
МИГРАЦИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
С С С Р

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
ORDER OF THE RED BANNER OF LABOUR
GEOLOGICAL INSTITUTE

MIGRATION
OF CHEMICAL ELEMENTS
IN SUBSURFACE WATERS OF THE
USSR

REGULARITY
AND QUANTITATIVE EVALUATION

Transactions, vol. 261



PUBLISHING OFFICE "NAUKA"

MOSCOW

1974

МИГРАЦИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ
СССР

П 1

550.46:55

ЗАКОНОМЕРНОСТИ
И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА

Труды, вып. 261



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1974



Миграция химических элементов в подземных водах СССР (закономерности и количественная оценка). Коллектив авторов. М., «Наука», 1974.

В монографии рассмотрено строение природных вод и показаны особенности их круговорота в земной коре. Дана количественная оценка подземного химического стока на территории СССР и показано, что он является основным механизмом миграции химических элементов в земной коре и изменения ее минерального состава. Детально рассмотрен гидрогеохимический баланс и дана количественная оценка составляющих ионного стока для территории СССР и входящих в нее бассейнов отдельных морей. Освещена роль подземного химического стока в развитии таких геологических процессов, как денудация верхней части земной коры, литогенез, рудообразование, а также оценен энергетический эффект водной миграции химических элементов.

Таблиц 91, иллюстраций 60, библиограф. 347 назв.

Коллектив авторов:

**В. П. Зверев, В. И. Кононов, В. А. Ильин, Л. М. Лебедев,
Ф. А. Макаренко, Ю. Ю. Бугельский, Г. Д. Гинсбург, В. А. Грабовников,
И. С. Зекцер, А. В. Иванов, А. Н. Павлов, Б. Г. Поляк, Ф. Д. Ханларов,
И. А. Дзилна, В. А. Зверева, Г. А. Иванова, И. Б. Никитина**

Редакционная коллегия:

академик **А. В. Пейве** (главный редактор),
академик **В. В. Меннер, В. Г. Гербова, П. П. Тимофеев**

Ответственный редактор

А. В. Щербаков

Editorial Board:

Academician **A. V. Peive** (Editor-in-chief),
Academician **V. V. Menner, V. G. Gerbova, P. P. Timofeev**

Responsible editor

A. V. Shcherbakov

ВВЕДЕНИЕ

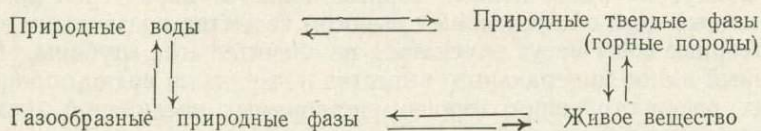
Миграция химических элементов земной коры имеет исключительно большое значение в геохимии. А. Е. Ферсман в свое время писал, что явление миграции элементов представляется самым основным и важным предметом геохимических исследований, так как оно определяет собой совокупность явлений природы, их многообразие и своеобразие. Под миграцией он подразумевал комплекс процессов, ведущих к пространственному перемещению химических элементов с изменением их концентрации в данном участке, с накоплением или рассеянием в других (Ферсман, 1933—1939).

Различают следующие виды миграции планетарного вещества: космический, магматический, в водных растворах, в газовых смесях, механический, коллоидный, биохимический и т. д. Миграция химических элементов в водной среде представляет собой существенную часть общего круговорота вещества в земной коре.

На важную роль природных вод в перераспределении химических элементов в земной коре обращали внимание В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, Ф. В. Кларк, В. М. Гольдшмидт, А. П. Виноградов, Д. С. Коржинский, Ф. П. Саваренский, В. И. Смирнов, Н. М. Страхов, Ф. В. Чухров, О. А. Алекин, М. Г. Валяшко, Ф. А. Макаренко, А. М. Овчинников, А. И. Перельман, А. Б. Ронов, С. И. Смирнов, П. П. Тимофеев, Н. И. Хитаров, А. В. Щербаков, В. В. Щербина, Р. М. Гаррелс, Х. Д. Голланд, Э. Дегенс, К. Б. Краускопф, И. Мияке, Ф. Г. Смит, К. Сугавара, Д. Е. Уайт и многие другие исследователи.

Природные воды — атмосферные, поверхностные и подземные — находятся в постоянном кругообороте, образуя единую гидросферу. Вместе с ними вовлекаются в круговорот химические элементы, относительные количества которых в различных частях гидросферы далеко не одинаковы.

Природные воды находятся в сложных динамических взаимоотношениях с горными породами, атмосферой и организмами. По В. И. Вернадскому, основное водное равновесие земной коры может быть выражено следующей схемой:



Для различных типов вод существуют частные геохимические и в том числе гидрогеохимические равновесия. В течение всего процесса литогенеза, начиная от разрушения консолидированных горных пород, изверженных, метаморфических или осадочных, до образования вновь осадочных пород, природные воды постоянно находятся в тесном взаимодействии с минеральным веществом; в результате происходит изменение как природных вод, так и минерального вещества.

