{ПР}_{\text{MgF}_2} 6,5 \cdot 10^{-9}$) количество фтора в подземных водах, содержащих кальций и магний, увеличивается с ростом величины Mg/Ca.

Поскольку распределение Na/Ca и Mg/Ca величин в подземных водах является закономерным и подчиняется их горизонталь-

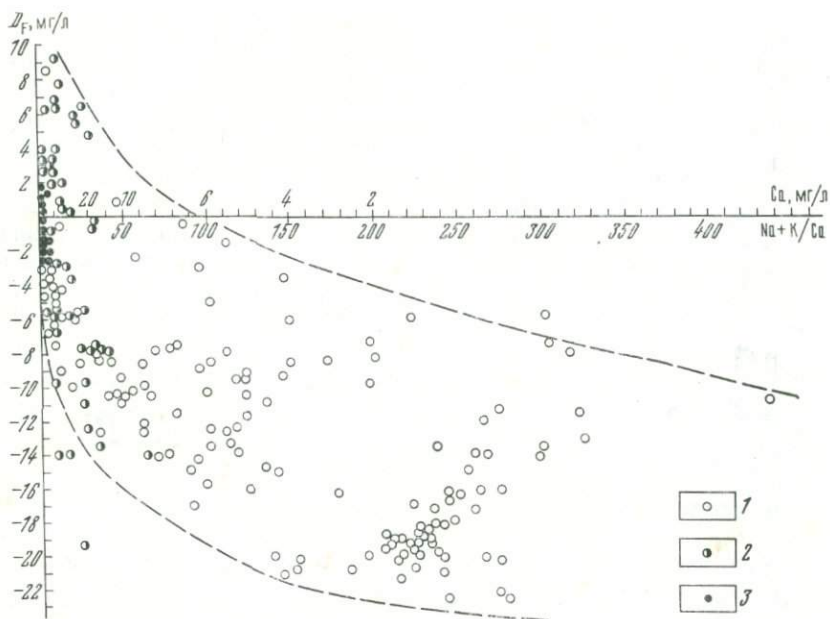


Рис. 33. Дефицит насыщения D_F различных типов подземных вод фтором в зависимости от содержаний кальция в подземных водах и величины $(\text{Na} + \text{K})/\text{Ca}$ 1 — пластовые воды ($\text{K}_2, \text{N}_{1\text{с}1}, \text{N}_{1\text{с}2}$) Молдавии; 2 — азотные термальные воды зон тектонической активизации (Тянь-Шань, Памир, Забайкалье, Дальний Восток); 3 — пластовые воды ($\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$) Московского артезианского бассейна

ной и вертикальной зональностям, то и распределение содержаний фтора в подземных водах является зональным. Для грунтовых вод это выражается в увеличении содержаний фтора (до $n \cdot \text{мг/л}$) в более минерализованных натриевых (особенно $\text{HCO}_3(\text{CO}_3) - \text{Na}$) водах зоны континентального засоления (против $< 0,2 \text{ мг/л}$ в маломинерализованных водах северных высокогорных районов зоны выщелачивания). В связи с этим щелочные воды содовых озер аридной зоны всегда содержат много фтора, при этом его содержания в водах этих озер увеличиваются с ростом их минерализации. Процесс накопления фтора в щелочных водах аридной зоны в наиболее ярком виде в настоящее время происходит в зоне африканских рифтов. Озера этой зоны (оз. Натрон и др.) питают трещинно-жильные и грунтовые фтороносные воды, размывающие фторсодержащие (до 2,69%) эффузивные породы. Испарительно концентрирующиеся в условиях аридного климата поверхностные рассолы ($M 100-300 \text{ г/л}$) $\text{Cl} - (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) - \text{Na}$ и $(\text{CO}_3 + \text{HCO}_3) - \text{Cl} - \text{Na}$ состава имеют резко щелочную реакцию ($\text{pH} > 10$) и содержат 0,5—1,63 г/кг фтора [А. Арад, 1969 г.; А. А. Кондаков, Д. М. Муши, 1974]. В глубоких водах пластовых и трещинно-жильных систем земной коры увеличение значений Na/Ca и Mg/Ca приводит к росту содержаний фтора

до $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мг/л. В земной коре имеется несколько типов подземных вод с такими высокими содержаниями фтора. Наиболее изученными среди них являются: а) пластовые $\text{HCO}_3\text{—Na—Ca}$, $\text{HCO}_3\text{—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—Mg}$, $\text{SO}_4\text{—Na}$, $\text{SO}_4\text{—Mg}$ воды структур, сложенных осадочными породами; б) трещинно-жильные азотные термальные $\text{HCO}_3\text{—Na}$, $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$, $\text{SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Na}$, $\text{SO}_4\text{—Na}$ воды зон тектонической активизации массивов кристаллических пород.

Пластовые фтороносные воды на территории СССР известны во многих артезианских бассейнах Русской платформы (Московский, Прибалтийский, Днепрово-Донецкий и др.), в Якутском артезианском бассейне, в бассейнах восточной части Средней Азии. Классическими являются фтороносные воды артезианских бассейнов Предкарпатского (в пределах молдавской части) и Предкавказского прогибов. Эти бассейны являются типичными фтороносными провинциями с региональным распространением пластовых фтороносных вод (рис. 34). В них формируются относительно маломинерализованные (до 5 г/л) $\text{HCO}_3\text{—Na}$ и $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ воды, содержащие до 20 мг/л и более фтора (табл. 45). Увеличение содержаний фтора в этих водах происходит в соответствии с ростом величины Na/Ca на фоне последовательной метаморфизации их химического состава по схеме $\text{HCO}_3\text{—Ca}$, $\text{SO}_4\text{—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Na—Ca}$, $\text{SO}_4\text{—Na—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$. Причинами этой метаморфизации являются процессы катионного обмена и сульфатредукции, последняя определяет снижение ϵ_h подземных фтороносных вод до -200 мВ. Лимитирующим верхним пределом концентраций фтора в пластовых водах артезианских бассейнов является $\text{Pr}_{\text{CaF}_2}^{\text{о}}$. При этом рост концентраций фтора в этих водах отстает от степени их метаморфизации. Это создает дефицит насыщения подземных вод фтором (см. рис. 34) и означает возможность перехода в них еще больших его количеств. В пластовых водах осадочных пород фтор по степени накопления всегда отстает от хлора. В этих водах величина F/Cl гораздо больше величин аналогичных отношений в морской воде ($< 1 \cdot 10^{-4}$), но она всегда < 1 и меньше, чем в осадочных породах. Основными состояниями фтора в пластовых водах являются F^- , NaF^0 , MgF^+ , CaF^+ , AlF_n^{3-n} , а также соединения фтора с фульвокислотами [Состояния фтора... , 1978], при этом доля F^- , NaF^0 и фторорганических соединений увеличивается с ростом рН среды. Пластовые воды артезианских бассейнов заключают огромные массы фтора. Так, воды Московского артезианского бассейна извлекают из пород и выносят до 10 000 т фтора в год [Ю. И. Ворошилов, 1972].

Фтороносные трещинно-жильные азотные термальные воды распространены в зонах активизации массивов кристаллических пород областей эпи платформенного орогенеза (Тянь-Шань, Забайкалье, Сихоте-Алинь) и альпийской зоны складчатости (Памир,

Компоненты	Пластовые воды Предкарпатского прогиба (K ₂ , N ₁ s)			
	Штефанешты	Стольничены	Росспены	Вранешты
H ⁺	—	—	—	—
K ⁺	10	10	25	20
Na ⁺	560	600	850	1383
Mg ²⁺	3	Не обнаружено	2	1
Ca ²⁺	6	2	2	2
Al ³⁺	—	—	—	—
F ⁻	15	17,0	14,2	16,0
Cl ⁻	148	39	74	566
SO ₄ ²⁻	322	342	200	34
HCO ₃ ⁻	812	1047	1856	2621
CO ₃ ²⁻	48	36	48	566
H ₂ SiO ₃	20	58	48	60
F/Cl	0,1	0,44	0,19	0,03
T, °C	12	12	12	15
pH	8,3	8,4	8,4	8,4
Общая минерализация	1938	2151	3120	4691
Формула химического состава	$M_{2,0} \frac{HCO_3 52 SO_4 26 Cl 16}{(Na + K) 99}$		$M_{3,1} \frac{HCO_3 80 SO_4 11}{(Na + K) 99}$	
	$M_{2,2} \frac{HCO_3 65 SO_4 27}{(Na + K) 99}$		$M_{4,7} \frac{HCO_3 70 Cl 26}{(Na + K) 99}$	

Родопы). Общая геохимическая характеристика этих вод дана в разделе IX.2, а их химический состав приведен в табл. 45. Фтороносные термальные воды имеют температуру до 100° С, обычно HCO₃—Na, HCO₃—Ca—Na, HCO₃—SO₄—Na, SO₄—HCO₃—Na, SO₄—Na состав и pH до 9—10. Высокие содержания фтора в этих водах (до n·100 мг/л) находятся в парагенезисе с высокими содержаниями других анионогенных элементов (SiO₂ до 100 мг/л и более; W 0,3 мг/л; Mo 0,5 мг/л; Ge 0,1 мг/л). В газовом составе этих вод преобладает азот, но они всегда являются и гелиносными (до 20 об. %). Распределение фтора в термальных водах обычно ограничивается ПР_{CaF₂} 100° С. Длительность существования систем термальных вод и времени формирования их химического состава определяет их частую насыщенность и пере- насыщенность фтором ($a^2_{F^-} \cdot a_{Ca^{2+}} \geq ПР^f_{CaF_2}$).

Трещинно-жильные воды зон активизации				Термальные воды районов современного магматизма (по С. С. Сидорову)	
Украинский кристаллический массив (Днестровский разлом)	Тянь-Шань (Алтын-Арасан)	Памир (Яшил-Куль)	Приморье (Сухой Ключ)	о. Парамушир (влк. Влодавца)	о. Итуруп (влк. Мачеха)
—	—	—	—	185	99,7
25	106	219	15	230	78
425	—	—	48	351	105,0
1	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	210	53,51
2	9	9	4	463,2	244,49
—	—	—	—	994,2	203,77
23	16,2	17,5	15	80	50
335	78	62	9	4 042	3 120,48
50	62	228	28	12 482	7 384,6
521	61	147	31,5	—	—
15	21	—	25,0	—	—
19	91	61	30	393	161,2
0,07	0,21	0,28	1,67	0,02	0,016
12	50	65	30	94	85
8,3	8,9	8,2	8,5	1,08	1,6
1388	431	648,5	160,8	19 919,6	16 305
$M_{1,4} \frac{Cl 48 HCO_3 44}{(Na + K) 99}$		$M_{0,65} \frac{SO_4 47 HCO_3 24 Cl 18}{(Na + K) 95}$		$M_{20} \frac{SO_4 69 Cl 30}{H 49 Al 30}$	
$M_{0,4} \frac{Cl 36 SO_4 21 HCO_3 17}{(Na + K) 89}$		$M_{0,16} \frac{CO_3 28 F 27 SO_4 20 HCO_3 17}{(Na + K) 93}$		$M_{16} \frac{SO_4 63 Cl 36}{H 41 Fe_3 34}$	

Расчетами установлено, что среди состояний фтора в азотных термальных щелочных водах преобладает F⁻ (>90%), минимальную значимость имеют NaF⁰, а при высоких содержаниях кальция — CaF⁺. В системе «кристаллические породы — вода» фтор как водный мигрант может обгонять хлор, величина F/Cl в этих водах может значительно превышать единицу и соответствовать таковой в кристаллических породах (2—5). Распределение содержания фтора в термальных водах удовлетворительно описывается с позиций взаимодействий в системе «вода — порода», происходящих на фоне увеличения в этих водах величины Na/Cl. Последнее обусловлено тем, что при выщелачивании кристаллических пород натрия по интенсивности перехода в раствор обгоняет кальций, вследствие чего формирующиеся при высокотемпературных взаимодействиях с кристаллическими породами

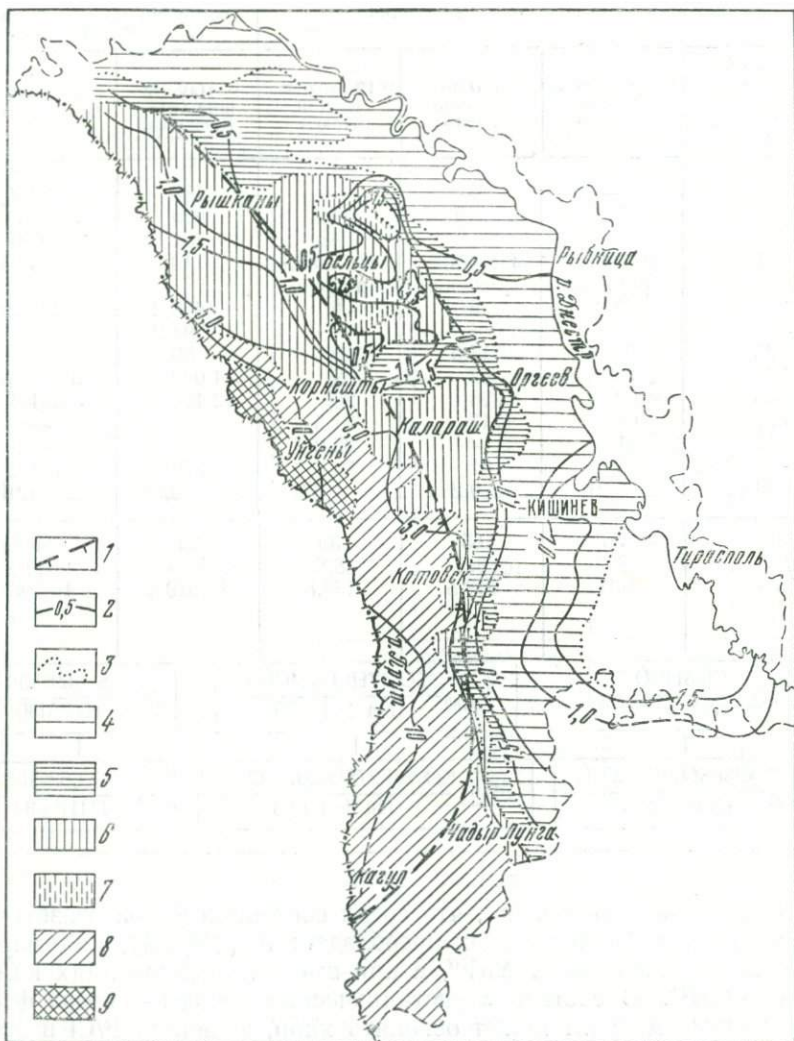


Рис. 34. Фтороносность и общий химический состав подземных вод нижнесарматского водоносного горизонта

1 — граница восточного борта Предкарпатского прогиба; 2 — изолинии концентраций фтора в подземных водах (в мг/л); 3 — границы гидрогеохимических зон; 4—9 — минерализация (в г/л) и химический состав подземных вод (4—0,5—1,0; $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ и $\text{HCO}_3\text{—Mg—Ca}$; 5 — 1,0—1,5; $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca—Mg}$ и $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Ca—Na}$; 6 — 1,5—2,0; $\text{HCO}_3\text{—SO}_4\text{—Na}$; 7 — 1,5—2,0; $\text{SO}_4\text{—HCO}_3\text{—Na}$; 8 — 2,0—3,0; $\text{HCO}_3\text{—Na}$; 9 — >3,0; $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ и $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$)

воды приобретают натриевый состав и щелочную реакцию среды [Н. И. Хитаров, 1957].

Нахождение источника фтора во вмещающих породах для термальных вод определяет зависимость степени их фтороносности от фтороносности вмещающих пород. Поэтому при прочих равных условиях воды с максимальными содержаниями фтора формируются в наиболее фтороносных породах. Совершенно уникальными в этом отношении являются термальные воды рифтовой зоны Восточной Африки. В этой зоне, характеризующейся аномально высокими геотермическими градиентами, формируются $\text{CO}_3(\text{HCO}_3) - \text{Na}$, $\text{Cl}-\text{HCO}_3(\text{CO}_3) - \text{Na}$ термальные (до 97°C) щелочные (pH 8—11) минерализованные до 50—60 г/л воды, содержащие до 360 мг/л и более фтора. Формирование химического состава этих вод определяется взаимодействиями с резкощелочными вулканическими породами, содержащими Na_2CO_3 и соединения фтора до 2% [А. А. Кондаков, Д. М. Муша, 1974].

Высокие содержания фтора ($n \cdot 10 - n \cdot 1000$ мг/л) известны в кислых термальных водах и конденсатах фумарольных газов районов современного магматизма. Эти образования имеют $\text{Cl}-\text{H}-\text{Al}$, $\text{SO}_4-\text{H}-\text{Al}$ состав и $\text{pH} < 2$. Источником фтора для этих вод являются продукты вулканизма и вмещающие породы, перерабатываемые кислыми водами и возгонами. Содержания фтора в таких водах увеличиваются при росте их температуры и уменьшении pH, а основными состояниями фтора в них являются HF^0 и MeF_n^m (где $\text{Me} - \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Si^{4+} и др. элементы-комплексобразователи).

В последнее время установлены высокие ($n - n \cdot 10$ мг/л) содержания фтора в рассолах районов галогенных формаций, особенно внутри- и подсолевых, имеющих $\text{Cl}-\text{Mg}$, $\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Ca}$, $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Mg}$, $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{Na}$ состав и максимальную минерализацию (> 400 г/л). Так, в рассолах Ангаро-Ленского бассейна содержания фтора достигают 30 мг/л, а бассейна Парадокс 25 мг/л.

В таких рассолах геохимия фтора является необычной, ибо в них высокие концентрации фтора могут сосуществовать с высокими концентрациями кальция. Произведение суммарных активностей кальция и фтора здесь может быть больше PP_{CaF_2} ($a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2 \gg \text{PP}_{\text{CaF}_2}$), при этом увеличивается с ростом минерализация рассолов. Причина этого заключается в том, что в рассолах значительная часть активности кальция и фтора связана в комплексные соединения (CaCl_n^{2-n} , CaSO_4^0 , BF_n^{3-n} и др.) и исключается из взаимодействий $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$ [С. Р. Крайнов, 1973]. Это неподчинение распределения содержаний фтора PP_{CaF_2} типично не только для внутри- и подсолевых рассолов галогенных формаций, оно является общим для многих типов рассолов и минерализованных вод, химические компоненты которых имеют

высокую закомплексованность. Величины F/Cl во внутрисолевых рассолах галогенных формаций превышают таковые в морской воде ($n \cdot 10^{-4}$ против $n \cdot 10^{-5}$). Причина этого заключается в том, что источником фтора для рассолов является не только испарительно сконцентрированная морская вода, но и вмещающие (особенно гипсоносные и глинистые) породы, с которыми взаимодействуют рассолы. По химическому составу фтороносные внутри- и подсолевые рассолы галогенных формаций близки к химическому составу рудообразующих включений минералов пластовых залежей флюорита в осадочных породах.

Надсолевые рассолы, растворяющие каменную соль, содержат минимальные концентрации фтора (0, n мг/л), но при растворении калийных боратсодержащих солей и особенно их гипсовых «шляп», содержания фтора в рассолах возрастают до $n \cdot 10$ мг/л. Причиной этого является геохимический парагенезис фтора и бора в калийных солях и их гипсовых «шляпах». Распределение содержаний фтора в надсолевых рассолах не ограничивается также концентрациями кальция и не подчинено расчетному по $ПР_{CaF_2}$.

Фторосодержащие минералы присутствуют в большинстве рудных месторождений, поэтому фтор является постоянным компонентом ореольных вод большинства таких месторождений. Процессы формирования ореольных фторосодержащих вод являются аazonальными по отношению к ранее рассмотренным процессам. Степень этой аazonальности определяется типом рудного месторождения.

Осаждение фтора из подземных вод. Малая растворимость соединений фтора с кальцием означает широкую возможность образования подземными водами флюорита, гераксутита и других кальциевых минералов, а также вероятность соосаждения фтора с кальциевыми солями.

Флюорит из природных вод образуется в широком диапазоне температурных (0—300° С) и кислотно-щелочных условий. В простейшем случае флюорит образуется при выполнении в водах условия $a^2_{F^-} \cdot a_{Ca^{2+}} \gg ПР_{CaF_2}$. Таким путем образуется флюорит в очагах разгрузки фтороносных термальных вод, пересыщенных фтором и охлаждающихся у поверхности, а также при испарительном концентрировании поверхностных (в том числе и морских) вод. А. К. Казаков и Е. И. Соколова установили, что при испарительном концентрировании морских вод флюорит образуется совместно с кальцитом в области, близкой к садке гипса. Такой флюорит широко распространен в карбонатных и сульфатных породах галогенных формаций перми Русской платформы, Предуральяского прогиба и Прикаспия, кембрия Сибирской платформы, верхней юры Средней Азии, в цехштейне Западной Европы. Второй этап осаждения флюорита приурочен к эвтонической стадии концентрирования рассолов, на которой он соосаждается с калийными солями и боратами.