Характер взаимодействия природных вод с горными породами весьма сложен. Можно отметить процессы гидратации — дегидратации, растворе-

ния — кристаллизации, сорбции — десорбции. Направление и характер течения этих процессов контролируются определенными гидрогеохимическими равновесиями, изучение которых является одним из основных путей количественной оценки протекающих в природе геологических процессов, поскольку роль воды в любом из них трудно переоценить.

В результате осуществления подобных процессов в гидросферу поступают значительные количества химических элементов, вовлекаемых вместе с природными водами в общий круговорот. Критерии миграции химических элементов в природных водах определяются как свойствами самих элементов (растворимость, способность вступать в соединения с другими элементами и образовывать ионы, ионные ассоциации, комплексы и т. п.), так и электрохимическими и термодинамическими параметрами природных систем (окислительно-восстановительный потенциал, концентрация водородных ионов, температура, давление и т. д.). Изменение этих параметров в региональном плане происходит вследствие расслоения подземной гидросферы на зоны различного гидродинамического режима, обуславливающего характер геохимической среды, а также увеличение с глубиной температуры и давления.

Положение гидродинамических зон хорошо сопоставляется с зонами гипергенеза, катагенеза и метагенеза. Там, где происходит активная циркуляция подземных вод, насыщенных кислородом, обычно развита зона гипергенеза; замедленный водообмен характерен для процессов начального катагенеза, а крайне замедленный водообмен более глубоких зон свойствен процессам катагенеза и начального метагенеза. Для названных зон характерны определенное вторичное минералообразование и изменение состава подземных вод, а также те или иные величины и количественный состав подземного химического стока.

В связи с этим большое значение приобретает вопрос о механизме перемещения химических элементов в природных и, в частности, в подземных водах. Если в верхних частях земной коры, где скорость движения воды достаточно велика, миграция растворенного вещества осуществляется в результате конвективного массопереноса, то в более глубоких зонах, где скорость движения воды крайне незначительна, перемещение вещества будет регулироваться более сложными зависимостями.

Характер водной миграции минерального вещества определяется также целым рядом природных факторов: тектоникой, климатом, литологией водовмещающих пород и т. д. Отдельным ландшафтам присущи свои особенности круговорота химических элементов. Так, равнинные бессточные участки суши, характеризующиеся на всю глубину литосферы преимущественно застойным водным режимом, можно рассматривать как области подземной аккумуляции водорастворимых соединений. В то же время для глубоко расчлененных горных областей характерен динамический подземный сток с интенсивным выносом вещества подземными водами. Здесь метеорные воды могут опускаться на значительные глубины. Наиболее активный вынос минерального вещества подземными водами происходит в районах распространения хорошо растворимых соединений (каменная соль, гипсы, ангидриты).

На участках современного напряженного геотермального режима имеют место локальные аномалии физико-химических и термодинамических условий, влияющие на характер миграции элементов и, как правило, приводящие к увеличению их концентрации в подземной гидросфере и к образованию скоплений минеральных веществ.

Изучение перечисленных выше вопросов, связанных с миграцией химических элементов в природных водах, велось и ведется целым рядом исследователей, наиболее значительные работы которых приведены в списке литературы. Вместе с тем сама постановка этих вопросов в большинстве случаев носит подчиненный, служебный характер в связи с изучением смежных геологических проблем. На этом фоне ясно ощущается недоста-

точность сводных работ, в которых были бы комплексно рассмотрены результаты развития различных направлений миграции химических элементов в природных водах, охарактеризована их взаимосвязь и, что особенно важно, дана ее количественная оценка, которая пока остается белым пятном в науке о Земле.

В настоящее время сравнительно полно изучен лишь перенос химических элементов поверхностными водами. В то же время ни количественная оценка миграции химических элементов в подземных водах, ни их роль в общем круговороте вещества земной коры не выявлены, хотя о составе и динамике подземных вод накоплен огромный фактический материал.

Количественная оценка миграции химических элементов в природных водах имеет огромное значение как для геохимии, так и для многих примыкающих к ней разделов геологии: литологии (образование осадочных горных пород, вторичные изменения в них), рудогенеза (образование и разрушение месторождений полезных ископаемых осадочного и гидротермальных типов), почвоведения (засоление почв и грунтов в районах с недостаточным увлажнением), гидрогеологии (формирование химического состава грунтовых и подземных вод) и т. д.

В связи с этим в план Геологического института АН СССР на 1966—1970 гг. была включена тема «Количественная оценка и закономерности процессов водной миграции химических элементов в земной коре», которая выполнялась в Лаборатории геотермии и гидрохимии глубоких зон и была закончена в Кабинете гидрогеохимии литогенеза. Итогом этих работ и является предлагаемая вниманию читателей настоящая монография, в которой, помимо некоторого обобщения данных о закономерностях процессов водной миграции химических элементов, сделана попытка дать и ее количественную оценку для территории СССР. Поскольку исследования по настоящей теме велись на обширном региональном материале, к обработке его были привлечены и отдельные сотрудники других научно-исследовательских институтов союзной и республиканских Академий наук и других ведомств. Общая координация работ осуществлялась В. П. Зверевым, В. И. Коновым и Ф. А. Макаренко.