В процессе деятельности систем подземных вод флюорит наиболее часто образуется при взаимодействии фторосодержащих вод с карбонатами и сульфатами кальция (в кислой среде $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, в щелочной среде $\text{CaCO}_3 + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2 + \text{CO}_3^{2-}$. Гидрогеохимическим условием замещения $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ в равновесной системе, содержащей F^- , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , является выполнение неравенства

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} > \frac{\text{ПП}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПП}_{\text{CaCO}_3}} > 8,3 \cdot 10^{-3},$$

а условием замещения $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ в равновесной системе, содержащей F^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} — выполнение неравенства

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} > \frac{\text{ПП}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПП}_{\text{CaSO}_4}} > 6,6 \cdot 10^{-7}.$$

Кинетика процесса замещения карбоната кальция флюоритом имеет обычно диффузионный механизм. Лимитирующей этот процесс стадией является диффузионный перенос иона фтора через образующийся слой флюорита [Е. В. Добровольский, 1977]. Интенсивность замещения карбоната кальция флюоритом пропорциональна концентрации фтора в подземных водах и площади поверхности взаимодействия.

Подземные воды, обладающие свойством образовывать флюорит и образующие его, распространены во многих современных системах пластовых и трещинно-жильных вод. С деятельностью пластовых систем фтороносных вод связывают образование целого генетического типа месторождений флюорита, а именно — пластовых (стратиформных) месторождений, не имеющих видимой связи с деятельностью эндогенных гидротермальных систем. Такие месторождения известны в Иллинойс-Кентуккской фтороносной провинции США, Восточной Туркмении, Якутии, Приднестровье. Все эти флюоритовые поля находятся в системах деятельности крупных бассейнов фтороносных вод.

Способностью к современному образованию флюорита обладают также многие системы трещинно-жильных азотных термальных фтороносных вод. Известно, что флюорит образуют термальные воды ряда систем Забайкалья, Камчатки, Чешского массива, Западных штатов США, Мексики. Образование флюорита термальными водами происходит как в результате их пересыщения фтором, так и в результате метасоматического замещения $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$. Во всех термальных водах, образующих в настоящее время флюорит, соблюдается выполнение неравенства

$$\frac{a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} > \frac{\text{ПП}_{\text{CaF}_2}}{\text{ПП}_{\text{CaCO}_3}},$$

означающего способность этих термальных вод к метасоматическому образованию флюорита. Более того, исходя из этого критерия, оказывается, что термальные воды, обладающие потенциальной способностью к образованию флюорита, широко распространены в молодых фтороносных металлогенических провинциях. Установлено [С. Р. Крайнов, 1973], что фтороносные воды, наиболее способные к образованию флюорита (т. е. имеющие максимальные значения $a_{\text{F}^-}^2/a_{\text{CO}_3^{2-}}$) формируются в зоне сочленения дислоцированных в альпийское время герцинских, киммерийских и ларамийских структур с поясами альпийской складчатости, т. е. в зоне, характеризующейся максимальным проявлением флюоритовой минерализации [А. Д. Щеглов, 1968]. При этом чем моложе флюоритовая минерализация в регионе, тем более широко распространены в них термы, потенциально способные к флюоритообразованию. Такие термы широко распространены во всех регионах с кайнозойским возрастом флюоритовой минерализации (Родопы, Балканы, Западные штаты США).

Таким образом, существует связь между потенциальной способностью фторсодержащих термальных вод к образованию флюорита и распространением флюоритовой минерализации. Современные термальные воды не имеют концентраций фтора, приносящих минералообразующим включениям и необходимых для образования тех масс флюорита, которые существуют на месторождениях. Поэтому современные фторсодержащие азотные термы массивов кристаллических пород, еще способные к образованию флюоритовой минерализации, следует рассматривать в качестве: а) своеобразных наследников предшествующих им рудообразующих растворов и б) показателей былых процессов рудообразования. В связи с этим такие фторосодержащие воды являются гидрогеохимическим показателем общих перспектив региона на существование молодой флюоритовой минерализации.

В заключение отметим, что правило Панета—Фаянса определяет вероятность сорбционного соосаждения фтора при образовании карбоната и сульфата кальция. Поэтому при образовании кальцита, гипса и ангидрита фтороносными водами, эти минералы (особенно гипсы и ангидриты) содержат до 0,1% фтора. Фтор сорбционно соосаждается также при образовании гидроокисей железа и алюминия (область сорбции — кислые и особенно околонейтральные среды, в которых полнота соосаждения может достигать 95—97%), а также сорбируется глинами в результате ионно-обменных процессов. Полнота такой сорбции увеличивается в хлоридных средах, когда глинистые минералы меняют знак своего заряда на положительный. В связи с этим в соленосных глинах аридных зон содержания фтора достигают 0,2—0,3%.

Глава XI. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХXI.1. Основы гидрогеохимического метода поисков
рудных месторождений

Рудное вещество каждого месторождения термодинамически устойчиво только в той геохимической обстановке, в которой оно было сформировано. Поэтому в зоне гипергенеза это вещество оказывается неравновесным и превращается в формы, более устойчивые в данной геохимической ситуации. Это превращение сопровождается такими химическими и механическими преобразованиями рудной массы, которые приводят к ее рассеянию (дисперсии) в окружающей месторождение среде. В связи с этим рыхлые образования, подземные и поверхностные воды, почвы и растения районов месторождений содержат повышенные (аномальные для данного района или провинции) концентрации рудных компонентов. В зависимости от среды рассеяния выделяют лито-, гидро-, био- и атмогеохимические ореолы рассеяния рудного вещества. Ореол рассеяния в сущности является нашим техническим выражением этого рассеяния, так как он представляет собой не что иное как только аналитически фиксируемую часть объема рассеяния [Формирование и строение... , 1977].

Основой гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений является *водный ореол рассеяния* (рис. 35). Под этим термином понимают объем подземных и поверхностных вод, имеющих измененный химический состав (содержания и распределения), вследствие воздействия на него рудных тел или литогеохимических ореолов. Водные ореолы рассеяния выделяются на фоне вод, химический состав которых формируется под влиянием региональных гидрогеологических условий вне зоны действия рудных тел и их ореолов. Такие воды называют *фоновыми водами*, а их химический состав — *фоновым химическим составом*. Водные ореолы рассеяния вещества формируются вследствие конвективно-диффузионного (при значительных скоростях движения подземных вод — преимущественно конвективного) массопереноса вещества подземными водами при наличии его постоянного источника в виде рудной массы, определяющей существование химического потенциала и градиента концентраций в системе «порода — вода». Основным качеством водного ореола является закономерное уменьшение концентраций составляющих его компонентов по потоку подземных вод и в поперечном к нему

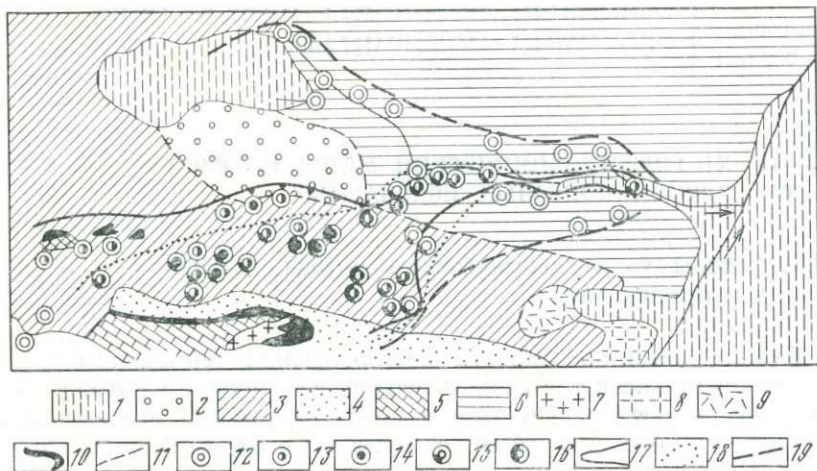


Рис. 35. Схема распространения ореолов рассеяния в подземных и поверхностных водах шеелит-молибденитового месторождения

1 — четвертичные отложения; 2 — песчаники и конгломераты; 3 — вулканогенно-осадочные породы; 4 — метаморфизованные осадочные породы; 5 — мраморы; 6 — кристаллические сланцы; 7 — лейкократовые граниты; 8 — эльджуртинские граниты; 9 — липариты; 10 — скары с оруденением; 11 — тектонические контакты; 12—14 — содержание вольфрама в водах (в мкг/л) (12 — 0,5 (фоновые); 13 — 0,5—2,0; 14 — >2,0); 15—16 — содержание молибдена в водах (в мкг/л) (15 — до 100; 16 — >100); 17—19 — контуры водных ореолов рассеяния (17 — вольфрама, 18 — молибдена, 19 — цинка, меди, сульфат-иона)

сечении, а его основной характеристикой величина C_o/C_ϕ (где C_o — ореольная, а C_ϕ — фоновая концентрации компонентов). Отнесенная к единице длины, эта характеристика превращается в градиент падения концентрации компонента внутри ореола. Основной причиной рассеяния рудного вещества месторождений подземными водами является совокупность гетерогенных процессов на границе между твердой и жидкой фазами. Отсюда следует, что качественные и количественные особенности водных ореолов должны определяться не только гидрогеохимическими, но и гидродинамическими факторами (см. раздел VII. 2).

Химические реакции, происходящие при взаимодействиях подземных вод с сульфидным рудным веществом, относительно хорошо изучены (см. раздел X.3). Важно отметить, что геохимической основой формирования водных ореолов рассеяния вокруг сульфидных месторождений являются окислительные преобразования «сульфид → сульфат» с последующим растворением сульфатов подземными водами. Степень проявления водных ореолов рассеяния вокруг сульфидных месторождений зависит от интенсивности нейтрализации кислых сульфатных вод вмещающими породами и окружающими подземными водами, а также от стадии развития зоны окисления.

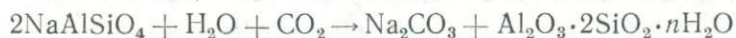
Процессы нейтрализации протекают с максимальной интенсивностью, если вмещающие породы представлены карбонатами,

а окружающие подземные воды имеют повышенные концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} и высокие значения рН. В связи с последним в кальциевых карбонатных ландшафтах и особенно в аридной зоне водные ореолы рассеяния сульфидных месторождений по многим элементам имеют минимальную протяженность и контрастность.

В любых геохимических ландшафтах наиболее протяженные и контрастные водные ореолы рассеяния формируются на средних стадиях развития зоны окисления, характеризующихся наибольшей интенсивностью процесса окисления сульфидов и максимальным распространением сульфатов в этой зоне. В периоды начальных и конечных стадий развития зон окисления водные ореолы проявляются в меньшей степени.

Основными процессами, приводящими к водному рассеянию вещества несulfидных месторождений (каменная и калийная соль, бораты, флюорит, редкометалльные пегматиты, месторождения комплекса щелочных пород, урана, вольфрама, олова и др.), являются растворение и выщелачивание, гидратация, гидролиз, ионообменные взаимодействия, углекислотное разложение.

Качественные признаки водных ореолов несulfидных месторождений чрезвычайно разнообразны. Они изменяются от максимального увеличения хлоридности и общей минерализации подземных вод в районах каменных и калийных солей до минимального увеличения концентраций отдельных редких элементов в ореольных водах месторождений редкометалльных пегматитов. Характеристика водных ореолов рассеяния многих минеральных типов несulfидных месторождений приведена в работе [С. Р. Крайнов, 1973]. Ореольные воды некоторых несulfидных месторождений являются кислотно-щелочными антиподами вод сульфидных месторождений, ибо для них характерно явление возрастания рН с приближением к рудным зонам. Это явление больше всего заметно в районах месторождений массивов щелочных пород, особенно агпаитового типа, содержащих значительные массы нефелина. Его разложение по схемам:



приводит к формированию на месторождениях ниобия, тантала, титана, РЗЭ, фтора и других резкощелочных $\text{Si}-\text{F}-\text{Na}$ и $\text{CO}_3-\text{F}-\text{Na}$ с рН до 10—12 рудничных вод, содержащих значительные концентрации названных элементов (см. табл. 9). Щелочные ореольные воды (рН > 8—8,5) формируются также вокруг редкометалльных месторождений аридной зоны, содержащих в своей массе силикаты. Это обусловлено тем, что резерв CO_2 , образующейся в почвах этой зоны, недостаточен для нейтрализации щелочности, возникающей при взаимодействии подземных вод с силикатами.

Из ранее изложенного (см. главу V) следует, что щелочные воды являются благоприятными для миграции многих анионогенных элементов (F, W, Mo, As и др.), а также ряда анионогенных комплексообразователей (U, Zr и др.), поэтому эти элементы в аридной зоне образуют прекрасные (по протяженности и контрастности) ореолы вокруг своих месторождений. Наоборот, катионогенные элементы (особенно Li, Rb, Cs) и катионогенные комплексообразователи (Be и др.) не образуют в аридной зоне протяженных ореолов. Основной причиной этого является широкое распространение в щелочных корах выветривания этих зон глин монтмориллонитовой группы, имеющих значительную емкость поглощения (до 100 мг-экв/100 г и более) и являющихся мощными катионообменниками. Поэтому аридная зона должна быть областью более широкого использования при гидрогеохимических поисках анионогенных элементов и комплексообразователей.

Как всякие гидрогеохимические образования, водные ореолы рассеяния зональны. Зональность водных ореолов выражается: а) в уменьшении концентраций слагающих его компонентов по мере удаления от рудных зон; б) в существовании в пределах общего водного ореола ореолов отдельных компонентов, имеющих различную протяженность вследствие их различной миграционной способности в данном виде геохимического ландшафта. Поясним это. Основным качеством любого водного ореола рассеяния, определяющим его сущность, является закономерное уменьшение в нем концентраций компонентов от C_0 (начальная ореольная концентрация) до C_f (фоновая концентрация) как в направлении потока подземных вод, так и в поперечном к нему сечении. Степень рассеяния вещества в конкретных водных ореолах зависит от совокупности различных процессов, интенсивность протекания которых в суммарном виде выражается градиентом падения концентраций отдельных компонентов ореола. Существуют два основных фактора, определяющих значения этих градиентов в конкретных ореолах — гидродинамический и гидрогеохимический. Первый является определяющим и регламентирующим второй. Между тем познание формирования водных ореолов рассеяния длительное время шло по линии преимущественного изучения гидрогеохимического фактора, хотя влияние динамики подземных вод всегда признавалось и качественно оценивалось путем учета таких признаков, как интенсивность водообмена, расход потока и т. д. И только в последнее время появились работы, в которых на основе методов физико-химической гидродинамики дан количественный анализ различных гидродинамических моделей водного рассеяния вещества вокруг месторождений [С. П. Албул 1969; Н. Н. Веригин, 1968.; В. В. Поликарпочкин, 1976 г.; Формирование и строение... , 1977].

Не вдаваясь в количественную сторону вопроса, отметим следующее. Рассеяние вещества происходит благодаря тому, что определенный его объем распределяется в больших (по сравне-

нию с начальным) и закономерно увеличивающихся в направлении потока поперечных сечениях (расходах). Действие фильтрационной дисперсии в фильтрующих средах формирует стационарный объем рассеяния в виде конуса дисперсии. Отсюда очевидно, что интенсивность рассеяния вещества в потоке подземных вод прямо пропорциональна а) скорости потока V ; б) отношению площадей поперечного сечения источника рассеяния f и поперечного сечения водоносного горизонта — F и обратно пропорциональна величине C_o/C_{ϕ} . При высоких значениях V и малых f/F , C_o/C_{ϕ} интенсивность рассеяния может быть настолько велика, что водные ореолы месторождений аналитически могут не фиксироваться (Формирование и строение... , 1977).

Математический анализ явлений и механизма рассеяния, проведенный в этой работе, показал, что фильтрационная дисперсия как неперемное свойство водоносных горизонтов является необходимым и достаточным фактором формирования ореолов рассеяния вещества в подземных водах. Но в тех случаях, когда рассеяние происходит только вследствие фильтрационной дисперсии, должна быть линейная зависимость между компонентами внутри ореола. Но такой зависимости или нет, или она соблюдается только для компонентов с аналогичными формами миграции в ореольных водах. Причина этого в том, что фильтрационная дисперсия не может не сопровождаться процессами изменения химического состава ореольных вод (например, происходящих вследствие нейтрализации, соосаждений, ионообменных и других процессов), которые вносят существенный вклад в значения градиентов концентраций компонентов ореольных вод.

Различные компоненты ореольных вод имеют разные способности противостоять изменению физико-химических условий среды внутри ореола. Эти способности определяются состояниями элементов в ореольных водах и растворимостью этих состояний в водах разного химического состава. Максимальной протяженностью ореолов и минимальными геохимическими градиентами падения концентраций обладают элементы, устойчивые в водах в широком диапазоне гидрогеохимических процессов.

Так, среди типичных катионогенных элементов геохимические градиенты концентрации возрастают с увеличением катионогенных свойств элементов, способности их к ионообменным сорбционным процессам и уменьшением их способности к комплексобразованию ($Li < Rb < Cs$). У элементов-комплексобразователей градиент концентрации зависит от устойчивости их комплексных соединений и способности их противостоять действию разрушающих их процессов (гидролиз и др.), переводящих элементы в простые формы, доступные для осаждений и соосаждений; чем более устойчивы комплексные соединения элемента с компонентами ореольных вод, тем меньше его градиент падения концентраций и тем более протяженные ореолы он образует.

Среди элементов-комплексобразователей наиболее протяженные ореолы имеют Zn, Cu, Pb, Hg, образующие нейтральные и анионные комплексные соединения с SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , органическим веществом. Это способствует более длительной водной миграции элементов, так как в зоне гипергенеза основная масса рыхлых образований (глинистых) имеет отрицательный заряд. Поэтому, например в щелочных средах, наиболее протяженные водные ореолы рассеяния с малыми градиентами концентраций образуют аниогенные элементы — F, B, Mo, As, W. В кислых средах, характерных для сульфидных месторождений, наоборот, эти элементы имеют значительные градиенты падения концентрации вследствие их интенсивного сорбционного осаждения (при $\text{pH} < 7$) гидроокисями железа и марганца. Зональность водных ореолов рассеяния сульфидных месторождений рассмотрена в работе [Г. А. Голева, 1968], а редкометалльных — в книге [С. Р. Крайнов, 1973].

Далее рассмотрим методическую сущность гидрогеохимического метода. Его основы разработаны А. А. Бродским, П. А. Удодовым, А. И. Перельманом, А. И. Германовым, А. Н. Токаревым, А. В. Щербаковым, Г. Б. Свешниковым, Х. Е. Хоксом, Д. С. Уэббом и др. Использование этого метода в комплексе с другими геологопоисковыми методами позволило обнаружить целый ряд сульфидных и несульфидных (редкометалльных и урановых) месторождений, а также большое число рудопроявлений.

Преимущества гидрогеохимического метода перед другими поисковыми методами заключаются в следующем: а) потенциальная глубинность; б) высокая площадная представительность пробы воды, обусловленная значительной протяженностью водных ореолов рассеяния; в) возможность получения части результатов непосредственно на месте опробования. Недостатками метода являются: а) подчиненность поисков распределению водопроявлений; б) трудность интерпретации результатов опробования, вследствие динамичности гидрогеохимических систем; в) высокая стоимость и трудоемкость отдельных модификаций метода.

В практике гидрогеохимического метода используют два основных понятия: 1) о гидрогеохимических поисковых признаках и 2) о гидрогеохимической аномалии. Эти понятия составляют основу методики гидрогеохимических поисков и используются при интерпретации их результатов.

Гидрогеохимическими поисковыми признаками являются такие компоненты и показатели химического состава природных вод, концентрации и значения которых изменяются под влиянием рудных тел, а также первичных и вторичных ореолов месторождений. Иными словами, гидрогеохимическими поисковыми признаками являются такие особенности химического состава, которые несут определенное количество информации о вероятности обнаружения рудных зон. Наиболее рациональные методические

принципы подхода к осуществлению гидрогеохимических поисков разработаны в последнее время [Б. А. Колотов, Е. А. Киселева, 1975].