Монография представляет собой коллективный труд. Участие авторов в составлении отдельных разделов отражено в оглавлении. Научное редактирование рукописи осуществлено В. П. Зверевым и А. В. Щербаквым. Техническое оформление работы выполнено Л. А. Рыбаковой, которой авторы выражают искреннюю благодарность.

ФИЗИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СОСТОЯНИЕ И МИГРАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

СТРУКТУРА ВОДЫ

Основные свойства воды — плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость — зависят от ее структуры. Особенности структуры воды обусловлены также все известные аномалии ее физических свойств.

По современным представлениям, воде, как и другим жидкостям, в отличие от твердых тел, свойственна лишь ближняя упорядоченность во взаимном расположении молекул. В настоящее время радиоспектрографическими и рентгенографическими методами установлена тетраэдрическая координация молекул воды — каждая молекула окружена в среднем четырьмя соседними, расположенными по вершинам тетраэдра.

Такой характер структуры воды обусловлен строением молекулы, три ядра которой образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами и одним атомом кислорода в вершинах. Длина сторон треугольника ОН составляет $0,9568 \text{ \AA}$, а NH — $1,54 \text{ \AA}$, угол НОН равен $105^\circ 3'$ (в молекуле водяного пара). Три ядра окружены десятью электронами, вращение которых происходит попарно по одной круговой и четырем эллиптическим орбитам. Оси четырех эллиптических орбит направлены к вершинам тетраэдра от ядра кислорода, находящегося в центре молекулы воды. При этом оси двух эллиптических орбит направлены вдоль связей O—H , а оси двух других — неподеленных пар электронов атома кислорода расходятся под углом, близким к тетраэдрическому в плоскости, перпендикулярной к плоскости НОН (рис. 1). С протонами водорода связаны два полюса положительных электрических зарядов молекул воды, а с неподеленными парами электронов — два полюса отрицательных зарядов.

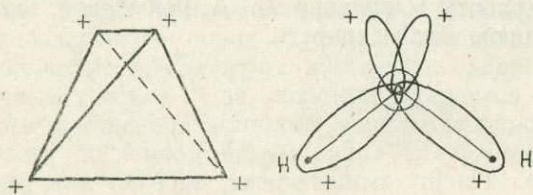


Рис. 1. Модель молекулы воды (по О. Я. Самойлову, 1957)

При установленной экспериментально величине дипольного момента молекулы воды $1,87 \text{ дебая}$ и расстоянии от заряда до центра молекулы $0,9568 \text{ \AA}$ электрические заряды, сосредоточенные по вершинам тетраэдра, должны составлять $0,191 e$. Такая тетраэдрическая модель молекулы воды была предложена Бьеррумом (Bjerrum, 1951).

Таким образом, каждая молекула воды благодаря своему строению может участвовать в четырех водородных связях. Как известно, водородную связь можно рассматривать как частично электростатическую и частично ковалентную. Атом водорода, химически присоединенный к атому кислорода, взаимодействует электростатически также и с другими электроотрицательными атомами. Эта последняя более длинная связь менее прочная ($3\text{--}5 \text{ ккал/моль}$). Каждая молекула воды участвует в одной зеркально-симметричной и трех центросимметричных связях (рис. 2). При этом зеркально-симметричные связи соединяют молекулы, относящиеся к разным

слоям, а центрссимметричные — внутри каждого слоя. Такое распределение связей свойственно как воде, так и льду. Расстояние между ближайшими молекулами в структуре льда 2,76 Å. При плавлении оно незначительно изменяется и при 1,5° С составляет 2,90 Å. Лишь при значительном увеличении температуры это расстояние существенно возрастает и при 83° С достигает 3,05 Å. При этом за счет увеличения теплового движения молекул возрастает также и координационное число от 4,4 до 4,9.

Структура воды существенно зависит от теплового движения ее молекул. Тепловое движение частиц жидкости, как было показано Я. Н. Френкелем (1945), состоит из колебаний около некоторых временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее. Скачкообразные перемещения (трансляционное движение) зависят от величины потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия частиц и характеризуются средним временем их нахождения около одного положения равновесия. Молекулы воды совершают до тысячи колебаний около одного из положений равновесия и затем скачкообразно перемещаются на расстояние около 2,8 Å в соседнее временное положение равновесия. Количество скачков в секунду, совершаемое одной молекулой, достигает 600 млн. (Самойлов, 1957).

Анализируя теоретические и экспериментальные рассеяния рентгеновских лучей в воде, Бернал и Фаулер (1934) пришли к выводу, что в воде одновременно сосуществуют три основные формы расположения молекул: типа льда тридимитов (вода I), преобладающая при низких температурах; типа кварца (вода II), преобладающая при температурах, близких к стандартной; типа жидкого аммиака (вода III) с плотной упаковкой молекул, преобладающая при температурах, близких к критической. При этом в воде, по их мнению, существует структурное равновесие: вода I \rightleftharpoons вода II \rightleftharpoons вода III, которое при снижении температуры смещается влево, а при повышении — вправо. Модель, предложенная Берналом и Фаулером, впоследствии претерпела существенные изменения. Однако выдвинутое ими положение о тетраэдрическом характере распределения молекул воды легло в основу современной теории структуры воды.