С точки зрения практического использования гидрогеохимического метода на разных стадиях геологопоисковых работ Б. А. Колотов разделил гидрогеохимические поисковые признаки на универсальные и специальные. Универсальные признаки — это такие особенности химического состава, которые являются общими для всех рудных месторождений ($\sum M, Zn$) или для отдельных групп этих месторождений ($Zn, \sum M, SO_4^{2-}$ — для сульфидных месторождений; $F, Li, Rb, Zn, \sum M$ — для многих месторождений редких элементов, связанных с кислыми интрузивными породами и т. д.). Обнаружение в подземных водах аномальных концентраций элементов, являющихся универсальными признаками, может быть показателем наличия в данных гидрогеологических структурах любого месторождения вообще или месторождения определенной группы (сульфидного, редкометалльного и т. д.). Значимость перечисленных компонентов как универсальных гидрогеохимических поисковых признаков обусловлена еще тем, что эти компоненты, будучи водными мигрантами в широком диапазоне гидрогеохимических условий, образуют вокруг месторождений наиболее протяженные водные ореолы рассеяния, доступные для обнаружения при мелкомасштабных работах.

Специальными гидрогеохимическими признаками являются такие особенности химического состава, которые характерны только для вод отдельных минеральных и генетических типов месторождений. Типичные специальные признаки: уран для урановых месторождений; вольфрам для вольфрамовых и молибденовых; ниобий для ниобиевых и танталовых; олово для оловорудных; цезий для пегматитовых, содержащих поллуцит и лепидолит; бериллий для бериллиевых и т. д. Аномальные содержания в водах компонентов, являющихся специальными признаками, могут расцениваться как показатель вероятности наличия в пределах данной гидрогеохимической структуры определенных минеральных типов месторождений. Такое деление гидрогеохимических признаков по существу удовлетворяет и соответствует принципу стадийности геологопоисковых работ, согласно которому укрупнение масштабов работ означает: а) возрастание специализации работ; б) увеличение объема информации, получаемой с единицы площади; в) увеличение числа ассигнований, необходимых для получения информации с единицы площади. Следовательно, чем меньше масштаб работ, тем более общими (универсальными) должны быть гидрогеохимические поисковые признаки и тем меньше (в денежном выражении) должно стоить производство гидрогеохимических работ; и наоборот, чем крупнее масштаб поисковых работ, тем более конкретные и специаль-

ные гидрогеохимические характеристики должны быть получены с единицы площади.

Б. А. Колотов количественно оценил ту информацию, которую несут универсальные и специальные гидрогеохимические признаки на различных стадиях геологопоисковых работ в зависимости от их экономических характеристик.

1. Для мелкомасштабных работ, задача которых установить общие перспективы региона и выявить районы для последующих детальных поисков, наибольшей информативностью обладают универсальные гидрогеохимические поисковые признаки. С их помощью производится быстрая и с минимальными затратами оценка значительных площадей на все виды месторождений, выделяются перспективные районы и участки и совместно с другими методами (литогеохимическим, шлиховым и геофизическим) производится предварительная оценка этих районов и участков.

2. Основой крупномасштабных гидрогеохимических работ, задача которых выявить определенные типы месторождений, является использование специальных признаков, которые несут наибольшую информацию о конкретных типах руд. Методически укрупнение масштаба работ в сущности означает переход от универсальных гидрогеохимических признаков к специальным, при этом по мере детализации работ в комплекс поисковых признаков вводится все больше специальных признаков. С помощью последних производится оконтуривание рудных узлов, полей, содержащих месторождения определенных минеральных и генетических типов, а в пределах отдельных рудных полей — расширение их перспектив путем выявления новых рудных зон. Из положений стадийности поисковых гидрогеохимических работ следуют: а) требования к характеру химико-аналитической информации необходимой на разных стадиях этих работ; б) принципы выбора химико-аналитических методов, необходимых для получения этой информации на разных стадиях поисковых работ. Требования к химико-аналитическим методам (их чувствительность, точность и стоимость) изменяются в зависимости от задач этих работ. Поскольку ассигнования, приходящиеся на единицу площади мелкомасштабных работ, минимальны, то при анализе вод на компоненты, являющиеся универсальными признаками, используют дешевые экспрессные методы анализа с пониженной точностью, но обладающие значительной оперативностью и позволяющие быстро оценить перспективы крупных территорий. Обычно это групповые методы анализа, к которым относятся дитизиновое определение суммы металлов, спектральный анализ различных концентратов (например, на основе сульфидов кадмия или смеси сульфида кадмия с активированным углем), пламенная фотометрия на Li, Rb и т. д.

В последнее время в практике гидрогеохимического метода применяют адсорбционно-комплексобразовательный метод группового концентрирования микрокомпонентов со спектральным

**Чувствительность определения элементов
в маломинерализованных водах методом АК (по Т. А. Спасской), мкг/л**

Элемент	Чувствительность	Элемент	Чувствительность
Cu	0,07	Pb	0,07
Zn	1,8	Sn	0,06
Cd	0,2	Mo	0,07
Bi	0,02	Ni	0,2
Au	0,07	Be	0,03
Sb	0,06		

окончанием (метод АК, разработанный во ВСЕГИНГЕО Т. А. Спасской под руководством Б. А. Колотова, В. А. Полякова). Этот метод имеет значительные перспективы в практике гидрогеохимических поисков. В качестве реагента используют смесь сильных комплексообразователей, сорбированных на активированном угле. Чувствительность метода в отношении отдельных элементов приведена в табл. 46.

При определении компонентов, являющихся специальными признаками (исходя из конкретных задач крупномасштабных поисковых работ и ассигнований на них), используют более сложные и дорогие, но точные методы анализа с высокой чувствительностью и воспроизводимостью (различные колориметрические, люминесцентные и др.).

Рассмотренная методика гидрогеохимических поисков оказалась экономически рациональной. Б. А. Колотов и Е. А. Киселева показали, что в такой модификации гидрогеохимические поиски не только геологически эффективны, но и экономически оправданы и конкурентоспособны.

Гидрогеохимические поиски должны проводиться и обычно проводятся в комплексе с другими видами геологопоисковых работ. Принципы этого комплексирования исходят из возможностей гидрогеохимических и других видов поисков в конкретных масштабах. При проведении мелкомасштабных работ (1:100 000 и менее) гидрогеохимические поиски должны входить в комплекс, включающий литогеохимическое (по потокам рассеяния), шлиховое и гидрогеохимическое опробования. Хороший эффект дают мелкомасштабные гидрогеохимические поиски в комплексе с аэрогеофизическими (например, аэрогаммаспектроскопия) методами. При работах в средних масштабах (1:50 000) гидрогеохимический метод должен использоваться в комплексе с теми же методами, а при работах в масштабе 1:25 000 — в комплексе с площадными литогеохимическими (по ореолам рассеяния) и геофизическими методами. При более крупных масштабах работ (1:10 000) гидрогеохимический метод является вспомогательным, и в комплексе с другими методами (литогеохимический

по вторичным и первичным ореолам, геофизический) его используют для обнаружения отдельных рудных зон, тел, особенно при решении задач расширения перспектив известных рудных полей [Б. А. Колотов, Е. А. Киселева, 1975].

Аналогичные принципы применения гидрогеохимического метода разработаны и в других странах. Во многих из них гидрогеохимические поиски совместно с литогеохимическими по потокам рассеяния рассматриваются как «стратегические», позволяющие решать задачи, стоящие перед мелкомасштабными работами.

Изложенные принципы рационального использования гидрогеохимических поисков не исключают специализированных гидрогеохимических поисков при любых масштабах работ (например, специальные поиски урановых месторождений, детальные трудоемкие поиски глубокозалегающих рудных зон для расширения перспектив известных рудных полей и т. д.).

Основой интерпретации результатов гидрогеохимических поисков является анализ причин возникновения гидрогеохимических аномалий, выявленных с помощью различных гидрогеохимических признаков.

Гидрогеохимической аномалией называют часть подземного или поверхностного потока, в пределах которого химический состав по ряду показателей (содержание отдельных компонентов, соотношения между ними, Eh, pH и т. д.) отличается от фоновых для данной части структуры. В отличие от понятия водный ореол рассеяния, который генетически связан с разрушающимся месторождением и отражает определенное качество месторождения, понятие гидрогеохимическая аномалия характеризует только особенность химического состава безотносительно к тем причинам, которые ее вызывают. Поэтому гидрогеохимические аномалии могут быть следствием влияния не только месторождений, но и различных гидрогеологических (например, вертикальные перетекания подземных вод) или физико-химических процессов, не имеющих никакого отношения к месторождениям. В связи с этим в практике гидрогеохимических поисков гидрогеохимические аномалии делят на рудные и безрудные. *Рудными* называют только такие аномалии, которые вызываются рудным месторождением и являются проявлением его водного ореола рассеяния. Эти аномалии могут быть только небольшой частью совокупности гидрогеохимических аномалий, возникающих в подземных и поверхностных водах. Их общая характеристика дана Г. А. Голевой, С. Р. Крайновым и И. Ю. Соколовым.

Задача интерпретации результатов гидрогеохимических поисков — доказать тождество гидрогеохимической аномалии с водным ореолом (т. е. подтвердить ее рудность) или отвергнуть это тождество (т. е. доказать безрудность). При интерпретации результатов гидрогеохимических поисков последовательно решают следующие задачи: а) определяют границы между фоновыми и аномальными содержаниями компонентов и выделяют гидро-

геохимические аномалии; б) выясняют природу этих аномалий (рудность, безрудность); в) определяют степень перспективности участков, выделенных по гидрогеохимическим данным. Методы и результаты решения этих задач изменяются в зависимости от стадии геологопоисковых работ и определяются их задачами. Конкретные методические приемы интерпретации гидрогеохимических поисков изложены в большом числе специальных методических руководств [А. А. Бродский, 1967; П. А. Удодов, 1973 г; Б. А. Колотов, Е. А. Киселева, 1975]. В настоящее время интерпретация результатов гидрогеохимических поисков осуществляется на основе вероятностно-статистических методов, использующих стохастические модели гидрогеохимических систем и процессов, позволяющие получать объективные количественные критерии для решения ранее перечисленных задач интерпретации.

В заключение отметим, что гидрогеохимический метод пока не занимает в комплексе геологопоисковых работ того места, которое он мог бы занимать, исходя из теоретических предпосылок. В значительной степени это связано с тем, что специалисты, разрабатывающие метод, длительное время были увлечены его гидрогеохимической стороной в ущерб экономической. Между тем из двух методов, имеющих близкие разрешающие способности, всегда будет развиваться и использоваться тот, который имеет более благоприятные экономические характеристики.

В связи с этим основной задачей совершенствования гидрогеохимического метода на современном этапе его развития является улучшение его экономических характеристик путем: а) разработки наиболее рационального для каждого региона минимального комплекса определяемых компонентов, обеспечивающего получение информации, необходимой для данной стадии геологопоисковых работ; б) совершенствования экономических показателей методов анализа водных проб.

Х1.2. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности

Во всем мире сейчас открыто около 5 тыс. газовых и 27 тыс. нефтяных месторождений [В. Н. Корценштейн, 1977]. При открытии нефтегазовых месторождений важное место занимают гидрогеологические критерии нефтегазоносности, существенную роль в которых играют гидрогеохимические показатели.

Научно-методической основой использования гидрогеохимических показателей нефтегазоносности является тесная связь формирования геохимического облика подземных вод с общим процессом формирования горных пород, с процессом образования и миграции углеводородов и формирования, сохранения и разрушения залежей нефти и газа.

Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности обычно подразделяются на региональные и локальные. Первые характери-

зуют общие перспективы нефтегазоносности крупных территорий, а вторые дают возможность оценивать продуктивность отдельных локальных структур, включая состав залежи (нефть, газ, конденсат).

Коротко рассмотрим отдельные группы гидрогеохимических показателей нефтегазоносности.

Состав и упругость растворенных газов. В настоящее время выяснено, что фазовое равновесие в системе «растворенный газ \rightleftharpoons газовая залежь» не является общим случаем, так как для большинства нефтегазоносных бассейнов установлено существование залежей углеводородов в условиях нарушенного фазового равновесия, когда подземные воды недонасыщены углеводородными газами [Зорькин, 1973]. Поэтому при региональной оценке нефтегазоносности учитывают длительность, направленность (стадийность) в развитии нефтегазоносных бассейнов.

Так, молодые отложения, в которых продолжают процессы газообразования, характеризуются большей газонасыщенностью подземных вод по сравнению с древними породами. Однако в них, даже при предельной газонасыщенности вод, промышленные скопления углеводородных газов могут отсутствовать, так как процессы перераспределения углеводородов между водами и ловушками находятся еще в начальной стадии (бассейны Канто и Ниигата в Японии). В то же время при низких содержаниях растворенных углеводородных газов в древних (палеозойские и допалеозойские) отложениях последние могут быть перспективны на нефть. Таким образом, уверенную оценку перспектив нефтегазоносности по растворенным газам можно давать при условии установления характера фазового равновесия между уже известными газовыми залежами и растворенными газами подземных вод, контактирующих с этими залежами.

При оценке перспектив локальных структур, зная стадию геохимического развития бассейна (молодость, зрелость, старость) можно прогнозировать наличие и характер залежей. В тех случаях, когда давление в залежи превышает давление насыщения растворенных газов, показателем продуктивности структуры является увеличение упругости и изменение состава растворенных газов по мере приближения к разведываемой залежи. Что касается состава газов, то, как пишет В. Н. Корценштейн, «еще не было случая, чтобы в сильноминерализованных пластовых водах, контактирующих с залежами углеводородов или даже на значительном удалении от них (5—10 км), среди растворенных газов не преобладали бы углеводороды» [Корценштейн, 1976, с. 279]. Характер залежи (газ, нефть) определяется по содержанию ТУ — при увеличении их содержания до 5—8% следует ожидать нефтяную залежь. При заметных скоростях движения подземных вод наблюдаются смещения ореола залежи в направлении движения вод (лобовой и тыловой эффекты, по В. П. Савченко). Пример

Изменение параметров водорастворенных газов
в одном из нефтегазоносных бассейнов
[Гидрогеологические показатели нефтегазоносности..., 1978]

Параметры	Расстояние от контура залежи, км			
	0	3	10	19
Общая газонасыщенность пластовых вод, см ³ /л	1390	978	383	279
Общая упругость, 10 ⁵ Па	265	180	54	42
Коэффициент газонасыщенности $P_{г}/P_{в}$	1	0,68	0,2	0,15
Относительная концентрация углеводородов $C_{угл}/C_{кисл}$	1	0,98	0,33	0,20
Содержание компонентов, об. %				
CH ₄	78,46	73,21	58,00	63,40
Σ TV	14,26	14,77	14,00	4,17
N ₂	6,55	6,21	21,72	29,05
Коэффициент жирности Σ TV/CH ₄	0,18	0,20	0,19	0,16
Коэффициент степени обогащения углеводородами $C_{п}H_{2n+2}/N_2$	14,1	12,7	3,3	2,3

изменения газовых параметров в зависимости от расстояния до нефтегазовой залежи приведен в табл. 47.

Содержание и состав растворенных органических веществ. Органические вещества, растворенные в подземных водах, с одной стороны, могут сами быть источником для образования нефти и газа, а с другой — могут переходить из нефтяной залежи в воду в результате конвективного и молекулярного диффузионных процессов. В первом случае региональная насыщенность подземных вод органическим веществом может свидетельствовать о принципиальной перспективности территории на нефть и газ. Во втором случае органические вещества могут служить прямыми показателями наличия нефтяных залежей при детальном прогнозе. Наиболее информативными нефтепоисковыми показателями являются следующие: общее содержание органического вещества ($C_{орг. общ}$), углерод хлороформенного экстракта ($C_{хл}$), окисляемость ($O_{иод}$, $O_{перм}$ и др.), бензол, толуол, фенолы, жирные кислоты, карбонильные соединения (спирты, сложные эфиры) и др. [Методы и направления..., 1975]. Иногда применяются различные соотношения показателей органического вещества ($O_{иод}$; $O_{перм}$; $C_{хл}$; $C_{орг. общ}$ и др.). Пример изменения содержания органического вещества в водах по мере удаления от нефтяной залежи приводится на рис. 36 и в табл. 48.

Содержания макро- и микрокомпонентов. Эти компоненты обычно генетически не связаны с процессами нефтегазообразования, а характеризуют в основном общий про-

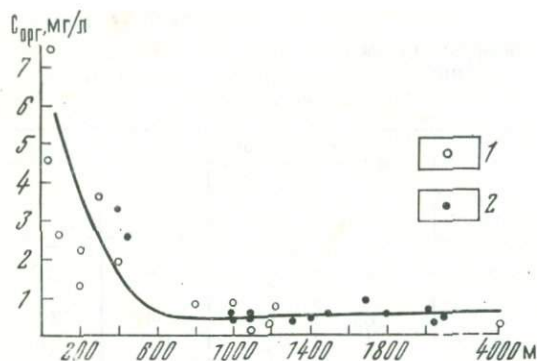


Рис. 36. График зависимости содержания $C_{орг}$ в подземных водах Татарии от расстояния до нефтяной залежи [Методы и направления..., 1975]
1—2 — содержание органического углерода в водах (1 — терригенного девона, 2 — каменноугольных отложений)

цесс концентрирования подземных вод [М. Е. Альтовский, 1967]. Учитывая, что каждая гидрогеохимическая обстановка характеризует определенную стадию гидрогеологического развития нефтегазосного бассейна, ей соответствует свой специфический набор гидрогеохимических показателей, основанных на ионно-солевом составе вод. Среди них выделяют показатели закрытости структур, такие, как бромный* или хлор-бромный, показатели метаморфизации вод (rNa/rCl), сульфатности ($rSO/rCl \cdot 100$) и др. Сейчас нельзя привести стандартные цифры этих показателей, свидетельствующие о наличии или отсутствии нефтегазосности, так как в каждом районе они будут разными. Можно лишь констатировать, что высокий бромный показатель, низкий хлор-бромный, натрий-хлорный и сульфат-хлорный свидетельствуют о благоприятных условиях сохранения нефтяной и газовой залежи.

Интересны такие показатели, как содержание HN_4^+ и иода в подземных водах. Содержание первого в водах нефтегазовых

Таблица 48

Изменение содержания растворенных органических веществ в пласте одного из месторождений Западно-Сибирского бассейна [Методы и направления..., 1975]

Расстояние от водонефтяного контакта, м	Содержание, мг/л			$O_{иод}$	$O_{иод}/O_{перм}$
	бензола	летучих фенолов	нелетучих фенолов		
На контакте	2,30	1,10	0,86	11,42	73
Несколько метров	0,16	0,97	0,71	8,74	13
	450	0,08	Не обнаружено	1,97	4
850	0,05	0,35	То же	—	—

* $(Br/H) \cdot 100$ или $\frac{Br}{\sum \text{солей} \cdot H} \cdot 100$, где H — глубина залегания водоносного горизонта.

месторождений достигает нескольких сотен миллиграммов на литр. Иод не является прямым показателем нефтегазоносности, но его органотфильный характер может свидетельствовать о связи процессов нефте- и иодообразования при метаморфизме рассеянного органического вещества пород.

Количественный и качественный состав микрофлоры. Данные микробиологических исследований для нефтепоисковых целей могут использоваться в нескольких направлениях [М. Е. Альтовский, 1967]. Главное из них — это указание на наличие углеводов, потребляемых бактериями в процессе их жизнедеятельности. На этом свойстве бактерий основана так называемая водно-бактериальная съемка. Наличие и активное развитие углеводородоксилирующих бактерий, таких как окисляющие метан, этан, бутан, пропан, ксилолы, толуолы, нафтолы и др., свидетельствует о наличии в данном районе углеводородов (и возможно их залежей). К положительным микробиологическим показателям можно отнести также превышение интенсивности развития метанообразующих бактерий над метаноокисляющими, активное развитие сульфатредуцирующих бактерий, развивающихся на высших гомологах метана, бактерий, окисляющих нефтяные кислоты и др. При использовании микробиологических показателей следует учитывать экологические условия развития микрофлоры, о чем говорилось выше.

В заключение следует отметить, что наибольший геологический эффект при поисках и разведке месторождений нефти и газа можно получить лишь при комплексном использовании различных нефтегазопроисковых показателей.

Глава XII. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД*

История использования подземных вод для промышленного извлечения полезных компонентов начинается с солеварения, которое производилось в России уже в 15—16 вв. В дальнейшем природные (в том числе подземные) воды становятся промышленным сырьем для получения все более ценных и редких компонентов (рис. 37). Эта тенденция продолжается и в настоящее время. Значимость природных вод как сырья для получения целого ряда компонентов в настоящее время стала особенно заметной. Так, еще совсем недавно 97% перспективных запасов лития капиталистических стран приходилось на гранитные пег-

* При написании этой главы использованы опубликованные материалы Л. С. Балашова, С. С. Бондаренко, Т. Ф. Бойко, Б. И. Коган, В. А. Названовой, С. И. Смирнова, Н. А. Солодова, а также методические материалы [Изыскания..., 1971 и др.].

Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
1	(H)							H		He								
2	Li	Be		B	C	N	O	F		Ne								
3	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl		Ar								
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ce		Ni						
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr								
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru		Rh		Pd						
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe								
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os		Ir		Pt						
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn								
7	Fr	Ra	Ac	Ku														
	Cl	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)				

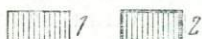


Рис. 37. Элементы, обнаруживаемые в природных водах (1) и извлекаемые из них (2)

матиты. Сейчас же 55% мировых запасов лития сосредоточено в природных водах, а в США удельный вес природных вод в добыче лития уже достиг 85% (при 5—7% в недалеком прошлом). По подсчетам Н. А. Солодова, в природных водах сосредоточено также 40% мировых запасов рубидия и 35% запасов цезия. В будущем с развитием химической технологии подземные воды станут такими же источниками многих редких полезных компонентов как и их концентрации в твердой фазе земной коры. На это специально обратил внимание А. В. Сидоренко в своем анализе вероятного состояния геологии в 2000 г. [А. В. Сидоренко, 1971 г.]. В настоящее время в СССР из подземных вод в промышленных масштабах извлекают только бром и иод. По данным на 1971 год [Изыскания... , 1971], около 70% бромной продукции добывают из подземных вод, остальные 30% извлекают из рапы озер морского и континентального происхождения и отходов калийного производства. Иод добывают частично (29% продукции) из сбросных вод нефтяных промыслов и преимущественно (71%) из специально добываемых подземных вод. Между тем круг полезных компонентов, которые на основе современной технологии можно рентабельно извлекать из подземных вод, этими элементами далеко не ограничен. Так, в США основным поставщиком лития яв-

ляются подземные рассолы так называемых сухих озер Сёрлз, Сильвер-Пик и Большого Соленого [Т. Ф. Бойко, 1969; Б. И. Коган, В. А. Названова, 1974].

Рассолы оз. Сёрлз. Минерализация ~ 430 г/л, тип $\text{Cl}-\text{CO}_3(\text{SO}_4)-\text{Na}$, максимальные содержания компонентов: литий 81 г/кг, калий 26 г/кг, бор 4 г/кг, иод 29 мг/кг, бром 860 мг/кг, вольфрам 55 мг/кг; запасы составляют: Li_2O 81 тыс. т, $\text{K}_2\text{O} > > 18$ млн. т; B_2O_3 17,35—30 млн. т, WO_3 75—80 тыс. т. Из рассолов производят соду, сульфат натрия, хлорид калия, бром, бромистый натрий, буру, борную кислоту, фосфорную кислоту, карбонат лития, фосфат лития. Производство лития (по Li_2CO_3) составляет 1100 т/год, буры — 256 тыс. т/год.

Рассолы оз. Сильвер-Пик. Минерализация 180 г/л, тип $\text{Cl}-\text{Na}$; содержание лития ~ 400 мг/кг, запасы L_2O 7,4 млн. т. Из рассолов производят карбонат лития (6—8 тыс. т/год L_2CO_3) и целый ряд других компонентов.

Рассолы Большого Соленого озера. Минерализация 310 г/л, тип $\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Na}-\text{Mg}$; содержания компонентов: литий 42—66 мг/л, калий 4,55—6,5 г/л; запасы LiCl 4 млн. т. Из рассолов производят сульфат калия, сульфат натрия, хлорид магния, хлорид натрия, хлорид лития. Намеченное производство LiCl 4500 т/год.

В Италии основным источником бора являются парогидротермы Лардерелло (содержание H_3BO_3 0,3 г/кг в паре и ~ 100 —20 000 мг/л в конденсированной и сконцентрированной воде), предварительно использованные на геотермальных станциях. Из парогидротерм извлекают буру, борную кислоту, аммиачные и карбонатные продукты. Производство 4400 т борной кислоты и 4—5 тыс. т буры.

В Израиле из рассолов Мертвого моря (минерализация 300—320 г/л, тип $\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Na}$; содержание лития 18 мг/л, рубидия 60 мг/л) извлекают хлористый калий, бромидные продукты и в ближайшее время намереваются извлекать хлористый литий (запасы LiCl в рассолах 17,5 млн. т).

В Японии из парогидротерм извлекают борную кислоту, а также редкие щелочные элементы.

Во многих странах пытаются извлекать уран из морских вод и особенно из вод карбонатных озер, где его содержания достигают десятков миллиграммов на литр. И, наконец, в ряде стран уже достаточно длительное время в незначительных количествах извлекают медь и сопутствующие ей рудные элементы из рудничных (СССР, Япония) и кислых термальных (Япония) вод.

Из этого краткого обзора следует, что в настоящее время в балансе промышленных (на редкие элементы) вод преобладают рассолы, сконцентрированные в бессточных впадинах. Но отдельные геохимические типы подземных вод не уступают им по концентрациям полезных компонентов. В самом деле, максимальные достоверные концентрации полезных компонентов в под-

земных водах в настоящее время достигают (в мг/л): Li 700, Rb 96 (как исключение 960), Cs 20, В > 20 000, Sr 10 000, Br 10 000 — 17 000, I 1400. Поэтому подземные воды могут являться сырьевым источником не только брома и иода, но и других элементов, особенно редких. Вследствие широкого распространения подземных вод с высокими содержаниями редких элементов в геологических структурах, запасы этих элементов, сосредоточенные в водной фазе земной коры, чрезвычайно велики. Важным преимуществом подземных вод как сырьевого источника редких элементов является, вероятно, низкая себестоимость продукта, ибо: а) подземные воды являются комплексным сырьем; б) отдельные их геохимические типы обладают сравнительно высокой технологичностью; в) эксплуатация водных месторождений редких элементов не требует дорогостоящих горных работ [Л. С. Балашов, 1968]. В связи с этим в большинстве развитых стран (США, Италия, Израиль, Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.), имеющих подземные и поверхностные воды с высокими содержаниями редких элементов, постоянно и планомерно ведутся технологические исследования для разработки методов извлечения этих элементов из конкретных геохимических типов природных вод.

Существенное значение в разработке геохимических и методических основ использования подземных вод для промышленного извлечения из них редких элементов в СССР имели работы Л. С. Балашова, С. С. Бондаренко, М. С. Галицына, Н. В. Ефремочкина, Л. В. Славяновой, А. В. Щербакова и др.

Промышленными называют природные воды (подземные и поверхностные), содержащие такие концентрации элементов, которые обеспечивают в конкретных гидрогеологических условиях на данном уровне развития технологии экономически целесообразную их добычу и переработку [Изыскания... , 1971]. Из этого понятия следует, что не может быть постоянных и повсеместных кондиционных требований к промышленным водам. Эти требования изменяются в зависимости от гидрогеологических и геолого-экономических условий района, химического состава и эксплуатационных запасов подземных вод, возможностей технологического извлечения из них отдельных компонентов или их различных сочетаний. При этом большое значение для определения кондиций на конкретные промышленные воды имеет степень комплексного использования этих вод.

Так, опыт показал, что при извлечении из вод только одного компонента минимальные концентрации должны составлять брома 250 мг/л, а иода 18 мг/л. При совместном извлечении этих компонентов их минимальные концентрации уменьшаются соответственно до 200 и 10 мг/л. В связи с этим кондиционные требования к промышленным водам могут быть разными для разных месторождений и районов и поэтому в настоящее время можно говорить только о порядке кондиционных содержаний

редких элементов, которые могут сделать воды промышленными. В первом приближении нижний уровень концентраций редких элементов в водах, представляющих интерес как потенциально промышленные, видимо будет (в мг/л): для лития 10—20, для рубидия 3—5, для цезия 1, для стронция 300—500, для бора 200.

Но даже высокие концентрации элементов в подземных водах не являются решающим фактором, обеспечивающим их отнесение к промышленным. Такие концентрации могут лишь указывать на потенциальную возможность использования этих вод в качестве промышленных, непосредственное же отнесение подземных вод к промышленным производится по совокупности признаков, решающее значение среди которых имеют: эксплуатационные запасы подземных вод; технологические возможности как в отношении извлечения отдельных элементов из вод, так и их комплексного использования; условия эксплуатации водозаборов (глубина скважин и динамических уровней подземных вод) и сброса отработанных вод; факторы технико-экономического и общесоциального порядка (пути сообщения и пр.). Опыт промышленного использования подобромных вод показывает, что при глубине скважин 1—2 км и положении динамического уровня 300—800 м ниже поверхности дебит отдельных скважин должен быть 300—1000 м³/сут [Изыскания... , 1971]. Важным моментом является также общесоюзная и мировая конъюнктура в отношении потребности и экономики отдельных элементов, вероятные соотношения себестоимостей получения продуктов из твердого и водного сырья. Все эти условия определяют кондиционные требования к конкретным месторождениям промышленных вод и в итоге находят отражение в себестоимости продуктов, получаемых из промышленных вод.

Неуклонное увеличение числа элементов, извлекаемых из природных вод, нельзя понимать как доказательство, что подземные воды могут быть промышленными по всем элементам периодической системы. Напротив, круг элементов, которые возможно извлекать из подземных вод, геохимически ограничен. Такие элементы должны обладать свойством накапливаться в подземных водах до таких концентраций, которые геохимически и технологически были бы конкурентоспособны с их концентрациями в твердом сырье. Первое условие определяется физико-химическими и геохимическими особенностями элементов, второе — уровнем технологических исследований.

Известно [М. Г. Валяшко, 1962; С. Р. Крайнов, 1973], что наибольшей способностью накапливаться в природных водах обладают катионо- и анионогенные элементы, имеющие крайние значения электроотрицательности и ионного потенциала ($600 < \text{ЭО} > 1100$ кДж/моль; $2 < I > 9$). Накопление катионогенных элементов в подземных водах объясняется тем, что они образуют наиболее растворимые соединения с их главными анионами

при этом обычно выдерживается ряд растворимости: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-(\text{CO}_3^{2-})$; а накопление аниогенных — тем, что они образуют наиболее растворимые соединения с их главными катионами (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Отсюда следует, что средой, в которой наиболее вероятно накопление катионо- и аниогенных элементов, являются подземные воды, в анионном составе которых преобладают хлориды, а в катионном (в зависимости от конкретных физико-химических свойств элементов) — натрий, кальций, магний.

Способность конкретных элементов к накоплению в подземных водах может быть оценена с помощью коэффициента концентрации, который в соответствии с положениями В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана представляет отношение концентраций элемента в воде к их средним концентрациям в земной коре. Чем больше превышение концентраций элемента в подземных водах над его средними концентрациями в земной коре, тем больше гидрофильность элемента и тем большая вероятность его использования из промышленных вод.

Данные табл. 49 показывают следующий ряд уменьшений гидрофильности катиогенных и аниогенных элементов, который при прочих равных условиях может иллюстрировать уменьшение геохимических перспектив их использования из подземных промышленных вод: аниогенные ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{I} > \text{B} > \text{F} > \text{As}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$) $>$ катиогенные ($\text{Sr} > \text{Li} > \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Mg} > \text{K} > \text{Rb}$).

Значительные коррективы в этот ряд могут внести общие конъюнктурные условия в отношении потребности элементов и их сырьевой базы, геолого-экономические условия, а также успехи химико-технологических исследований. Что же касается элементов-комплексобразователей, то их способность к накоплению в подземных водах минимальна. Коэффициенты концентрации подавляющего большинства этих элементов в подземных водах меньше единицы. Эти элементы являются минимальными мигрантами в подземных водах, основные массы и формы их заключены в твердой фазе земной коры и поэтому эта фаза всегда будет являться основным сырьем для их получения. Только в отдельных геохимических типах подземных вод некоторые из этих элементов способны концентрироваться до значительных содержаний. Таким геохимическим типом подземных вод являются кислые рудничные и термальные воды, содержащие высокие концентрации меди, цинка, урана. Именно эти воды в настоящее время пытаются использовать в ограниченных масштабах для получения названных элементов. Они в общем балансе сырьевых ресурсов этих элементов всегда будут иметь минимальную значимость.

Специальные исследования распределения редких элементов в подземных водах показали, что среди всего многообразия этих вод имеется только несколько их геохимических типов, которые могут представлять интерес в качестве промышленных. Такими

Способность химических элементов к концентрированию в природных водах

Элемент	Среднее содержание в породах земной коры, мг/кг	Содержание в океанической воде, мг/л	Максимальное содержание в подземных водах, мг/л	Подземная вода
				Породы земной коры

Катионогенные элементы

Li	32	0,2	700	21,9
Na	25 000	10 500	160 000	6,4
K	25 000	380	60 000	2,4
Rb	150	0,12	960	6,4
Cs	3,7	0,0005	25 ***	6,75
Mg	18 700	1 350	110 000	5,9
Ca	29 600	400	205 000	6,9
Sr	340	8	10 000	29,4

Элементы-комплексобразователи

Be	3,8	0,0000006	0,5	0,13
Al	80 500	0,01	13 000	0,16
Ti	4 500	0,001	20	0,004
Mn	1 000	0,002	2 000	2,0
Fe	46 500	0,01	47 000 *	1,01
Zn	83	0,01	50 000 *	602
Cu	47	0,003	46 500 *	989,4
La	29	0,0003	1,0	0,034
Y	20	0,0003	0,5	0,025
Nb	20	0,00001	0,5 ****	0,025
Sn	25	< 0,003	0,50	0,02
Ta	25	< 0,00001	0,05 ****	0,002
U	2,5	0,003	2 000 * 100 **	800 40

Анионогенные элементы

B	12	4,6	23 000	1916
F	660	1,3	15 000 ****	22,7
Cl	170	19 000	400 000	2353,0
Br	2,1	65	17 500	8333
I	0,4	0,06	1 400	3500
Ge	1,4	0,00007	0,2	0,14
As	1,7	0,003	905 *	532,4
Mo	1,1	0,01	5 **	4,55
W	1,3	0,0001	56 **	43

* Кислые рудничные воды.

** Воды содовых озер.

*** Углекислые воды, в том числе термальные.

**** Щелочные рудничные воды аглаитовых нефелиновых сиенитов, содержащих виллимит; остальное — высокоминерализованные воды артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин.

Распределение мировых запасов редких элементов по формациям экзогенных месторождений, % [Н. А. Солодов, 1978]

Типы природных вод	Cs	Rb	Li	Sr
Подземные минерализованные воды в целом	97	68,5	98	37
Подземные воды Cl—Ca—Na типа, в т. ч. и иодо-бромные	5	1	6	37
Термальные воды вулканических областей	92	15	17	—
Межкристалльная рапа соляных озер	—	2,5	41	—
Поверхностная рапа соляных озер и морских заливов	—	50	34	—

подземными водами являются: а) пластовые рассолы артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин; б) трещинно-жильные и пластовые углекислые воды горно-складчатых областей, особенно в районах позднечетвертичного и современного магматизма; в) парогидротермы районов современного магматизма.

Общая значимость этих типов природных вод как промышленных видна из табл. 50.

В пределах платформ, краевых прогибов и межгорных впадин максимальные концентрации полезных компонентов обнаружены в подземных водах структур, содержащих галогенные формации. Внутри таких структур максимальные содержания полезных компонентов обнаружены во внутри- и подсолевых рассолах. Последние имеют максимальную для подземных вод минерализацию (до 642 г/л) и содержат наиболее высокие (из известных в настоящее время) концентрации (в мг/л): рубидия 960, цезия 25, бора 23 000, стронция 10 000, брома 10 000—17 500, калия 60 000, магния 110 000, кальция 205 000. Такие рассолы с высокими содержаниями редких элементов известны как в СССР (Ангаро-Ленский и др. бассейны), так и за рубежом (бассейн Парадокс, а также в формациях цехштейна). В генетическом отношении эти рассолы представляют метаморфизованные маточные рассолы солеродных бассейнов (см. разделы VII.4, X.2).

Физико-химические и геохимические особенности отдельных редких элементов определяют тяготение их высоких концентраций к разным геохимическим типам подземных вод, формирующимся по ходу метаморфизации первичных рассолов. Так, максимальные концентрации ($n \cdot 1000$ мг/л) стронция — геохимического аналога кальция — приурочены к рассолам Cl—Ca—Na и Cl—Ca—Mg состава, а рассолы Cl—Mg состава обеднены им. Максимальные концентрации бора (>500 мг/л) — к рассолам Cl—Mg, Cl—Mg—Ca, Cl—Mg—Na состава, а рассолы Cl—Ca—Na и Cl—Na—Ca состава могут содержать как минимальные

($n \cdot 10$ мг/л), так и максимальные ($n \cdot 1000$ мг/л) концентрации бора. Одна из причин такой значительной амплитуды концентраций бора в этих рассолах заключается в недостаточно изученных явлениях комплексообразования в этих рассолах, чрезвычайно осложняющих геохимическую связь в системе Ca—B и затрудняющих химико-аналитическое получение достоверных данных о суммарных концентрациях бора в рассолах. Высокие концентрации лития приурочены к значительной гамме геохимических типов рассолов Cl—Mg, Cl—Mg—Ca, Cl—Mg—Na, Cl—Ca—Mg, Cl—Ca—Na, Cl—Na—Ca. Рассолы, содержащие наиболее высокие концентрации редких элементов, имеют крайне низкие величины Cl/Bг (до 30—50), rNa/Cl (до 0,01 и менее), свидетельствующие о значительной степени их метаморфизации.

Степень обогащения рассолов многими элементами в структурах, содержащих галогенные формации, связана с гео- и палеогеотермическими особенностями этих структур. Внутрисолевые рассолы геотермически напряженных структур содержат максимальные концентрации бора, лития, рубидия, цезия, иода. Например, рассолы бассейна Парадокс (США) содержат (в мг/кг): бора до 20 000, лития 500, рубидия 700, иода 450; минерализация рассолов до 440 г/кг, температура до 110° С [Е. I. Mayhew, E. V. Neulman, 1965; С. И. Смирнов, 1967].

Редкие элементы, так же как и основные макрокомпоненты рассолов, участвуют в процессах метаморфизации, и поэтому соотношения между близкими в геохимическом отношении элементами могут существенно изменяться в ходе этой метаморфизации. Так, на фоне широко распространенного в рассолах ряда концентраций $Li > Rb > Cs$ в высококалийевых рассолах Cl—Mg и Cl—Mg—Na типов этот ряд может изменяться на $Rb > Li > Cs$, при этом величина Li/Rb может оказаться значительно меньше единицы.

В отличие от рассмотренных типов рассолов, формирование которых связано с явлениями концентрирования природных вод, рассолы, формирующиеся в результате выщелачивания солей (натриевых и калиевых), содержат минимальные концентрации редких элементов и не могут представлять интерес в качестве промышленных на эти элементы. Эти рассолы имеют Cl—Na состав (при растворении калийных солей содержание калия увеличивается всего до 1 редко 2 мг/экв%) при минерализации обычно менее 330 г/л. Они характеризуются высокими значениями Cl/Bг (>200—1000) и rNa/Cl (>0,9), а при выщелачивании калийных солей и высокими величинами K/Bг (>5—10).

Существуют два препятствия, затрудняющих использование рассмотренных рассолов для промышленного использования: а) минимальные эксплуатационные запасы; б) их относительно низкая технологичность вследствие значительной минерализации и высоких концентраций в них мешающих техническому процессу компонентов (Са и др.).

Эти недостатки становятся менее значимыми для рассолов артезианских бассейнов краевых прогибов и межгорных впадин, особенно альпийского возраста. Рассолы этих бассейнов при меньшей минерализации (обычно менее 300 г/л) могут содержать высокие концентрации следующих элементов (в мг/л): лития до 200, рубидия до 45, цезия 2—5, бора 100—1000, брома 600—700, иода 20—40 и более, стронция >1000.

В таких бассейнах обычно существует вертикальная гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в последовательной смене следующих геохимических типов подземных вод: $\text{HCO}_3\text{—Ca} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Na} \rightarrow \text{HCO}_3\text{—Cl—Na} \rightarrow \text{Cl—HCO}_3\text{—Na} \rightarrow \text{Cl—Na} \rightarrow \text{Cl—Na—Ca}$. Этот ряд сопровождается возрастанием минерализации подземных вод и увеличением в них содержаний многих из редких элементов. На фоне этой общей закономерности происходит разделение максимальных концентраций элементов, вызванное их физико-химическими особенностями.