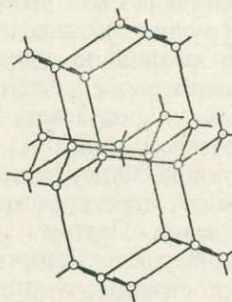


Рис. 2. Расположение центров молекул в структуре льда (по О. Я. Самойлову, 1957)

В 1946 г. О. Я. Самойловым было выдвинуто другое важное положение о частичном заполнении пустот ажурного тетраэдрического каркаса «дислоцированными» молекулами воды. О. Я. Самойлов считал, что в жидкой воде в пределах ближней упорядоченности существует размытая тепловым движением молекул структура льда I. Сместившиеся же с положений равновесия в тетраэдрической структуре молекулы воды попадают в пустоты этой льдоподобной структуры. Вследствие гидрофобизации они сравнительно слабо взаимодействуют с молекулами, составляющими каркас. Заполнение полостей начинается при плавлении льда и увеличивается с повышением температуры. При этом трансляционное движение молекул воды идет в основном по пустотам ее структуры (о чем, в частности, свидетельствует высокий уровень флуктуаций координационного числа). В настоящее время идея О. Я. Самойлова, неоднократно подтвержденная эксперимента-

ми, легла в основу двухструктурной модели воды, которая получила наибольшее признание (Самойлов, 1957; Михайлов, Сырников, 1960, и др.). Согласно двухструктурной модели в воде одновременно сосуществуют: льдоподобная структура, представляющая в пределах ближнего порядка структуру льда с пустотами, не занятыми молекулами воды, и разупорядоченная (уплотненная) структура, соответствующая структуре льда, пустоты которой заполнены «дислоцированными» молекулами воды. Структурное равновесие между льдоподобной и разупорядоченной структурами смещается в ту или иную сторону в зависимости от температуры и давления.

Идея заполнения пустот каркаса молекулами воды используется также в моделях Полинга (Pauling, 1959) и Г. Г. Маленкова (1963).

О структуре и свойствах вод большей части подземной гидросферы, находящейся в условиях высоких температур и давлений, нет сколько-нибудь полных сведений. Тем не менее в подземной гидросфере следует ожидать несколько характерных термодинамических рубежей, разделяющих ее на зоны с различным структурным состоянием воды и, следовательно, с различными ее свойствами.

Первой такой границей служит точка замерзания воды, ниже которой вода находится в твердой фазе, и ее молекулы образуют строгоупорядоченную решетку льда, а их положение фиксируется водородными связями. Этими связями соединены между собой практически все 100 % молекул воды во льду. Плавление льда сопровождается разрушением его кристаллической решетки, разрывом части водородных связей или их искажением.

Второй граничной точкой может служить критическая температура, выше которой водородные связи разрываются, молекулы становятся свободными, и вода, при сравнительно небольших давлениях (меньше тысячи атмосфер), переходит в газообразное состояние. При более высоких давлениях плотность флюида увеличивается, усиливается взаимодействие между отдельными молекулами и даже в надкритических условиях, по видимому, возникают отдельные нестойкие димерные ассоциаты молекул (Смит, 1968). Существование таких ассоциатов среди общей массы разобщенных молекул воды позволяет говорить о сиботаксической структуре воды. Под сиботаксической структурой мы понимаем разупорядоченную рыхлую структуру надкритического флюида с островками кристаллоподобных ассоциатов разной кратности (в основном димерных), обладающих аномальными свойствами. Сиботаксические группировки создаются из мономерных молекул под действием высоких давлений в интервале температур от критической до 700° С.

В более глубоких зонах Земли при температурах свыше 700° С независимо от величины существующего там давления происходит исчезновение димерных ассоциатов. Поэтому температуру 700° С можно считать третьей граничной точкой, выше которой вода будет находиться исключительно в газообразном состоянии, и лишь при температурах свыше 1000° С мономерные молекулы начнут исчезать и будет преобладать процесс диссоциации воды, а при температурах выше 1500—2000° С можно полагать реальным и процесс диссоциации гидроксила.

ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Гидрофизическая зональность

Учитывая возможное фазовое состояние и структуру подземных растворов в зависимости от термодинамических условий в пределах земных недр можно выделить пять гидрофизических зон:

- I — зону твердых вод со строго упорядоченной структурой льда;
- II — зону жидких структурированных вод;