Так, в этих структурах наиболее часто высокобороносными являются воды в химическом составе которых $r\text{HCO}_3/r\text{Ca} + r\text{Mg} > 1$ [М. Г. Валяшко, 1962] или $r\text{HCO}_3^- > r\text{SO}_4^{2-}$ по Л. С. Балашову, а в газовом — часто увеличено процентное содержание CO_2 . Корреляция HCO_3^- — В определяет приуроченность высоких концентраций бора только к тем определенным интервалам минерализации рассолов, в которых содержатся максимальные концентрации HCO_3^- . Поэтому в структурах альпийской системы, имеющих инверсионную гидрогеохимическую зональность, вышележащие Cl—Na—Ca рассолы содержат меньше бора, чем нижележащие менее минерализованные Cl—Na малокальциевые воды с высоким содержанием HCO_3^- . Основной причиной этого являются минимальные произведения растворимости боратов кальция. Но поскольку рассолы представляют многокомпонентные системы с различными комбинациями комплексообразования, указанная закономерность не всегда в них выполняется. Максимальные содержания лития, рубидия и цезия могут присутствовать как в менее минерализованных (<50—70 г/л) рассолах $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ типа, так и в максимально минерализованных (>200 г/л) рассолах Cl—Na—Ca типа. При этом возрастание концентраций редких щелочных элементов в рассолах сопровождается снижением в них величин Na/Li , K/Rb , K/Cs . Наиболее высокие содержания иода ($n \cdot 100$ мг/л) тяготеют к относительно маломинерализованным (10—35 г/л), обогащенным органическим веществом водам $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$ состава. Но высокие содержания иода ($n \cdot 10$ мг/л) могут быть также обнаружены в высокоминерализованных (>300 г/л) рассолах Cl—Na—Ca типа.

Существенное значение в обогащении подземных вод краевых прогибов и межгорных впадин редкими щелочными элементами, бором, иодом имеют геохимические особенности вмещающих

пород — распределения и состояния элементов в породах, степень обогащения их органическим веществом (см. главу X), и особенно геотермические (в том числе и палеогеотермические) условия структур. При прочих равных условиях концентрации редких щелочных элементов, бора, иода в подземных водах достигают максимальных цифр, если в структурах их формирования существуют высокие геотермические градиенты.

Углекислые воды с высокими концентрациями редких элементов формируются преимущественно в структурах альпийской системы, а также в более древних структурах регионов с высокой интенсивностью неотектонических процессов (СССР, Западные штаты США, Италия, Япония, Новая Зеландия и др.). Типоморфными редкими элементами углекислых вод горно-складчатых областей являются литий, рубидий, цезий, бор, мышьяк, сурьма, германий. Максимальные содержания этих элементов следующие (в мг/л): литий ~100, рубидий 4—5, цезий 20, бор 1000, мышьяк 100, сурьма 10, германий 0,2. Углекислые воды с высокими содержаниями перечисленных элементов имеют $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$, Cl—HCO_3 , Cl—Na состав и минерализацию 5—35 г/л. Характерная особенность таких вод — высокие концентрации в них калия ($n \cdot 100$ мг/л) и снижение величины Na/K до 10 и менее. Общегеохимические свойства углекислых вод, а также причины обогащения их отдельными элементами приведены в главах IX, X.

Преимущества углекислых вод, обогащенных редкими элементами, как потенциально промышленных, заключаются в их относительно высокой технологичности (вследствие относительно небольшой минерализации и минимальных концентраций мешающих компонентов). Их основной недостаток — относительно небольшие эксплуатационные ресурсы вероятных месторождений и небольшие дебиты скважин.

Парогидротермы достаточно широко распространены в районах современного магматизма, но далеко не все из них содержат высокие концентрации редких элементов, доступные для рентабельного промышленного извлечения. Для таких высоких концентраций элементов необходим их мощный источник, которым обычно являются вмещающие породы. Поэтому наиболее яркие примеры парогидротерм, обогащенных редкими элементами, формируются при наложении мощных тепловых полей (связанных или несвязанных с явлениями современного магматизма) на структуры, сложенные породами, тяготеющими в территориальном или временном отношении к галогенным формациям или эпохам их формирования. Классическими являются бороносные парогидротермы Тосканы, где мощное тепловое поле (не имеющее видимой связи с проявлениями современного магматизма) наложено на гидрогеологическую структуру, в строении которой участвуют породы галогенных формаций. Парогидротермы (температура 100—240° С), содержащие 0, n г/кг бора, утилизируются

для его извлечения после их использования в геотермальных станциях.

К близкому типу относятся парогидротермы Солтон-Си (температура $>270^{\circ}\text{C}$), формирующиеся при участии третичных галогенных формаций и обогащенных многими элементами дельтовых отложений [D. White, 1977]. При высоких концентрациях элементов парогидротермы являются весьма перспективным сырьевым источником этих элементов, ибо дебиты скважин, дающих пароводяную смесь могут быть очень велики ($n \cdot 1000$ т/ч). Но пока в СССР парогидротермы с высокими содержаниями редких элементов, соизмеримыми с названными, не обнаружены.

При изучении промышленных вод используют понятия: гидрогеохимическая провинция, зона, месторождение и промышленный участок. *Гидрогеохимическими провинциями* потенциально промышленных вод называют территории земной коры, объединенные общностью геолого-исторического, геохимического и гидрогеологического развития, подземные воды которых имеют региональные повышенные содержания элементов в значительную вероятность встречаемости высоких (удовлетворяющих кондициям) концентраций. Существование таких провинций связано с тем, что распространение подземных вод с высокими содержаниями полезных компонентов в земной коре зонально (см. главу X). Типичными представителями таких провинций являются эвгеосинклинальные зоны Средиземноморского и Тихоокеанского поясов альпийской системы, углекислые воды которых содержат высокие концентрации бора, лития, рубидия, цезия, а также пояса альпийских краевых прогибов и межгорных впадин, рассолы которых обогащены бором, литием, рубидием, цезием, иодом.

С. С. Бондаренко, Л. В. Боровский и Н. В. Ефремочкин сформулировали понятия о зонах, месторождениях и участках промышленных вод. *Зоной* промышленных вод называют часть водонапорной системы, которая включает подземные воды с такими содержаниями полезных компонентов, которые превышают минимальные промышленные концентрации для данного района. Под *месторождением* промышленных вод понимают пространственно ограниченную часть промышленной зоны, в пределах которой рациональным в технико-экономическом отношении водозабором в течение расчетного срока эксплуатации можно полностью отработать заключенные внутри нее геологические запасы этих вод. Границей месторождения являются изолинии бортовых содержаний, подсчитанных для данных конкретных условий. В свою очередь, внутри месторождений выделяют *промышленные участки*, под которыми понимают ту часть месторождения, где наиболее рационально располагать эксплуатационные скважины [С. С. Бондаренко, 1967; Л. В. Боровский, Н. В. Ефремочкин, 1974].

Глава XIII. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Степень использования подземных вод для питьевого водоснабжения быстро и неуклонно растет. В СССР в настоящее время около 62% городов используют для питьевого водоснабжения только подземную воду, 21% имеют смешанное водоснабжение и в 17% водоснабжение основано на использовании поверхностных вод.

Подземные воды, используемые для централизованного водоснабжения, чрезвычайно разнообразны по минерализации, химическому составу, условиям залегания. Как правило, используются воды с минерализацией до 1 г/л и по согласованию с санитарными органами до 1,5 г/л; однако при смешении с поверхностными водами и при разбавлении дистиллятом используются подземные воды с минерализацией от 1,0—3,0 до 5,0—8,0 г/л.

Основные ресурсы подземных питьевых вод сосредоточены в водоносных горизонтах артезианских бассейнов, залегающих на глубинах до 300 м и как исключение — до 700 м; в аллювиальных отложениях современных и погребенных речных долин на глубинах до 100—150 м; в отложениях конусов выноса. В отдельных районах для водоснабжения используются воды: флювиогляциальных отложений, трещинно-карстовые, замкнутых мульд, грунтовые. Каждый из перечисленных типов вод характеризуется своими условиями залегания и формирования химического состава и ресурсов, а также определенным гидрогеохимическим режимом.

В настоящее время в пресных маломинерализованных подземных водах можно обнаружить около 80 химических элементов (рис. 38). ГОСТ 2874—73, используемый для оценки качества подземных вод и степени их пригодности для питьевого водоснабжения, нормирует пока ограниченное число компонентов этих вод (табл. 51). Но общие тенденции развития биохимии свидетельствуют о том, что число элементов, нормируемых в гостях на питьевые воды, в дальнейшем будет возрастать. Об этом можно судить по перечню компонентов, нормируемых Министерством здравоохранения СССР для вод водоемов санитарно-бытового использования. Число нормируемых компонентов в этом перечне с учетом компонентов промышленного и сельскохозяйственного загрязнения достигает 500 и непрерывно увеличивается.

Анализ тенденций в развитии гостов на питьевые воды показывает возрастание в них числа нормируемых микрокомпонентов. Большая значимость микрокомпонентов в питьевых водах обусловлена тем, что в процессе биологической эволюции организм человека «приспособился» к значительным вариациям макрокомпонентного состава питьевых вод, но не был «приспособлен» к возрастанию в них концентраций многих микрокомпонентов. Поэтому он болезненно реагирует на возрастание концентраций микрокомпонентов в питьевых водах возникновением эндемиче-

Ряд	Группы													
	I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	IV	0			
1	(H)											He		
2	Li _n	Be _{0,0}	B _{n-10}	C _{n-100}	N _{n-100}	O _{n-10}	F _{n-10}					Ne		
3	Na _{n-100}	Mg _{n-100}	Al _{n-10}	Si _{0,0}	P _{n-100}	S _{n-100}	Cl _{n-100}					Ar		
4	K _{n-10}	Ca _{n-100}	Sc _{0,000}	Ti _{0,0}	V _{0,00-0,0}	Cr _{0,0}	Mn _n	Fe _{n-10}	Co _{0,00}	Ni _{0,0}				
5		Cu _{0,0}	Zn _{0,0}	Ga _{0,00}	Ge _{0,0}	As _{0,00}	Se _{0,0}	Br _{0,0}				Kr		
6	Rb _{0,0}	Sr _{n-10}	Y _{0,0}	Zr _{0,0}	Nb _{0,00}	Mo _{0,0}	Tc ₋	Ru _{>0,000}	Rh	Pd _{<0,000}				
7		Ag _{0,0}	Cd _{0,000}	In _{0,00}	Sn _{0,0}	Sb _{0,000}	Te _{n-10}	I _{0,0}				Xe		
8	Cs _{0,000}	Ba _{0,0}	La _{0,0}	Hf _{0,000}	Ta _{0,000}	W _{0,0}	Re _{0,000}	Os	Ir	Pt _{<0,000}				
9		Au _{0,00}	Hg _{0,000}	Tl _{0,000}	Pb _{0,000}	Bi _{0,000}	Po ₋	At ₋				Rn		
10	Fr ₋	Ra _{10⁻⁸}	Ac ₋	Ku ₋										
	Ce _{0,0}	Pr _{0,0}	Nd _{0,0}	Pm _{0,00}	Sm _{0,00}	Eu _{0,00}	Gd _{0,00}	Tb _{0,00}	Dy _{0,00}	Ho _{0,00}	Er _{0,000}	Tm _{0,000}	Yb _{0,00}	Lu _{0,000}
Th _{0,00}	Pa ₋	U _{0,0}	Np ₋	Pu ₋	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	(No)	(Lr)	

Рис. 38. Порядок максимальных содержаний химических элементов в маломинерализованных подземных водах. Штриховкой выделены элементы, обнаруживаемые в подземных водах

Предельно допустимые концентрации (ПДК) компонентов, нормируемых в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения (ГОСТ 2874—73)

Компонент	ПДК	Компонент	ПДК
Be ²⁺ , мг/л	0,0002	⁹⁰ Sr, Ки/л	4,0 · 10 ⁻¹⁰
Mo ⁶⁺ , мг/л	0,5	Cl ⁻ , мг/л	350
As ³⁺ ; 5 ⁺ , мг/л	0,05	SO ₄ ²⁻ , мг/л	500
Нитраты (по N), мг/л	10	Σ Fe ²⁺ ; 3 ⁺ , мг/л	0,3
Pb ²⁺ , мг/л	0,1	Mn ²⁺ , мг/л	0,1
Se ⁶⁺ , мг/л	0,001	Cu ²⁺ , мг/л	1,0
Sr ²⁺ , мг/л	2,0	Zn ²⁺ , мг/л	5,0
F ⁻ , мг/л		Al ³⁺ остаточный, мг/л	0,5
Для I и II климатических районов	1,5	Гексаметафосфат PO ₄ , мг/л	3,5
Для III климатического района	1,2	Триполифосфат PO ₄ , мг/л	3,5
Для IV климатического района	0,7	Общая жесткость, мг-экв/л	7,0
Уран природный и уран-238, мг/л	1,7	Сухой остаток рН	1000
²²⁶ Ra, Ки/л	1,2 · 10 ⁻¹⁰		6,5—8,5

Примечания. 1. По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается сухой остаток до 1500 мг/л, общая жесткость не должна быть более 10 мг-экв/л.

2. При использовании подземных вод без установок по обезжелезиванию воды по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы содержание железа в воде, поступающей в водопроводную сеть, допускается до 1,0 мг/л.

ских заболеваний. Таким типичным эндемическим заболеванием является флюороз, возникающий при избытке концентраций фтора в подземных водах и, как было показано [С. Р. Крайнов, Н. Г. Петрова, 1976], при высоких значениях F/Са в них. В США, где около 7 млн. человек получают воду с избыточным содержанием фтора, зарегистрировано более 330 очагов эндемического флюороза. Флюороз также известен во Франции, ФРГ, Чехословакии, Болгарии, Австрии, Италии, Китае, Японии, Индии и многих других странах.

Среди нормируемых ГОСТ 2874—73 компонентов химического состава питьевых вод имеются две группы, различающиеся по концентрациям. Первая группа включает элементы, ПДК которых всегда намного больше их фоновых естественных концентраций в маломинерализованных подземных водах. Такими элементами являются Cu (1,0 мг/л), Mo (0,5 мг/л), Pb (0,1 мг/л), Zn (5,0 мг/л). Эти элементы не вносят трудности в решение проблемы водоснабжения.

Вторую группу образуют элементы, ПДК которых близки к их фоновым концентрациям в маломинерализованных водах и нередко превышают их. Это Fe (0,3 мг/л), F (0,7—1,5 мг/л),

Be (0,0002 мг/л), Se (0,001 мг/л), Sr (2 мг/л), Mn (0,1 мг/л). Такие концентрации перечисленных элементов в подземных водах образуются вследствие естественных процессов формирования их химического состава и поэтому элементы второй группы вносят наибольшие трудности в решение проблемы питьевого водоснабжения.

Анализ распределения нормируемых элементов в маломинерализованных подземных водах показывает, что имеется целый ряд явлений, существенно осложняющих решение проблемы водоснабжения в ряде регионов. Главными из них являются: а) существование гидрогеохимических провинций, маломинерализованные воды которых имеют повышенный естественный фоновый уровень содержания элементов (на уровне или выше ПДК) и высокую вероятность встречаемости их высоких концентраций; б) возрастание концентраций элементов в водах ряда провинций в связи с несовершенной производственно-хозяйственной деятельностью человека; в) временные изменения содержания элементов в процессе эксплуатации водозаборов.

ХIII.1. Гидрогеохимические провинции с повышенными содержаниями нормируемых элементов в маломинерализованных подземных водах

В настоящее время известно, что подземные маломинерализованные воды с регионально повышенными (против ПДК) содержаниями F, Fe, Sr, Se, Be достаточно широко и закономерно распространены в земной коре (рис. 39). В пределах СССР имеется ряд провинций, маломинерализованные воды которых содержат повышенные концентрации названных элементов. Такими провинциями являются Московская, Молдавская, Казахстанская, Средне-Азиатская, Якутская провинции фтороносных вод; Молдавская, Средне-Азиатская и Уральская провинции селеносодержащих вод; Молдавская, Московская, Предуральская, Прибалтийская провинции стронцийсодержащих вод; Московская и Дальневосточная провинции железосодержащих вод. Распределение нормируемых элементов в подземных водах отдельных провинций строго закономерно и тесно связано с особенностями их общего химического состава. При этом детальное изучение геохимии подземных вод отдельных провинций показало, что формирование повышенных по сравнению с ПДК концентраций нормируемых элементов в водах не есть следствие только повышенных их содержаний в породах. Этот фактор, решающий при формировании стронцийсодержащих вод, не является таковым для большинства других элементов.

Для тех минимальных содержаний элементов, с которыми мы имеем дело в питьевых водах, наличие их повышенных концентраций в породах оказывается не обязательным, ибо в любых по-

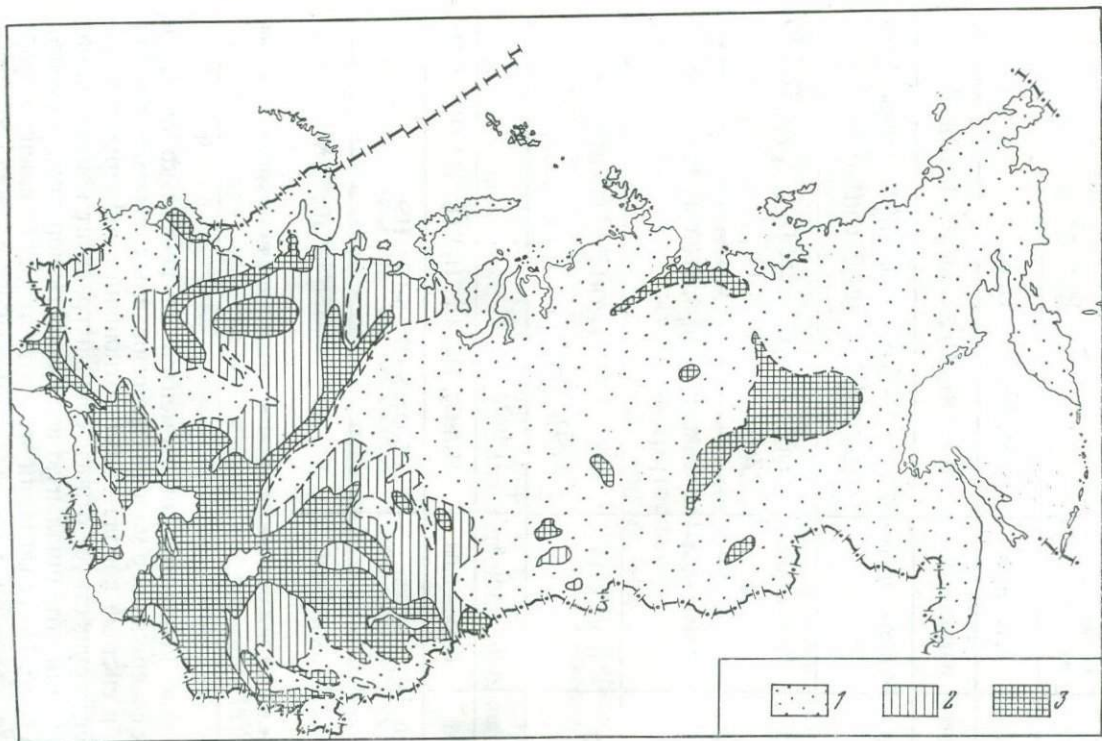


Рис. 39. Схема распространения стронция в маломинерализованных подземных водах первого от поверхности водоносного горизонта (по М. С. Галицыну). Вероятные преобладающие содержания стронция (в мг/л):

1 — $< 0,5$; 2 — $0,5-2,0$; 3 — > 2

Преобладающие состояния и концентрации нормируемых элементов
в маломинерализованных подземных водах
(рН 6—8,5; Eh + 500—(-300) мВ)

Элемент	ПДК	Содержания в водах, мг/л	Состояния
Sr	2,0	0, $n-n \cdot 10$	Sr^{2+} , $SrSO_4^0$, $SrCO_3^0$
Be	0,0002	0,0000 $n-0$, n	Be^{2+} , $Be(OH)_n^{2-n}$, BeF_n^{2-n} , $Be(CO_3)_n^{2-n}$
Cu	1,0	0,00 $n-0$, n	Cu^{2+} , Cu^{1+} , $Cu(OH)_n^{2-n}$, $Cu(SO_4)_n^{2-2n}$, $Cu(CO_3)_n^{2-2n}$, $CuHCO_3^+$, $Cu(HS)_n^{2-n}$
Zn	5,0	0,00 $n-0$, n	Zn^{2+} , $Zn(OH)_n^{2-n}$, $Zn(SO_4)_n^{2-2n}$, $Zn(CO_3)_n^{2-2n}$, $Zn(HCO_3)_n^{2-n}$, $Zn(HS)_n^{2-n}$
Pb	0,1	0,00 $n-0,0n$	Pb^{2+} , $Pb(OH)_n^{2-n}$, $Pb(CO_3)_n^{2-2n}$, $Pb(SO_4)_n^{2-2n}$, $Pb(HS)_n^{2-n}$
Fe	0,3	0, $n-n \cdot 10$	Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_n^{2-n}$, $Fe(OH)_n^{3-n}$, $FeSO_4^0$, $FeSO_4^+$, $Fe(HS)_n^{2-n}$
Mo	0,5	0,00 $n-0$, n	$HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}
As	0,05	0,00 $n-0,0n$	$H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_4^-$, $H_2AsO_5^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsS_3^{3-}
Se	0,001	0,000 n 0,0	$HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , HSe^-
F	0,7—1,5	0, $n-n \times 10$	F^- , AlF_n^{3-n} , MgF_n^{2-n} , CaF_n^{2-n} , NaF^0

Примечание. Для приведенных элементов характерны соединения с органическим веществом.

родах средние концентрации элементов на несколько порядков больше их содержаний в маломинерализованных подземных водах, и поэтому в системе порода—вода в отношении нормируемых элементов всегда существует относительный градиент концентраций, обеспечивающий потенциальную возможность перехода элементов из пород в воду. Но реализация этой возможности зависит от форм нахождения элементов в породах, химического состава подземных вод и особенно от свойств тех вероятных состояний элементов, которые образуются в этих водах (табл. 52). Из изложенного ранее следует, что при миграции фтора в виде F^- формирование в структурах подземных вод HCO_3^-Na состава с высокими значениями

Na/Ca обеспечивает существование в них высоких концентраций фтора. Для элементов-комплексообразователей наличие в подземных водах анионов, с которыми они образуют устойчивые комплексные соединения, активизирует переход из пород элементов и способствует накоплению их в этих водах (фтор активизирует Be, фульвокислоты — Fe, Mn и т. д.). При этом чем устойчивее вероятное комплексное соединение, тем сильнее переход элемента в водную фазу.

Таким образом, основой образования гидрогеохимических провинций с повышенными концентрациями нормируемых элементов в подземных водах является формирование подземных вод определенного химического состава, благоприятного для миграции и накопления этих элементов. Но поскольку распространение подземных вод различного химического состава в земной коре строго закономерно (оно определяется гидрогеохимической зональностью), то и распространение гидрогеохимических провинций зонально и самое главное — прогнозируемо. Гидрогеохимические провинции с высокими концентрациями нормируемых элементов могут быть установлены не только на основании эмпирического материала, то и предсказаны исходя из гидрогеохимической зональности отдельных структур, горизонтов и знания современной геохимии элементов в подземных водах.

На основании такого подхода, например, вероятен прогноз о существовании высоких концентраций селена во многих районах распространения $\text{HCO}_3(\text{SO}_4)\text{—Na}$ подземных вод. Это означает, что в будущем селен, подобно фтору и железу, будет одним из основных элементов, осложняющих решение проблемы водоснабжения во многих районах.

ХIII.2. Увеличение концентраций нормируемых элементов в подземных водах в связи с производственно-хозяйственной деятельностью человека

Производственно-хозяйственная деятельность человека приводит к возрастанию концентраций ряда нормируемых компонентов в верхних горизонтах подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения [Гидрогеология СССР, 1973]. В некоторых районах США за последнее десятилетие минерализация подземных вод возросла с 0,26 до 1,5 г/л. В ряде районов Молдавии, юга Украины минерализация подземных вод увеличилась от 1 до 2—4 г/л. В большинстве промышленных и сельскохозяйственных районов естественный гидрогеохимический режим резко нарушен, при этом степень нарушения режима вследствие несовершенства хозяйственной деятельности человека может быть чрезвычайно велика. Химический состав подземных вод в ряде районов интенсивного водоотбора уже давно не соответствует тому химическому составу, который был получен в свое время при раз-

ведочных гидрогеологических работах и при оценке эксплуатационных запасов.

Причин для ухудшения качества подземных вод продуктивных горизонтов в настоящее время достаточно много. Это различные промышленные и сельскохозяйственные загрязнения, перетекания вод из других горизонтов, вызванные неправильным режимом эксплуатации водозаборов, и др. Хозяйственная деятельность человека и связанное с ней поступление новых продуктов в подземные воды приводят к нарушению в них естественных динамических физико-химических равновесий в системе «вода—порода» и к созданию в этих системах новых градиентов по концентрациям и температурам (постоянных или непостоянных во времени). Вследствие этого в сфере деятельности подземных вод создаются новые стационарные (или нестационарные) неравновесные состояния. Итогом этого является стремление системы к релаксации, которое выражается в возникновении в системе «вода—порода» совокупности новых реакций, не свойственных естественному ее состоянию.

В связи с этим поступление в подземные воды продуктов хозяйственной деятельности человека нельзя рассматривать только как простые загрязнения. Все эти явления способствуют изменению химического состава подземных вод не только благодаря привнесу инородных компонентов, но и путем изменения физико-химических обстановок миграции компонентов этих вод. Простейшим примером является возбуждение водной миграции ряда элементов-комплексобразователей с переменной валентностью в районах загрязнений, содержащих органические вещества. Окисление этих органических веществ последовательно приводит к уменьшению концентраций кислорода в подземных водах, развитию в них анаэробных бактерий и снижению их окислительно-восстановительного потенциала. Последнее способствует накоплению и сохранению в водах значительных масс элементов с переменной валентностью, мигрирующих в бескислородных обстановках (Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.). В связи с этим загрязнения подземных вод органическими веществами на территории многих городов и поселков способствуют формированию вокруг них техногенных ореолов с пониженными значениями Eh и высокими содержаниями железа и марганца.

Чрезвычайно велико влияние сельскохозяйственных удобрений на химический состав подземных вод верхних продуктивных горизонтов. В настоящее время в связи с интенсификацией использования удобрений в подземных, особенно грунтовых, водах происходит заметное возрастание минерализации, концентраций ионов фосфорной кислоты, NH_4^+ и особенно нитратов, имеющих крайне неблагоприятное действие на организм человека (влияние на генетические механизмы, сердечно-сосудистые заболевания, нарушение обмена веществ и др.).

Увеличение концентраций нитратов в подземных водах происходит в связи с тем, что в почвах часть аммиачного азота удобре-

ний в результате нитрификации переходит в нитратную форму которая плохо связывается компонентами почвы и в связи с этим поступает в инфильтрующиеся воды. Пример ГДР, стоящей на одном из первых мест в мире по использованию удобрений, показывает, что в течение последних 20 лет степень возрастания концентраций нитратов в подземных водах находится в положительной корреляционной связи с масштабами внесения удобрений. Темпы этого увеличения достаточно велики. Так, в ряде сельскохозяйственных районов США концентрации нитратов в водах возрастают со средней скоростью 0,8 мг/л в год и в 1973 г. в грунтовых водах шт. Иллинойс содержание нитратов уже достигло 6 г/л, а в грунтовых водах шт. Северная Каролина — 10 г/л. В ГДР, где объем внесения удобрений достигает ~360 кг/га (1973 г.), в воде 50% сельских колодцев концентрация нитратов превышает 60 мг/л. В СССР, где удобрения используются пока в меньшей степени, загрязнение подземных вод нитратами еще не так велико, но оно может прогрессировать в связи с запланированным увеличением использования удобрений в будущем. В настоящее время в стране несколько регионов характеризуются весьма высокими концентрациями нитратов в подземных водах. В Молдавии, вследствие массового внесения удобрений, концентрация нитратов в грунтовых водах нередко составляет уже сотни миллиграммов на литр и достигает 3 г/л, при этом зараженность нитратами быстро продвигается в глубину, и очаги повышенных концентраций нитратов уже известны в водах нижнесарматского и верхнемелового горизонтов на глубинах 100—200 м.

Повышенные концентрации нитратов достаточно долго могут сохраняться в подземных водах. Исследования с использованием трития (в Англии) показали, что возраст современных грунтовых нитратных вод составляет 10—20 лет. Из изложенного следует что: а) со стороны гидрогеологов и санитарных органов необходимо самый строгий контроль за состоянием качества подземных вод в районах внесения сельскохозяйственных удобрений для регулирования и регламентации их использования; б) необходимо создать такие виды удобрений, которые бы максимально усваивались почвами и растениями и не загрязняли подземные воды.

Рассмотрим гидрогеохимический эффект чрезмерной интенсификации отбора подземных вод, которая нередко происходит на практике. Такая интенсификация приводит к перераспределению масс химических элементов в вертикальном гидрогеохимическом разрезе и часто ухудшает качество подземных вод верхних продуктивных горизонтов. Отчасти это связано с тем, что огромные массы некондиционных подземных вод, а зональных по отношению к поверхностным гео- и биосферам, выводимые в настоящее время на поверхность для полива и различных хозяйственных нужд, после использования снова участвуют в фильтрации и загрязняют верхние водоносные горизонты. Так, интенсивное использование для различных целей некондиционных фтороносных вод в ряде

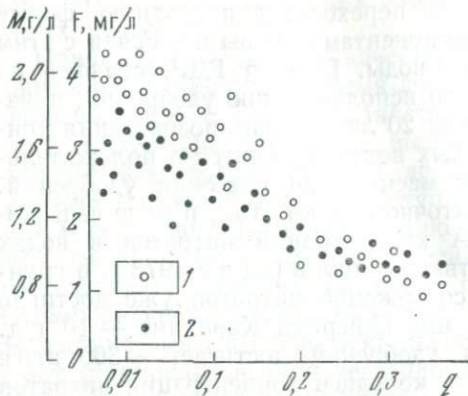


Рис. 40. Изменение минерализации подземных вод и содержаний в них фтора в зависимости от удельного дебита скважин (нижнесарматский водоносный горизонт Молдавского бассейна)

1 — содержание фтора; 2 — минерализация

усиливает эффект взаимодействий в этой системе (вследствие увеличения отношений между твердой и жидкой фазами). Обычное последствие таких нарушений — возрастание минерализации подземных вод и увеличение содержаний в них нормируемых компонентов. Это явление при формировании химического состава подземных вод только в данном конкретном водоносном горизонте находит отражение в том, что уменьшение удельного дебита скважины может приводить к заметным изменениям химического состава подземных вод (рис. 40).

Другим важным следствием снижения уровней и напоров подземных вод в продуктивных горизонтах является нарушение естественных взаимосвязей между водоносными горизонтами. Ни одно гидродинамическое явление, происходящее в системе водоносных горизонтов, не является бесследным для гидрогеохимического режима, существующего в этих горизонтах. Нарушения режима, приводящие к ухудшению качества вод продуктивных горизонтов, особенно заметны в тех районах, где отбор подземных вод превышает их естественное восполнение и эксплуатационные запасы. В этих условиях снижение напоров подземных вод и падение их уровней приводит к естественным перетеканиям в продуктивные горизонты некондиционных вод из соседних горизонтов. В результате ухудшается качество вод продуктивных горизонтов, выражающееся в увеличении минерализации, а также концентраций в них хлора, сульфатов и особенно нормируемых микрокомпонентов — железа, стронция, фтора.

Очевидно, что рассмотренные мероприятия (выведение значительных масс подземных вод на поверхность и снижение их уровней

фтороносных провинций, сопровождающееся их обратной фильтрацией, привело к увеличению содержаний фтора в грунтовых водах до 2—4 мг/л.

Но гораздо бóльшие гидрогеохимические последствия имеют падения уровней и напоров подземных вод в продуктивных водоносных горизонтах. Снижение уровней подземных вод в водоносном горизонте, ведущее к его частичному осушению (т. е. нарушение баланса приток—отбор), нарушает динамическое физико-химическое равновесие в системе «порода—вода» и

и напоров, использование удобрений и т. д.) являются необходимыми, и вернуть естественный гидрогеохимический режим при существующих в настоящее время темпах производственной деятельности человека уже невозможно. Но следует знать, насколько явления, связанные с производственной деятельностью человека, влияют на изменения химического состава подземных вод, какова динамика этих изменений, как быстро они происходят и будут происходить в будущем (при заданных планом темпах водоотбора). Это необходимо для соответствующих выводов: а) об оптимальных режимах водоотбора из водоносных горизонтов в различных условиях; б) о допустимых пределах производственных действий человека в конкретных структурах, в) об инженерных мероприятиях, необходимых для сохранения в структурах вод кондиционного химического состава (восполнение и пр.); г) о технологических мероприятиях, необходимых для подачи качественных кондиционных вод населению.

Отсюда следует чрезвычайно важная роль в современных гидрогеологических исследованиях режимных наблюдений за временными изменениями химического состава подземных вод в условиях нарушенного режима.

ХIII.3. Временные изменения химического состава подземных вод при работе водозаборов

Любой эксплуатационный водоотбор сопровождается постоянными временными изменениями химического состава подземных вод. Эти изменения могут быть допустимыми (если изменения концентраций компонентов не превышают ПДК) и недопустимыми, когда в процессе водоотбора воды становятся некондиционными. Сильные временные изменения химического состава подземных вод, превышающие допустимые, в сущности являются ответом природы на ошибки в деятельности человека (неправильный подсчет эксплуатационных запасов, превышение отбора над эксплуатационными запасами, нарушение норм санитарной охраны и т. д.).

Наличие временных изменений в отношении макрокомпонентов химического состава подземных вод подтверждено уже многими наблюдениями в различных районах СССР и за рубежом (особенно в ГДР). Эти изменения становятся особенно заметными при возрастании водоотбора. Особенно сильные временные изменения характерны для некоторых нормируемых микрокомпонентов подземных вод, ибо они наиболее чувствительны к изменениям физико-химического режима в системе «вода—порода». Временные изменения концентраций микрокомпонентов могут быть настолько велики, что могут превратить воду в некондиционную на фоне вполне допустимых изменений содержания макрокомпонентов. Поэтому микрокомпоненты чаще выводят подземные воды из ряда кондиционных.

Имеются следующие два вида временных изменений химического состава подземных вод при эксплуатационном водоотборе в условиях нарушенного гидрогеохимического режима: многолетние направленные изменения и кратковременные разнонаправленные внутригодовые.

Многолетние изменения химического состава подземных вод особенно характерны для водозаборов таких гидрогеологических структур, в пределах которых водоотбор в течение многих лет превышает естественное восполнение подземных вод и существует постоянное падение их уровней и напоров. Такая ситуация на ряде водозаборов юга европейской части СССР за последние 10 лет привела к увеличению в подземных водах продуктивных горизонтов концентраций фтора с кондиционных до 5—7 мг/л.

Внутригодовые изменения химического состава подземных вод в процессе работы водозаборов могут быть также велики. На рис. 41 показаны изменения содержания фтора в подземных водах ряда водозаборов юга европейской части СССР в зависимости от их геологоструктурной приуроченности. Амплитуда изменений концентраций фтора в подземных водах может быть настолько значительной, что эти воды из кондиционных временно или постоянно

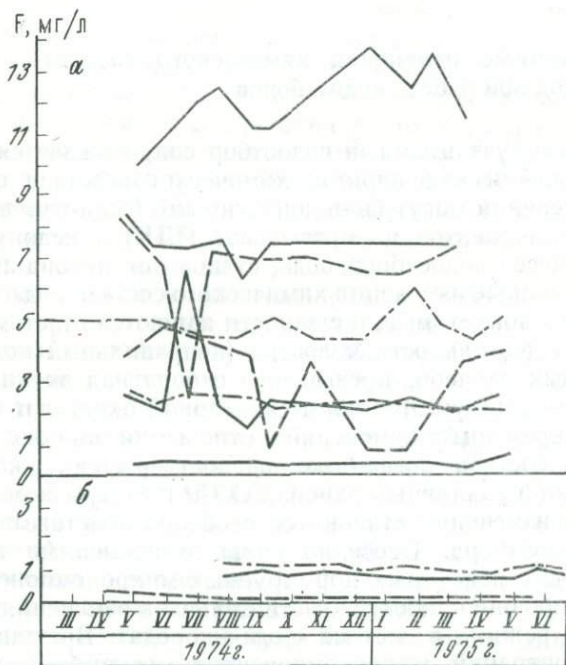


Рис. 41. Пример временных изменений фтороносности подземных вод при эксплуатационном водоотборе в зависимости от структурно-тектонической приуроченности водозаборов (нижнесарматский горизонт Молдавского бассейна)

a — Предкарпатский прогиб и система блоков на границе с платформой; *b* — платформа. Разные линии — водозаборы с различным количеством отбираемой воды

становятся некондиционными. Такие изменения химического состава подземных вод при водоотборе, конечно, не являются повсеместными. Это свойство только отдельных типов гидрогеологических структур и месторождений питьевых вод при определенных режимах водоотбора. Установлено, что амплитуда изменения химического состава подземных вод при эксплуатационном водоотборе является функцией многих факторов. Это, например особенности геологического строения и гидрогеологических условий месторождения — степень изолированности разных горизонтов, характер их фильтрационных свойств и состав пород горизонтов, степень удаленности месторождения от области питания, режим водоотбора и т. д.

В настоящее время режимные наблюдения геологической службы за временными изменениями общего и особенно микрокомпонентного состава подземных вод в процессе разведочного и эксплуатационного водоотбора являются несистематическими и редкими *. Вывод о качестве подземных вод часто делается на основании единичных или очень редких анализов химического состава подземных вод. В этом случае вероятно случайная и ложная его оценка. Между тем из имеющихся результатов режимных гидрогеохимических наблюдений при эксплуатационном водоотборе следует вывод о том, что в процессе эксплуатационного водоотбора может формироваться химический состав подземных вод, существенно отличный от состава, который был получен при оценке эксплуатационных запасов.

Поэтому необходимы систематические длительные режимные наблюдения за изменениями химического состава подземных вод в процессе эксплуатационного водоотбора, особенно в регионах нарушенного естественного гидрогеохимического режима. Задачами этих наблюдений, кроме констатации изменений химического состава подземных вод и оценки их качества на любой момент времени, являются: а) установление оптимального режима водоотбора конкретных водозаборов; б) типизация гидрогеологических условий месторождений питьевых вод по их химическому режиму; в) подготовка фактической и научной основы для разработки методов прогноза качества подземных вод при эксплуатации основных типов месторождений питьевых вод; г) определение генетической природы временных изменений химического состава подземных вод.

Результаты режимных гидрогеохимических наблюдений в процессе эксплуатационного водоотбора совместно с гидродинамическими геотермическими и др. должны служить основой для прогнозирования качества подземных вод при плановых темпах водоотбора. В основе такого прогнозирования должно быть установление

* Санитарные органы проводят наблюдения за органолептическими бактериальными показателями и только за некоторыми компонентами химического состава питьевых вод.

количественных зависимостей между гидродинамическими и гидрогеохимическими показателями в разных гидрогеологических условиях. Для различных промышленных районов, характеризующихся нарушенным режимом, на основе ЭВМ должны быть созданы постоянно действующие модели, объединяющие комплекс взаимосвязанных гидродинамических и гидрогеохимических переменных и параметров этих структур. Результаты такого прогнозирования должны определять инженерные мероприятия, необходимые для сохранения оптимального химического состава подземных вод в данных структурах. Очевидно, что одним из главнейших таких мероприятий, способствующих поддержанию допустимых изменений химического состава подземных вод, во многих районах будет искусственное восполнение запасов этих вод. Но следует подчеркнуть, что восполнение запасов — проблема не только гидродинамическая, но и гидрогеохимическая, так как поступление в гидрогеологические структуры вод, химический состав которых благоприятен для миграции того или иного микрокомпонента, может интенсифицировать переход его из пород в подземные воды и тем самым способствовать формированию некондиционного химического состава подземных вод. При смешении вод могут возникнуть также нежелательные микробиологические процессы, осаждения малорастворимых соединений и другие гидрогеохимические явления.

Следовательно, при изучении подземных питьевых вод необходим перевод гидрогеохимических исследований на новый качественный уровень. Наиболее важной задачей исследований в этом направлении является создание методов прогнозирования химического состава подземных вод при различных режимах эксплуатации, учитывающих происходящие при этом гидрогеохимические явления. Применяемые в настоящее время методы прогнозирования химических свойств и качества воды при решении различных гидрогеологических задач имеют общий недостаток — они или не учитывают взаимодействия в системе вода—порода, или учитывают их в такой степени, которая не соответствует значимости и химическому существу этих взаимодействий. Между тем большая часть компонентов химического состава подземных вод принадлежит к числу таких, в гидрогеохимии которых решающими являются химические взаимодействия в системе вода—порода.