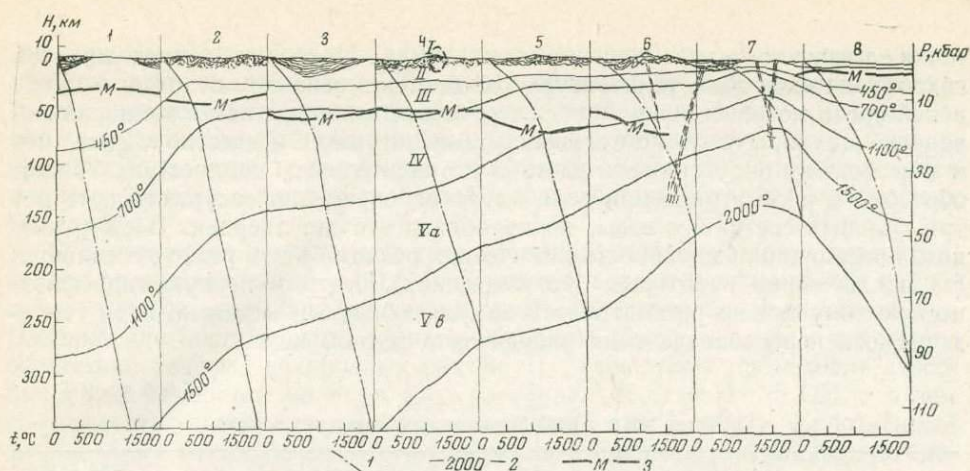


Рис. 3. Схема гидрофизической зональности

1 — докембрийские щиты и платформы; 2 — палеозойские складчатые зоны; 3 — мезозойские краевые прогибы; 4 — мезозойские складчатые зоны; 5 — кайнозойские миогеосинклинали; 6 — кайнозойские эвгеосинклинали; 7 — островные дуги; 8 — океанические плиты; 1 — геотермобары по Я. Б. Смирнову (1968); 2 — изотермы; 3 — поверхность Мохоровичича; I—V — гидрофизические зоны

III — зону уплотненного флюида с сиботаксической структурой;

IV — зону мономерных молекул воды;

V — зону диссоциированных молекул воды.

Положение выделенных нами термодинамических границ существенно изменяется в различных геотектонических областях (рис. 3). Это обусловлено большими температурными различиями глубоких зон земной коры и верхней мантии. Так, на разделе Мохоровичича, в зависимости от строения и мощности коры, а также возраста тектогенеза, температура колеблется от 250 в докембрийских структурах до 1100° С и выше в областях кайнозойского вулканизма (Макаренко, Поляк, Смирнов, 1968).

Изменение второго интенсивного параметра — давления в тех же тектонических областях также довольно существенно и составляет на границе Мохо 1,5—15 кбар. Наконец, на положение граничных рубежей заметное влияние оказывают минерализация и состав природных растворов. Так, экспериментально установлено, что раствор NaCl с концентрацией 301 г/кг воды при давлении 1 атм имеет точку замерзания — 21,2° С, а раствор CaCl₂ (при тех же условиях) замерзает при —25,7° С (Гороновский и др., 1962). Критическая же температура раствора с 10 %-ной концентрацией NaCl поднимается до 440° С (Мори, 1960). Учитывая вышесказанное, рассмотрим распределение гидрофизических зон по глубине.

Первая гидрофизическая зона — зона твердой воды — ограничивается геозотермой, соответствующей температуре фазового перехода вода — лед при существующих в земной коре давлении и минерализации природных растворов. Она обусловлена главным образом величиной инсоляции и геологической историей района; в зависимости от этого ее мощность меняется от 0 и примерно до 1 км. На севере, в области глубокого многолетнего промерзания пород и вод, зона твердой воды постоянна и мощна, а к южным широтам она выклинивается и переходит в зону неглубокого сезонного промерзания почв и грунтов.

Граница распространения криолитозоны перемещалась соответственно изменению климатических условий. В настоящее время широкая полоса многолетней мерзлоты охватывает северные районы Евразии и Америки (южная ее граница достигает параллели 45°), а также Антарктиду.

Температура замерзания воды является функцией давления и концентрации растворенных в ней веществ. При высокой минерализации растворов,

точка замерзания может понизиться до -36°C . Поскольку в пределах этой гидрофизической зоны температура колеблется в основном от 0 до -15°C , в ней среди мерзлых толщ могут встречаться и жидкие высокоминерализованные растворы с отрицательными температурами. Известно также, что и пар может присутствовать здесь в незначительных количествах. Таким образом, в рассматриваемой зоне могут одновременно сосуществовать все три фазовых состояния воды, но преобладать будет твердая. В силу низкого потенциала льда скорость химических реакций в нем резко замедляется (за исключением некоторых биохимических). Поэтому первую гидрофизическую зону можно рассматривать как своеобразный экран на пути геохимического перераспределения элементов в земной коре.

Таблица 1

Свойства воды в различных гидрофизических зонах*

Показатель	Зона твердых вод со структурой льда	Зона жидких структурированных вод	Зона уплотненного флюида с субтактической структурой	Зона мономерных молекул воды	Зона диссоциированных вод
					H ₂ O
Диэлектрическая проницаемость	88,2	81—20	20—12,5	12,5—5	5—1,25
Энтропия, кал/г·град	10—9	28—23,2	23,2—22,8	22,8—21,0	—
Плотность, г/см ³	1—09	1,5—1,0	1,0—0,3	1,72	—
Вязкость, спз	3,0	1,79—0,076	0,076—0,057	0,057—0,055	—
Диссоциация	$3,8 \cdot 10^{-22}$	10^{-9} — 10^{-13}	10^{-7} — 10^{-9}	10^{-4} — 10^{-7}	10^{-2}
Водородные связи, %	99	99—25	25—0	0	0

* Составлено по данным Франка (Frank, 1961), Барнса, Куллеруда (1966), Дэвида и Хамонна (David, Hamann, 1959), Райса (Rice, Walsh, 1957), Кеннеди (Kennedy, 1950), с дополнением и экстраполяцией авторов.

Вторая гидрофизическая зона — зона жидких структурированных вод — ограничена геоизотермами, отвечающими условиям фазовых переходов вода — лед и вода — пар для природных растворов. Температура в ней колеблется от точки замерзания до критической, а давление от 1 до 25 тыс. атм. Эта зона охватывает 80% литосферы. В областях докембрийской складчатости ее мощность достигает 80 км; в областях же палеозойской и мезозойской складчатости, под океаническими впадинами (плитами), а также в кайнозойских краевых прогибах и внутренних впадинах ее мощность составляет около 25 км. В эвгеосинклинальных и миогеосинклинальных зонах кайнозойской тектонической активности мощность второй гидрофизической зоны снижается соответственно до 10 и 15 км, а в районах островных дуг до 3 км. В районах активного вулканизма иногда реализуются условия перехода жидких вод в газообразное состояние при температурах ниже критической (кипящие источники, гейзеры, паровые струи).

О свойствах воды во второй гидрофизической зоне можно судить по изменению ее параметров (табл. 1). Диэлектрическая проницаемость (81—20) характеризует воду как хороший полярный растворитель, это положение подтверждается и высокой ее плотностью. Степень диссоциации (10^{-13} — 10^{-9}) вполне может обеспечить гидролиз. В то же время пониженная вязкость свидетельствует о высокой подвижности и миграционной способности воды.

Третья гидрофизическая зона — зона уплотненного флюида с субтактической структурой — ограничена геоизотермами 450 и 700° С и характеризуется давлениями 3—50 тыс. атм. Ее мощность колеблется от 3 до 80 км, а конфигурация меняется в различных геотектонических структурах

(см. рис. 3). Максимальная глубина, на которую опускается зона уплотненного флюида, достигает 160 км — в областях докембрийской складчатости, а минимальная, согласно расчетам, составляет 11 км — под островными дугами. Основываясь на данных А. А. Штернберга (1962), можно предположить, что в интервале температур 450—700°С заканчивается процесс разрыва водородных связей и вода состоит лишь из мономерных молекул.

Существующая в условиях третьей гидрофизической зоны диэлектрическая проницаемость (20—12,5) позволяет говорить о возможности гидролиза, так как вода обладает еще достаточной растворяющей способностью. Падение плотности можно, видимо, объяснить разуплотнением структуры вследствие разрыва водородных связей. В то же время происходит диссоциация мономерных молекул по уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, о чем свидетельствует высокая степень диссоциации (10^{-7} — 10^{-9}). Уплотненный флюид имеет также более низкую вязкость и большую миграционную способность, чем жидкая структурированная вода (см. табл. 1).

Четвертая гидрофизическая зона — мономерных молекул воды — существует при температурах 700—1100°С и давлениях 50—100 тыс. атм. Ее нижняя граница приподнята под островными дугами до глубины 30 км и опущена под областями докембрийской складчатости до 270 км. В пределах этой зоны вода не имеет водородных связей, о чем говорит величина энтропии (22,8—21,0), которая показывает значительную разупорядоченность структуры воды, свидетельствующую о близгазообразном состоянии. Мономерные молекулы группируются вокруг отдельных ионов, придавая им значительную летучесть. Высокую летучесть воды в интервале температур 600—1200°С подтверждают экспериментальные исследования Глемзера (Glemser, 1961) и С. А. Щукарева (1965). Вода при этих температурах выступает не как растворитель, а как участник реакций, в результате которых элементы приобретают летучесть, не входя в химическое соединение с водой. При этом неполярные молекулы могут растворяться в неограниченном количестве. Франк (Frank, 1961) говорит о значительной подвижности ионов в таком растворе с малой вязкостью. Вместе с тем, по мнению Франка, существующие величины диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 5 - 1,25$) способны обеспечить гидролиз.

Анализируя состояние воды в силикатных расплавах, А. А. Кадик (1965) приходит к выводу о высокой степени ее диссоциации при температурах выше 800°С. Экстраполяция данных Барнса и Куллеруда (1966), Дэвида и Хамонна (David, Hamann, 1959) подтверждает этот вывод и дает возможность определить степень диссоциации молекул воды 10^{-7} — 10^{-4} . Диссоциированные молекулы воды входят в состав гидридов.

Рассмотренные свойства воды, состоящей из мономерных молекул, в данной термодинамической обстановке характеризуют ее как фактор перераспределения элементов при переносе их в форме гидридов, двойных хлоридов, комплексных соединений и полимеров. При наличии путей миграции (глубинных разломов) этот процесс, видимо, мог бы иметь значительное развитие. Так, А. П. Виноградов (1959) при подсчете содержания калия склоняется в пользу выноса его из глубин мантии водными растворами (иной механизм не дал бы такой высокой концентрации калия в земной коре). Видно, и другие щелочные металлы (Li, Rb, Cs) в значительной мере обязаны своей концентрацией тому же механизму, тем более, что летучесть их при высоких температурах значительно возрастает.