Решение задачи по созданию методов прогнозирования химического состава подземных вод становится возможным только на базе современных представлений о состояниях элементов в подземных водах и формах их участия в гидрогеохимических процессах. Такие методы должны быть созданы на основе познания геохимических явлений, происходящих в гидрогеологических структурах при эксплуатации, и синтезировать принципы равновесной физико-химической термодинамики и физико-химической гидродинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д.* Растворение твердых веществ. М., Химия, 1977. 268 с.
- Аксельруд Г. А.* Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Львов, 1970. 187 с.
- Албул С. П.* Рудопоисковая гидрогеохимия. УДН, М., 1969, 344 с.
- Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М.* Образование нефти и формирование ее залежей. М., Гостоптехиздат, 1958. 168 с.
- Альтовский М. Е.* Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М., Недра, 1967. 121 с.
- Арад А., Мортон У.* Минеральные источники и соляные озера Западной Рифтовой долины Уганды. — В кн.: Соленакпление и соленосные отложения осадочных бассейнов. М., 1972, с. 177—190.
- Баас Беккинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д.* Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., 1963, с. 11—84.
- Балашов Л. С.* Подземные хлоридные воды и рассолы как комплексный источник редких и рассеянных элементов. — В кн.: Труды юбилейной сессии ученых советов ВСЕГИНГЕО, МГУ, МГРИ и ПНИИС. М., 1968, с. 96—124.
- Барабанов Л. Н., Дислер В. Н.* Азотные термы СССР. М., изд. ЦНИИКФ, 1968. 120 с.
- Барнс Х. Л., Эллис А. Д.* Ионизация в водных растворах. — В кн.: Геохимия рудных месторождений. М., Мир, 1970, с. 532—542.
- Батлер Д. Н.* Ионные равновесия (математическое описание). Л., Химия, 1973. 446 с.
- Бацанов С. С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962. 196 с.
- Бека К., Высоцкий И.* Геология нефти и газа. М., Недра, 1976. 592 с.
- Бельтюков Г. В.* К гидрогеохимии седиментационных рассолов соляных месторождений. — Геохимия, 1970, № 9, с. 1131—1135.
- Богомолов Г. В., Козлов М. Ф., Кудельский А. В.* Стронций в пластовых водах Припятского нефтегазоносного бассейна. — Геохимия, 1971, № 6, с. 719—724.
- Бойко Т. Ф.* Редкие щелочи в зоне гипергенеза. — В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., 1964, с. 138—182.
- Бойко Т. Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М., Наука, 1969. 120 с.
- Бондаренко С. С.* Методические указания по региональной оценке и картированию прогнозных эксплуатационных запасов подземных промышленных вод. М., изд. ВСЕГИНГЕО, 1967. 134 с.
- Боревский Л. В., Ефремочкин Н. В.* О понятии месторождения подземных промышленных вод. — В кн.: Месторождения промышленных термальных и минеральных вод. М., 1974, с. 4—9.
- Бродский А. А.* Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., Недра, 1964. 259 с.

- Брусилковский С. А.* О миграционных формах элементов в природных водах. — Гидрохимические материалы. Т. 35, 1963, с. 3—16.
- Бунеев А. Н.* Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956. 228 с.
- Валяшко М. Г.* Роль растворимости в формировании состава природных вод. — ДАН СССР, 1954, т. 99, № 4, с. 581—584.
- Валяшко М. Г.* Геохимия брома в процессе галогенеза. — Геохимия, 1956, № 6, с. 33—48.
- Валяшко М. Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. Изд. МГУ, 1962. 397 с.
- Валяшко М. Г.* Генезис рассолов осадочной оболочки. — В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М., 1963, с. 253—277.
- Валяшко М. Г.* О некоторых физико-химических и геохимических проблемах галогенеза. — В кн.: Проблемы соленакпления. Новосибирск, 1977, с. 109—120.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. К.* Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., Наука, 1965. 159 с.
- Валяшко М. Г., Жеребцова И. К., Садыков Л. З.* Геохимические методы поисков месторождений калийных солей. Изд. МГУ, 1966. 72 с.
- Вартамян Г. С.* Месторождения углекислых вод горноскладчатых регионов. М., Недра, 1977. 285 с.
- Варшал Г. М.* О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах. — В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. М., 1977, с. 94—107.
- Веригин Н. Н., Шержуков Б. С.* Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах. — В кн.: Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., 1969, с. 237—277.
- Вернадский В. И.* О классификации и химическом составе природных вод. — Природа, 1929, № 9, с. 735—758.
- Вернадский В. И.* История природных вод. Избр. соч., т. IV, кн. 2-я, М., Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.
- Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., Наука, 1965. 374 с.
- Вернадский В. И.* Живое вещество. М., Наука, 1978. 358 с.
- Виноградов А. П.* О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. — ДАН СССР 1944, т. 44, № 2, с. 74—77.
- Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. М., Наука, 1967. 215 с.
- Виноградов В. И.* Об изотопном составе серы термальных очагов активного вулканизма. — В кн.: Очерки геохимии ртути и серы в гидротермальном процессе. М., 1970, с. 237—247.
- Вода питьевая.* ГОСТ 2874—73. М., Изд-во стандартов, 1974. 8 с.
- Ворошилов Ю. И.* Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. М., Недра, 1972. 95 с.
- Врублевский М. И.* Минеральные воды Центрального Кавказа как одно из проявлений его геологического развития. ЛГУ, 1962. 255 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы равновесия. М., Мир, 1968. 368 с.
- Германов А. И.* Кислород подземных вод и его геохимическое значение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 6, с. 70—82.
- Германов А. И.* О возможном участии органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного магматизма. — Тр. Лабор. вулканол., вып. 19, М., 1961, с. 165—182.
- Германов А. И., Пантелеев В. М., Швеиц В. М.* Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М., Недра, 1975. 135 с.
- Геологические условия формирования фтороносных вод Молдавии/С. Р. Крайнов, Н. Г. Петрова, Г. П. Ровман и др.* — Изв. АН СССР, 1978, № 7, с. 139—153.
- Гидрогеологические показатели нефтегазоносности докембрийских отложений Иркутского нефтегазоносного бассейна.* М., Недра, 1978. 125 с.
- Гидрогеология Азии.* М., Недра, 1974. 575 с.
- Гидрогеология газоносных районов Советского Союза.* Кн. 3. — Тр. ВНИИ-Газ, 1970, вып. 3/341. 592 с.

- Гидрогеология СССР. Сводный том, вып. 1. М., Недра, 1976. 656 с.*
- Гидрогеология СССР. Сводный том, вып. 4. Недра, 1973. 278 с.*
- Гидрогеохимия. Основные понятия, термины и определения. ГОСТ 17403—72. М., Изд-во стандартов, 1972. 6 с.*
- Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., Недра, 1968. 291 с.*
- Голева Г. А., Крайнов С. Р., Соколов И. Ю. Методические указания по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. М., Недра, 1968. 91 с.*
- Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., Недра, 1968. 191 с.*
- Гольдберг Э. Д. Геохимия моря. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 459 с.*
- Грабовников В. А., Самсонова Л. М. Влияние формы нахождения урана в растворах на сорбцию его природными минеральными образованиями. — Геохимия, 1968, № 10, с. 1250—1259.*
- Грейсер Е. Л., Козлов В. Б., Павлов А. Н. Рассолы в кристаллических породах Балтийского щита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 3, с. 141—143.*
- Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., Химия, 1971. 631 с.*
- Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М. Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. М., Недра, 1972. 270 с.*
- Гуцало Л. К. Радиолиз воды как источник свободного кислорода в подземной гидросфере. — Геохимия, 1971, № 12, с. 1473—1481.*
- Добровольский Е. В. Кинетика псевдоморфного замещения кальцита флюоритом. — Геол. ж., 1977, т. 37, № 2, с. 91—98.*
- Жеребцова И. К., Волова Н. Н. Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе естественного солнечного испарения воды Черного моря и рапы Сивашского озера. — Геохимия, 1966, № 7, с. 832—845.*
- Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесия в минеральных водах. Л., Гидрометеоздат, 1965. 120 с.*
- Зайцев И. К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР. — Бюлл. ВСЕГЕИ. 1958, с. 123—137.*
- Зайцев И. К. Анализ основных гипотез формирования соленых и рассольных вод в свете новейших данных. — Сов. геология, 1968, № 1, с. 57—67.*
- Затонацкая Н. П. Поровые воды осадочных пород. М., Наука, 1974. 158 с.*
- Здановский А. Б. Галургия. Л., Химия, 1972. 527 с.*
- Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М., Недра, 1973. 224 с.*
- Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР. — В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М., 1960, с. 171—262.*
- Иванов В. В., Невраев Г. А. Классификация подземных минеральных вод. М., Недра, 1964. 167 с.*
- Иванов М. В. Биогеохимия серы. — В кн.: Геохимия и минералогия серы. М., 1972, с. 16—28.*
- Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы. М., Госгеолтехиздат, 1948. 333 с.*
- Измайлово Н. А. Электрохимия растворов. М., Химия, 1976. 488 с.*
- Изыскания и оценка запасов промышленных подземных вод/С. С. Бондаренко, Л. В. Боровский, Н. В. Ефремочкин и др. М., Недра, 1971. 244 с.*
- Казаков А. В., Соколова Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах. — Тр. Ин-та геол. науки АН СССР. Сер. геол., 1950, вып. 114, № 40, с. 22—64.*
- Каменский Г. Н. Поиски и разведка подземных вод. М., Госгеоллиздат, 1947. 313 с.*
- Каменский Г. Н. Вопросы формирования подземных вод. — Тр. Лабор. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского. 1958, т. 16, с. 7—26.*
- Капченко Л. Н. Генезис подземных рассолов максимальной минерализации. — Тр. ВНИГРИ, 1977, вып. 396, с. 7—18.*
- Карвайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., Наука, 1972. 248 с.*

Карпатьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., Наука, 1965. 403 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976. 254 с.

Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Недра, 1972. 280 с.

Кафаров В. В. Основы массопередачи. М., Высшая школа, 1972. 494 с.

Кашик С. А., Карпов И. К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск, Наука, 1978. 151 с.

Кирюхин В. К., Мелькановицкая С. Г., Швец В. М. Определение органических веществ в подземных водах. М., Недра, 1976. 190 с.

Киссин И. Г. Пахомов С. Н. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах. — ДАН АН СССР, 1967, т. 174, № 2, с. 451—454.

Коган Б. И., Названова В. А. Промышленное использование природных континентальных минерализованных вод за рубежом. — В кн.: Редкие элементы. Сырье и экономика. 1974, № 10, с. 4—117.

Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1974. 103 с.

Колотов Б. А., Киселева Е. А. Методические рекомендации по гидрогеохимическому методу поисков в условиях горных районов Востока СССР. М., Недра, 1975. 140 с.

Комлев Л. В., Прокопенко Н. М. Основные геохимические черты современных термальных процессов среднего Тянь-Шаня. — В кн.: Материалы по геологии и геохимии Тянь-Шаня. Ч. IV, 1935, с. 155—184.

Кондаков Л. А., Миши Д. М. О проблеме происхождения соляных месторождений района оз. Натрон (Танзания). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 4, с. 111—124.

Кононов В. И., Поляк Б. Г. Современная гидротермальная деятельность и особенности вулканизма Исландии. — В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М., 1977, с. 21—31.

Корценштейн В. Н. Методика гидрогеологических исследований нефтегазовых районов М., Недра, 1976. 309 с.

Корценштейн В. Н. Водонапорные системы крупнейших газовых и газоконденсатных месторождений СССР. М., Недра, 1977. 247 с.

Кравцов А. И., Трофимов А. А. Шахтная геология. М., Высшая школа, 1977. 278 с.

Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Недра, 1973. 295 с.

Крайнов С. Р., Волков Г. А., Петрова Н. Г. Мышьяксодержащие углекислые воды Кавказа (особенности распространения, химический состав, условия формирования). — Геохимия, 1974, № 2, с. 212—227.

Крайнов С. Р., Петрова Н. Г. Фтороносные подземные воды, их геохимические особенности и влияние на биогеохимические процессы. — Геохимия, 1976, № 10, с. 1533—1541.

Крайнов С. Р., Зауташвили Б. З., Петрова Н. Г. Условия и причины формирования углекислых бороносных вод (на примере Большого и Малого Кавказа). — Геохимия, 1978, № 5, с. 761—776.

Крамаренко Л. Е. Микроорганизмы сильносоленых вод и рассолов. — Тр. ВСЕГЕИ, новая сер., 1976, т. 246, с. 101—110.

Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. М., Наука, 1968. 196 с.

Крюков П. А. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы Кавказских минеральных вод. — Гидрохимические материалы, 1948, т. 14, с. 161—182.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, Наука, 1971. 220 с.

Кудельский А. В., Козлов М. Ф. Геохимия формирования и распространения иодо-бромных вод. Минск, Наука и техника, 1970. 141 с.

Кудельский А. В. Гидрогеология, гидрогеохимия иода. Минск, Наука и техника, 1976. 216 с.

Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940. 564 с.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.

Лебедев В. И. Энергия гидратации, ионный обмен и причины образования существенно хлор-кальциевых вод. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 237—248.

Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., Недра, 1975. 261 с.

Левченко В. М. Об окислительно-восстановительном потенциале системы серы. — Гидрохимические материалы, 1950, вып. 17, с. 78—81.

Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М., Недра, 1975. 248 с.

Листова Л. П., Бондаренко Г. П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М., Наука, 1969. 183 с.

Ломоносов И. С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Наука, 1974. 166 с.

Матвеева Л. А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породами при выветривании. — В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., 1977, с. 123—132.

Мезон Б. Окисление и восстановление в геохимии. — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 133—147.

Мелентьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова А. А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., Наука, 1968. 103 с.

Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений/П. А. Удодов, С. Л. Шварцев, Н. М. Рассказов и др. М., Недра, 1973. 184 с.

Методы и направления исследований органических веществ подземных вод. Ч. I и II. — Тр. ВСЕГИНГЕО, 1975, вып. 96, 375 с.

Наулов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971. 238 с.

Никаноров А. М., Кузнецова И. А. Взаимодействие иода с различными типами органических веществ. — В кн.: Геохимия иода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М., 1971, с. 41—59.

О существовании в глубоких горизонтах Ловозерского массива фторсиликатных рассолов с резкощелочной реакцией/С. Р. Крайнов, А. Н. Мерьков, Н. Г. Петрова и др. — Геохимия, 1969, № 7, с. 791—796.

Овчинников А. М. Схема зональности минеральных вод альпийской области. — ДАН СССР, 1947, т. 58, вып. 6, с. 1129—1132.

Овчинников А. М. Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. — Тр. МГРИ, 1948, т. 23, с. 138—150.

Овчинников А. М. Условия формирования месторождений углекислых вод. — В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М., 1960, с. 12—36.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963. 375 с.

Огильви Н. А. Некоторые вопросы теории гидрогеохимических полей. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, 1959, № 18, с. 3—24.

Огильви Н. А. Физические и геологические поля в гидрогеологии. М., Наука, 1974. 160 с.

Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод/А. И. Германов, Г. А. Волков, А. К. Лисицин и др. — Геохимия, 1959, № 3, с. 259—263.

Павлов А. Л. Влияние эволюции кислотности-щелочности рудообразующих систем на поведение их компонентов. — В кн.: Эндогенные рудные месторождения/Международ. геол. конгр. XXIII сессия, М., 1968.

Пантелеев И. Я. Современные представления о геологии и гидрогеологии района. — Тр. ЦНИИКФ, 1972, т. XXI, с. 17—33.

Панченко А. С. Направленное изменение катионного состава рассолов соленосных отложений во времени. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1966, № 2, с. 103—105.

Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., Мир, 1971. 252 с.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1965. 272 с.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., Недра, 1972. 288 с.

Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., Наука, 1966. 332 с.

Пиннекер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии. М., Наука, 1977. 196 с.

Плотникова Г. Н. Сульфидные воды Кавказа, их распространение и ресурсы. — Тр. ЦНИИКФ, 1975, т. XXX, с. 13—34.

Поваренных А. С. О количественной оценке состояния химической связи в минералах. — ДАН СССР, 1956, т. 109, № 5, с. 993—995.

Подземные рассолы СССР. — Тр. ВСЕГЕИ, 1976, т. 246. 109 с.

Полинг Л. Общая химия. М., Мир, 1974. 846 с.

Польнов Б. Б. Кора выветривания. Избр. тр. М., Изд-во АН СССР, 1956. 255 с.

Попова Т. П., Токарев А. Н. Окислительно-восстановительное состояние подземных вод. — В кн.: Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. М., Недра, 1975, с. 63—78.

* Посохов Е. В., Толстихин Н. И. Минеральные воды. Л., Недра, 1977. 240 с.

Поулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947. 440 с.

Приклонский В. А. Основные вопросы экспериментальных исследований при изучении формирования подземных вод. — Тр. Лабор. гидрогеол. проблем, 1958, т. 16, с. 86—105.

Природные изотопы гидросферы. Под ред. В. И. Ферронского. М., Недра, 1975. 277 с.

Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана/А. Н. Токарев, Е. А. Куцель, Т. П. Попова и др. М., Недра, 1975. 255 с.

Радиоизотопные методы исследования в инженерной геологии и гидрогеологии/В. И. Ферронский, А. И. Данилин, В. Т. Дубинчук и др. М., Атомиздат, 1968. 304 с.

Резников А. А., Муликовская Е. Н., Соколов И. Ю. Методы химического анализа природных вод. М., Недра, 1970. 488 с.

Рекомендации по исследованию газовых компонентов для выявления условий миграции и формирования залежей нефти и газа на юге Сибирской платформы. Иркутск, Изд. ВостСибНИИГ и МС, 1977. 55 с.

Роль органических веществ подземных вод в миграции и концентрации иода, брома, бора/В. М. Швец, Е. Л. Быкова, И. К. Шилов и др. — Тр. ВСЕГИНГЕО, 1970, вып. 33, с. 13—95.

Романков П. Г., Раишковская Н. Б., Фролов В. Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л., Химия, 1975. 333 с.

Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений. — Геохимия, 1961, № 10, с. 869—874.

Рыженко Б. Н., Мельникова Г. Л., Шваров Ю. В. Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры. — Геохимия, 1977, № 6, с. 819—830.

Саваренский Ф. П. Избранные сочинения. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950. 404 с.

Савченко В. П. Формирование, разведка и разработка месторождений газа и нефти. М., Недра, 1977. 413 с.

Сакаи Х. Мацубая О. Изотопная геохимия термальных вод Японии и ее роль в распознавании природы рудообразующих растворов Куроко. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., 1977, с. 510—549.

Самарина В. С. Гидрогеохимия. Изд. ЛГУ, 1977. 359 с.

Серебрянников В. С. Окислительно-восстановительное состояние минеральных вод Малого Кавказа. — Геохимия, 1977, № 6, с. 905—915.

Сидоренко А. В., Розен С. М., Теняков В. А. Метаморфизм осадочных толщ и углекислотное дыхание земной коры. — Сов. геология, 1973, № 5, с. 3—11.

Силади М. Геохимическая роль стандартного потенциала во взаимодействии гумусовых веществ с металлами. — *Геохимия*, 1972, № 5, с. 618—622.

Славянова Л. В., Галицын М. С. Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М., Недра, 1970. 170 с.

Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. — В кн.: *Проблемы гидрогеологии*. М., 1960, с. 277—286.

Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. — В кн.: *Гидрогеохимические материалы*. М., 1963, с. 5—55.

Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Империл, Южная Калифорния? — *Бюлл. МОИП*, 1967, № 3, с. 87—94.

Смирнов С. И. Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. М., Недра, 1971. 216 с.

Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М., Недра, 1974. 263 с.

Смирнов С. И. Эволюция подземной гидросферы: кинетический и палеогидрогеологический аспекты ее изучения. — *Бюлл. МОИП*, 1976, № 6, с. 46—59.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Л., Изд-во АН СССР, 1955. 331 с.

Соколов И. Ю., Мелькановицкая С. Г. Особенности анализа химического состава подземных вод. — В кн.: *Методы анализа природных и сточных вод*. М., Наука, 1977, с. 46—56.

Соловкин А. С. Ассоциация сильных электролитов в водных растворах. — В кн.: *Итоги науки и техники*. Т. I. М., 1975, с. 64—99.

Солодов Н. А. Минералогия литофильных редких металлов. М., Недра, 1978. 174 с.

Соломин Г. А. Ионные равновесия железа в природных водах. — *Гидрохимические материалы*, Л., 1967, т. 43, с. 88—93.

Соломин Г. А. К расчету миграционных форм тяжелых металлов в подземных водах. — *Тр. ВСЕГИНГЕО*, 1973, вып. 63, с. 104—120.