Вода в четвертой зоне выступает как фактор перераспределения элементов, особенно щелочных, щелочноземельных и радиоактивных металлов. Здесь в областях с высоким тепловым потоком (под многоэпиклинальными и эвгеосинклиналиными структурами) метаморфизм может достигать высоких ступеней — гранулитовой и эклогитовой фаций.

Пятая гидрофизическая зона — диссоциированных вод — как было показано выше, ограничивается изотермами 1100—3700°С (см. рис. 3). Давления,

существующие на этих глубинах, колеблются от 100 до 1200 тыс. *атм.* Рассматриваемую зону можно разделить на две подзоны, граница между которыми весьма условна и проводится по изотерме 1500° С, соответствующей максимальной температуре базальтовой магмы. В верхней подзоне, где компоненты растворяются в магме преимущественно в ионном виде, процесс диссоциации воды будет идти по уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. При температурах выше 1500° С можно, по-видимому, говорить о процессе диссоциации гидроксила: $2 \cdot \text{OH}^- = \text{O}^{2-} + 2 \cdot \text{H}^+$.

Оценка предела существования воды делается по следующей эмпирической формуле, выведенной по экспериментальным данным К. П. Мищенко (1965)

$$\alpha = \alpha_{P_{10}} \cdot 2^{\frac{1}{\lg P}}, \quad (1)$$

где α — степень диссоциации; $\alpha_{P_{10}}$ — степень диссоциации при давлении 10 *атм* ($\alpha_{P_{10}} + 9,4 \cdot 10^{-7}$) = 8,7994 + $2,81 \cdot 10^{-3} t^\circ \text{C}$, здесь t — температура на данной глубине, °С; P — давление на данной глубине, *атм.*

Расчеты показывают, что примерно на границе ядра, при температуре 3700° С и давлении 1200 тыс. *атм.*, вода будет полностью диссоциирована. Трудно представить себе свойства диссоциированной воды. Экспериментальные исследования (David, Hamann, 1959) для верхней подзоны дают степень диссоциации 10^{-2} . Экстраполяция данных по диэлектрической проницаемости дает величину 5—1,25, которая свидетельствует о слабой поляризующей способности диссоциированной чистой воды.

Количественная оценка объемов подземных вод по гидрофизическим зонам

Общая масса вод Земли, если ее вещество первоначально было тождественно метеоритному, должна была составлять около $3 \cdot 10^{25}$ г. Почти ту же величину — $2,3 \cdot 10^{25}$ г — дают расчеты, основанные на содержании водорода в теле нашей планеты. В период аккреции и позже из-за диссипации водорода в околоземное пространство некоторая часть начальной массы воды могла быть утрачена, но в то же время количество земных вод могло возрасти в результате поступления ледяных метеоритов и деления гелия в ионосфере под воздействием космических лучей.

Масса поверхностных вод составляет $1,4 \cdot 10^{24}$ г. В земной коре, образовавшейся путем выплавления из мантии, общее количество воды в разных формах составляет около $0,86 \cdot 10^{24}$ г. Следовательно, в подкоровых пространствах Земли содержится примерно $2,76 \cdot 10^{25}$ г воды и продуктов ее диссоциации. Близкие оценки содержания воды в мантии предполагают и другие исследователи: $2,5 \cdot 10^{25}$ (Kulr, 1951), $2,5 \cdot 10^{25}$ (Виноградов, 1959).

В ходе эволюции планеты, при ее уплотнении и разогреве, происходило перераспределение воды внутри земного шара. Этот процесс в той или иной степени должен был затронуть весь объем и наряду с выплавлением коры и выделением наземных вод дополнительно обводнялись внешние оболочки мантии. Такое представление согласуется как с экспериментальными данными о высокой растворимости воды в магматических расплавах, так и с особенностями аномально интенсивных проявлений геотермальной активности (вулканизма и гидротермальной деятельности), вызываемых восходящим движением перегретых и переуплотненных водяных паров и газоводных флюидов. Возможно, с этим процессом в какой-то мере связана неоднородность верхней мантии Земли, выражающаяся, в частности, в наличии астеносферного слоя и возникновении глубокофокусных (600—700 км) землетрясений.

Масса вод, находящихся сейчас на поверхности и содержащихся в земной коре, составляет 7,6% от общего количества вод Земли. Если бы они выделялись только из внешних слоев, мантия была бы полностью дегази-

рована до глубины 400 км. Это маловероятно; скорее всего обеднение водой захватывало и захватывает и более глубокие слои Земли, но пока, как видно из расчетов, оно еще не привело к потере и 10% первоначального содержания воды.

Если земная кора сформировалась, как часто указывается, за $3,5 \cdot 10^9$ лет, то средняя интенсивность поступления воды из глубин Земли к ее поверхности оказывается близкой к $0,7 \text{ км}^3/\text{год}$. Сходные оценки — $0,7-1,0^3 \text{ км}^3/\text{год}$ приводились и ранее (Макаренко, 1948, 1958). При ежегодном увеличении объема коры на $2,9 \text{ км}^3$ вода, таким образом, должна была составлять около 9% по весу в выплавке вещества из мантии.