Соломин Г. А., Бейсова М. П. Ион-селективные электроды и возможности их использования при анализе подземных вод. — В кн.: *Анализ химического состава подземных вод*. М., 1975, с. 24—40.

Состояние и задачи геохимического изучения подземных вод в связи с использованием их в народном хозяйстве/ С. И. Смирнов, М. С. Галицын, С. Р. Крайнов и др. — *Тр. ВСЕГИНГЕО*, 1978, вып. 122, с. 86—94.

Состояния фтора в подземных водах с окислительно-восстановительной и щелочной реакцией/ С. Р. Крайнов, В. К. Кирюхин, И. В. Василькова и др. — *Геохимия*, 1978, № 1, с. 102—110.

Стащук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., Недра, 1968. 208 с.

Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956. 263 с.

Тонани Ф. Геохимические методы изучения геотермальных месторождений. — В кн.: *Изучение и использование геотермических ресурсов*. М., 1975, с. 233—271.

Уайт Д. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. — В кн.: *Проблемы рудных месторождений*. М., 1959, с. 94—149.

Уайт Д. Различное происхождение гидротермальных рудообразующих флюидов. — В кн.: *Стабильные изотопы и проблемы рудообразования*. М., 1977, с. 464—506.

Ферсман А. Е. Геохимия. Избр. тр. Т. III. IV. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Формирование и строение ореолов рассеяния вещества в подземных водах/ В. А. Грабовников, В. З. Рубейкин, Л. М. Самсонова и др. М., Недра, 1977. 136 с.

Хелгесон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., Мир, 1967. 183 с.

Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — *Геохимия*, 1957, № 6, с. 481—492.

Ходаковский И. Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1966, № 8, с. 960—971.

Хорн Р. Морская химия. М., Мир, 1972. 399 с.

Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства минералов. М., Наука, 1973. 203 с.

Шваров Ю. В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. — ДАН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1224—1226.

Шварцев С. Л. Источники кальция, стронция крепких и сверхкрепких рассолов хлоридно-кальциевого типа (в связи с формированием последних). — Геология и геофизика, 1973, № 6, с. 23—30.

Шварцев С. Л. Факторы, контролирующие геохимическую направленность выветривания горных пород. — В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., Наука, 1977, с. 133—139.

Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., Недра, 1973. 191 с.

Швецов П. Ф., Коноплянцев А. А., Швец В. М. Современное содержание, основные направления и организационные формы развития гидрогеологии в в СССР. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 2, с. 56—66.

Шишкина О. В., Павлова А. Г., Быкова В. С. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М., Наука, 1969. 120 с.

Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. — Сов. геология, 1956, № 56, с. 72—82.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., Наука, 1968.

Щербаков А. В., Козлова Н. Д., Смирнова Г. Н. Газы термальных вод. М., Наука, 1974. 219 с.

Щербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов. — ДАН СССР, 1949, т. 67, № 3, с. 507—510.

Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — Геохимия, 1956, № 5, с. 54—60.

Щербина В. В. Основы геохимии. М., Недра, 1972. 295 с.

Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., Атомиздат, 1965. 324 с.

Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов/Научн. центр биологических исследований АН СССР. Пущино, 1976. 179 с.

Эллис А., Уилсон С. Геохимия ионов щелочных металлов в гидротермальной системе Вайракей. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., 1965, с. 108—127.

Эллис А. Д. Химия некоторых исследованных геотермальных систем. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 389—427.

Эллис А. Д. Количественная интерпретация геохимических данных гидротермальных систем. — В кн.: Изучение и использование геотермических ресурсов. М., 1975, с. 272—298.

Эмери К., Хайт Д., Хейс Э. Общий обзор проблемы термальных рассолов и рудных осадков Красного моря. — В кн.: Современное гидротермальное рудообразование. М., 1974, с. 7—25.

Яцимирский К. Б. К определению понятия «комплексное соединение». — ЖНХ, 1967, т. 12, вып. 11, с. 3226—3227.

Яцимирский К. Б. О совместимости разнородных лигандов. — ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 3, с. 585—590.

Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наукова думка, 1976. 144 с.

Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.

Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. Stability constants. Pt. II, London, 1958, 120 p.

Case L. Exceptional silurian brine near Bay City, Michigan. — Bull. Amer. Assoc. Petrol., Geol., 1945, v. 29, N 5, p. 567—570.

Craig H., Boato G., White D. The isotopic geochemistry of thermal waters. — Nucl. Sci. Rept., 1956, v. 19, p. 29—44.

Čusicangui H., Mahon W., Ellis A. The geochemistry of the El-Tatio geothermal field, Northern Chili. — Proc. Second UN Sympos. Development and Use Geothermal res. 1976, p. 1703—1711.

Ellis A. Natural hydrothermal systems and experimental hot water—rock interaction. Reaction with NaCl solution and trace metal extraction. — *Geochim. et cosmochim. acta.* 1968, v. 32, N 12, p. 1356—1363.

Fournier R. O., Truesdell A. H. An empirical Na—K—Ca geothermometer for natural waters. — *Geochim. et cosmochim. acta.* 1973, v. 37, p. 1255—1275.

Golding R. M., Speer M. J. Alkali ion analysis of thermal waters in New Zealand. — *N. Z. J. Sci.*, 1961, v. 4, N 2, p. 203—213.

Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954, 730 p.

Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, p. 729—804.

Helgeson H. C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. — *Geochim. et cosmochim. acta.* 1971, v. 35, N 5, p. 421—470.

Hem J. Graphical methods for representing from stability of aqueous metal ions. — *Chem. Geol.*, 1972, v. 9, N 2, p. 119—132.

Herrman A. Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlosungen aus dem dentschen. — *Zechstein Kali und Steinsalz* 1961, Bd. 3, N 7, p. 209—244.

Kimura K., Yokoyama Y., Ikeda. Geochemical studies on the minor constituents in mineral springs of Japan. *Proc. Assoc. Inst. d'Hydro. Sci.*, 1954, T. 2., p. 200—210.

Marotta D., Sica C. Composizione e classificazione della acque minerale Italiane. — *Ann. Chimica appl.* 1933, v. 23, f. 6, p. 245—290.

Mayhew E. J., Heylman E. B. Concentrated subsurface brines in the Moab region, Utah. — *Utah. Geol. and Mineral Surv. Spe. St.*, 1965, v. 13, p. 5—28.

Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Brussels—London, 1966, 644 p.

Pravdic V. Surface charge characterization of sea sediments. — *Limnol and Oceanograph.* 1970, v. 15, N 2, p. 230—238.

Schnitzer M., Skinner S. I. M. Organo-metallic interactions in soils: 5. stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} — fulvic acid complexes. — *Soil Sci.*, 1966, v. 102, N 6, p. 361—365.

Schnitzer M., Skinner S. I. M. Organo-metallic interactions in soils: 7. stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} — fulvic acid complexes. — *Soil Sci.*, 1967, v. 103, N 4, p. 247—251.

Sillen L., Martell A. Stability Constants of metall complexes. London, 1964. 250 p.

Smith R., Martell A. Critical Stability constants. v. 4. Inorganic Complexes, N. Y., 1977, 251 p.

Theis T. H., Singer C. The stabilisation of ferrous iron by organic compounds in natural waters. — In: Trace metal and metal-organic interaction in natural waters. 1973, 303—320 p.

Truesdell A. H. Techniques in Exploration. — Proc. Second UN Sympos. Development and Use Geothermal Res., 1976.

Usumaza Y. Chemical investigation of hot spring in Japan. Tokyo, 1965. 190 p.

White D. Thermal waters of volcanic Origin. — *Bull. Geol. Soc. America*, 1977, v. 68, N 12, p. 1637—1658.

Wood J. R. Thermodynamic of brine — salt equilibria. The systems $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ at 25° C. — *Geochim. et cosmochim. acta.* 1975, v. 39, p. 1147—1163.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адденд 33**
Анионообменники 112
Аномалия:
 рудная 242
 безрудная 242
Ассоциация 26, 102
- Бактерии:**
 аэробные 21, 147—150
 анаэробные 21, 147—150
 автотрофные 81, 117, 202
 водородпродуцирующие 22, 147—150
 гетеротрофные 81, 117, 147, 202
 денитрофицирующие 22, 116, 117, 148—150
 десульфурierende 22, 116, 148—150
 метанообразующие 22, 118
 углеводородоксиляющие 22, 147—150
Биохимические процессы 115
- Водный ореол рассеяния 233**
Возраст воды 24
Восстановление 73
Временные изменения 69, 269
Высаливание 107
Выщелачивание 99
- Газовый фактор 152**
Газы:
 растворенные 19, 155, 169
 спонтанные 152, 154, 169, 172
 воздушные 19, 174
 биохимические 19
 химические 19
 радиоактивные 19, 174
Галогенез
 процесс 106
 стадии 106—107
Гидрогеохимическая аномалия:
 рудная 242
 безрудная 242
- Гидрогеохимические поисковые признаки:**
 рудных месторождений 238—240
 нефтегазоносности 243—247
 универсальные 239—240
 специальные 239—240
Гидрогеохимический метод поисков 233
Гидратация 99
Гидродинамика физико-химическая 93
Гидролиз 66—68, 101
- Диссоциация:**
 кислот 65, 66
 оснований 65, 66
- Зона:**
 активного водообмена 132, 133
 гидрогеохимическая 127
 затрудненного водообмена 132, 133
 весьма затрудненного водообмена 132, 133
 окисления 198, 202, 204, 235
 выщелачивания 125, 204
 вторичного обогащения 204
 континентального засоления 124, 125
Зональность:
 вертикальная 126—137
 гидрогеохимическая 123
 горизонтальная 123
 газового состава 138—143
 инверсионная 128
 органических веществ 144—147
 микрофлоры 147—151
 прямая 127, 128, 134, 135
 обратная 127, 134, 135
 переменная 127, 128, 134, 135
 окислительно-восстановительная 90
 зоны окисления 204
 водных ореолов 236
- Изотопный состав 22, 158**
Изотопы:

- радиоактивные 23, 24
стабильные 22, 23, 158
- Интерпретация гидрогеохимических поисков 242
- Ионное произведение 64
- Ионный обмен 111, 112
- Испарительное концентрирование 106, 183, 189
- Катионообменники 112
- Кинетика физико-химическая 60
- Кинетические параметры 60
- Комплексное соединение 33
- Кондиционное содержание 250
- Константа:
нестойкости 33, 34
устойчивости 33
гидролиза 66, 67
скорости реакции 59
химического равновесия 59
- Координационное число 33
- Коэффициент:
молекулярной диффузии 95
конвективной диффузии 96—97
концентрации 177, 252
массоотдачи 98
распределения 111, 114, 210
растворимости газов 143
пересыщения 110
скорости растворения 100
- Кристаллизация 103
- Лиганд 33
- Лимитирующая скорость процесса 98
- Макрокомпоненты 14
- Массоперенос 93
- Метод радиоуглеродный 24
- Методы анализа:
адсорбционно-комплексобразовательные 51, 240—241
активационные 55
атомно-абсорбционные 52
газохроматографические 57
кинетические 55
колориметрические 48
люминесцентные 50
полярографические 53
рентгеноспектральные 56
спектральные эмиссионные 50
фотометрии пламени 52
- Методы расчета состояний 45—47, 102—103
- Микробиологическое выщелачивание 117
- Микрокомпоненты 14
- Микрофлора 21, 115, 147, 247
- Минерализация подземных вод 13
- Обменная емкость 112, 113
- Окисление 73, 197—201
- Окислители 73, 74
- Органические вещества 14, 41, 144, 245
- Ореол рассеяния 233
- Панета—Фаянса правило 115
- Пекле число 97
- Перенос:
молекулярно-диффузионный 94—95
конвективный 95—96
- Подземное выщелачивание 117
- Потенциал:
изобарно-изотермический 34
окислительно-восстановительный 77
стандартный электродный 75, 76
химический 94
- Пояс гидрогеохимический 127
- Предельно допустимые концентрации 261
- Провинция:
гидрогеохимическая 258, 262
азотных термальных вод 168
углекислых вод 152
промышленных вод 258
- Прогнозирование химического состава 103
- Произведение:
растворимости 104
активности воды 64—65
- Промышленные воды 250
- Процесс:
обратимый 59
релаксации 60
гетерогенный 97
- Равновесие:
локальное 61
термодинамическое 59
химическое 59
частичное 61
- Радиолиз 19
- Рассолы:
надсолевые 119—120, 179, 230
внутрисолевые 120, 179, 180, 189, 207, 213, 214, 229, 254
подсолевые 122, 180, 189, 207, 213, 214, 229, 254
выщелачивания 119
седиментационные 120, 137
- Растворение 99
— конгруэнтное 101
— инконгруэнтное 101
- Растворимость 100
- Реакции окислительно-восстановительные 74

- Связи:**
ионные 37—39
ковалентные 39
- Система**
гетерогенная 61
гомогенная 61
закрытая 60
изолированная 60
открытая 60
окислительно-восстановительная 73
потенциалзадающая 79
равновесная 59
термодинамическая 58
- Сорбция:**
физическая 110
химическая 110
- Состояние:**
кислотно-щелочное 63
метастабильное 109
неравновесное 59, 63
окислительно-восстановительное 77
равновесное 59
стандартное 61
стационарное 60
стационарное неравновесное 63
- Сульфатредукция** 81, 116, 118
— гетеротрофная 81
— автотрофная 81
- Термодинамика физико-химическая** 58
Термодинамические параметры 59
Термолиз 219
Удельная поверхность 112, 113
Уравнение Нернста 75
- Фика закон** 95
Фильтрационная дисперсия вещества 237
- Фооновые воды** 233
Фооновый химический состав 233
Формы переноса элементов 25
Фульвокислоты 18, 42
- Хелаты** 89, 118
- Щелочность:**
карбонатная 67
силикатная 67
боратная 67
сульфидная 67
- Эвтоническая стадия** 107
Электроды:
водородный 76
сравнения 76
ионоселективные 53
- Электрохимические взаимодействия** 201
Электрохимический ряд напряжений 201
Электроотрицательность 30
Элементоорганические соединения 18, 41
- Элементы:**
катионогенные 30
комплексобразователи 30, 35
анионогенные 30
8-электронные 36—38
18-электронные 36, 38
гидролизаты 30, 35
переходные 36—40
типоморфные 178
- Энергия:**
Гиббса 34
гидратации 99
кристаллической решетки 99
свободная 34
- Энтропия** 59

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Введение	5

Часть первая

Физико-химические основы геохимии подземных вод

Глава I. Состав подземных вод	13
I.1. Неорганические (минеральные) вещества (14). I.2. Органические вещества (14). I.3. Газы (19). I.4. Микрофлора (21). I.5. Изотопный состав (22)	
Глава II. Состояния (формы переноса) элементов в подземных водах	25
II.1. Общие сведения (25). II.2. Классификация химических элементов по их вероятным состояниям в подземных водах (29). II.3. Основы геохимии комплексных соединений в подземных водах (33). II.4. Влияние органических веществ на состояния элементов в подземных водах (41)	
Глава III. Геохимическая достоверность методов химического анализа подземных вод	47
III.1. Общие положения (47). III.2. Геохимическая характеристика методов анализа (48)	
Глава IV. Приложение методов физико-химической термодинамики к гидрогеохимическим системам	58
IV.1. Основные принципы равновесной физико-химической термодинамики (58). IV.2 Свойства реальных гидрогеохимических систем (61)	
Глава V. Кислотно-щелочные равновесия и состояния подземных вод	63
V.1. Общие физико-химические сведения (63). V.2. Пределы изменения pH подземных вод (68). V.3. Влияние кислотно-щелочных условий подземных вод на миграцию элементов (70)	
Глава VI. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод	73
VI.1. Основные физико-химические сведения (73). VI.2. Потенциал-задающие системы подземных вод (79). VI.3. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод (83). VI.4. Влияние окислительно-восстановительных условий подземных вод на миграцию в них элементов с переменной валентностью (85). VI.5. Окислительно-восстановительная зональность подземных вод (90)	

Глава VII. Массоперенос в гидрогеохимических системах, основные процессы формирования химического состава подземных вод

93

- VII.1. Понятие о массопереносе (93). VII.2. Общая характеристика гетерогенных процессов массопереноса (97). VII.3. Характеристика отдельных процессов формирования химического состава подземных вод (99). VII.4. Формирование химического состава подземных вод бассейнов, содержащих галогенные формации (119)

Часть вторая

Гидрогеохимическая зональность и геохимия типоморфных элементов подземных вод

Глава VIII. Основные положения гидрогеохимической зональности

123

- VIII.1. Горизонтальная зональность химического состава грунтовых вод (123). VIII.2. Зональность химического состава глубоких напорных вод платформ, краевых прогибов и межгорных впадин (126). VIII.3. Зональность газового состава подземных вод (138). VIII.4. Зональность органических веществ подземных вод (144). VIII.5. Зональность микрофлоры подземных вод (147)

Глава IX. Химический состав и зональность напорных подземных вод горно-складчатых областей

151

- IX.1. Углекислые воды (152). IX.2. Азотные термальные воды (168)

Глава X. Геохимия типоморфных элементов в подземных водах

178

- X.1. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий (178). X.2. Магний, кальций, стронций, барий (187). X.3. Медь, цинк, свинец (195). X.4. Бром (209). X.5. Иод (216). X.6. Фтор (220)

Часть третья

Основные проблемы прикладной геохимии подземных вод

Глава XI. Гидрогеохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых

233

- XI.1. Основы гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений (233). XI.2. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности (243)

Глава XII. Геохимические основы проблемы промышленных вод

247

Глава XIII. Современные проблемы геохимии подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения

259

- XIII.1. Гидрогеохимические провинции с повышенными содержаниями нормируемых элементов в маломинерализованных подземных водах (262). XIII. 2. Увеличение концентраций нормируемых элементов в подземных водах в связи с производственно-хозяйственной деятельностью человека (265). XIII.3. Временные изменения химического состава подземных вод при работе водозаборов (269)

Список литературы

273

Предметный указатель

282

СТАНИСЛАВ РОМАНОВИЧ КРАЙНОВ
ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ШВЕЦ

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Редактор
издательства
С. Г. Баролянц

Переплет
художника *Д. Станкович*

Художественный
редактор *Е. Л. Юрковская*

Технические
редакторы:
Р. Ф. Самойлова,
В. В. Соколова

Корректор *М. Е. Мухина*

ИБ № 1082

Сдано в набор 29.08.79
Подписано к печати 15.02.80
Т-01772

Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1.
Гарнитура «Литературная»

Печать высокая
Усл. печ. л. 18,0.
Уч.-изд. л. 19,89. Тираж 3670 экз.
Зак. 1516/6223—2. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Недра»
103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 6
Ленинградского производственного
объединения «Техническая книга»
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
193144, г. Ленинград, С-144,
ул. Моисеенко, 10.

В издательстве «Недра» готовятся к печати
новые книги

КИРЮХИН В. К., ШВЕЦ В. М. Процессы формирования иодных вод. 6 л. 90 к.

Рассмотрены процессы формирования иодных промышленных вод в геохимическом аспекте. Большое внимание уделено генетическим связям иода с органическим веществом вод и пород, в частности, роли органических кислот в миграции иода в подземных водах. Дается критический анализ существующих взглядов на процессы концентрирования иода в подземных водах. Приводятся результаты собственных экспериментов по термической деструкции рассеянного органического вещества пород с образованием водорастворимых форм иода. На примерах артезианских бассейнов Северного Кавказа, Западной Туркмении и Южного Сахалина рассмотрены условия формирования промышленных иодных вод.

Для широкого круга специалистов, занимающихся вопросами миграции элементов в земной коре, формированием месторождений промышленных вод, оценкой перспектив территорий на иодные воды как сырье для химической промышленности.

РАДИОИЗОТОПНАЯ геохимия. Зверев В. Л., Токарев А. Н., Тыминский В. Г. и др. 15 л., 2 р. 30 к.

Рассмотрено применение радиоизотопных определений при решении конкретных задач геологии, геохимии, гидрогеологии и инженерной геологии. Дан новый материал по использованию изотопов при поисках месторождений нефти и газа, при решении актуальных задач охраны окружающей среды. Значительное место уделено прогнозированию землетрясений. Впервые приводится материал, показывающий как по данным определений концентрации эманаций в породах можно обнаружить и закартировать тектоногенные движения земной коры и техногенные процессы, вызванные деятельностью человека. Показаны возможности использования изотопов (природных) при решении задач инженерной геологии и вопросов охраны окружающей среды.

Для широкого круга специалистов, работающих в области геохимии, гидрогеологии, океанологии, нефтегазовой геологии, сейсмологии.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу или заказать через отдел «Книга—почтой» магазинов:

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20.

3225

8

DEMA