Т а б л и ц а 2

Количество воды в земной коре (10^{23} г)

Оболочка	Тип земной коры					
	океанический	субконтинентальный	геосинклинальный	плита	щит	всего
Осадочная	1,420	0,570	0,400	0,268	—	2,658
	0,310	0,135	0,256	0,126	—	0,887
Гранитная	—	0,180	0,286	0,410	0,183	1,059
	—	0,250	0,410	0,586	0,254	1,500
Базальтовая	0,420	0,150	0,085	0,300	0,122	1,077
	0,340	0,220	0,282	0,410	0,178	1,430
Всего для земной коры	1,840	0,900	0,771	0,978	0,305	4,794
	0,65	0,605	0,948	1,122	0,432	3,817

П р и м е ч а н и е. В числителе—свободные и физически связанные, высвобождающиеся с повышением температур воды; в знаменателе—химически связанные и дисперсные воды.

Вопрос о динамике поступления воды из глубин Земли к ее поверхности пока следует считать открытым. Есть мнение, что на начальных этапах геологической истории — в архее и раньше — дегазация глубинного вещества шла интенсивнее, чем впоследствии (Страхов, 1962; Кропоткин, 1964). В то же время сейчас широко обсуждается вопрос о возрасте океанов, формирование геологического ложа которых оказывается более молодым, чем считалось прежде. Последнее обстоятельство само по себе не исключает постоянства объема Мирового океана с глубокой геологической древности, но заставляет вновь пересматривать эту проблему.

Подземные воды, как известно, находятся не только в свободном, но и связанном состоянии. Формы существования связанных вод также определяются реальными термодинамическими условиями недр. С глубиной, т. е. с возрастанием температуры, их ассортимент беднеет. При температурах выше 450°C (нижняя граница второй гидрофизической зоны) связанные воды почти полностью переходят в подвижное состояние, за исключением некоторой части кристаллизационных вод и вод конституционных.

Соотношения между разными формами вод и их общее количество в осадочном, «гранитном» и «базальтовом» слоях различных типов земной коры показаны в табл. 2. Мощность слоев и их средний состав приняты по А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому (1967). Масса химически связанных вод подсчитана без учета перехода их в нижних горизонтах коры наиболее прогретых областей в подвижное состояние. Но такие участки составляют весьма малую долю от общего объема коры, и этот возможный переход практически не отразится на указанных соотношениях. Из табл. 2 видно, что отношение масс свободных и физически связанных вод к массе вод химически связанных закономерно убывает от океанической коры к коре континентальных щитов. Это свидетельствует о преимущественном связыва-

нии продуктов дегазации глубинного вещества в пределах континентов и заставляет по-новому взглянуть на проблему формирования наземной гидросферы в земной коре.

В заключение подчеркнем, что проблема формирования подземной гидросферы имеет, помимо прочих, важный геоэнергетический аспект. Поступление воды в верхние слои Земли из более глубоких геосфер — фактор конвективного выноса внутривоздушного тепла. Благодаря этому процессу за геологическое время из недр удалялось в среднем около 10^{18} кал/год, причем эффект этот локализовался преимущественно в зонах повышенной проницаемости — тектонически активных поясах. В настоящее время воды земной коры содержат более $1,8 \cdot 10^{26}$ кал — резерв энергетики будущего, а воды всей подземной гидросферы гораздо больше. Наряду с тепловой энергией, аккумулированной в подземной гидросфере, важную роль в энергетике Земли играют процессы синтеза и распада воды, фазовых превращений, движения, участия в метаморфизме горных пород и гидротермальном процессе и постоянном перераспределении вещества Земли. Геоэнергетический эффект этих водных процессов требует специального обсуждения.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ КРУГОВОРОТ

Круговорот природных зон

Происхождение гидросферы Земли, как было показано выше, теснейшим образом связано с возникновением самой планеты и особенностями ее внутреннего строения. В результате плавления и дегазации мантии к настоящему времени сформировалась гидросфера с объемом свободных вод $1,85 \cdot 10^{24}$ см³. Основные ее составляющие приведены в табл. 3.

Природные воды, несмотря на их многообразие, взаимосвязаны и представляют собой единое целое. Это единство осуществляется в процессе постоянно протекающего круговорота воды, возникающего в результате внешнего теплового воздействия Солнца. Самым активным звеном круговорота являются атмосферные воды, которые в среднем обновляются в течение 10 дней. Общее количество воды, по М. И. Львовичу (1966), оборачивающейся в атмосфере за год, составляет около $5 \cdot 10^{20}$ г. Наименьшим объемом 1,2 тыс. км³ обладают поверхностные воды, находящиеся одновременно в руслах рек. Их динамичность очень велика и приближается к динамичности атмосферной влаги. Основная масса воды сосредоточена в Мировом океане, который аккумулирует около 75 % вод гидросферы. Полное возобновление (конечно условное) запасов воды в Мировом океане в геологическом масштабе времени происходит очень быстро — примерно в 2600 лет. Значительно меньшую динамичность имеет твердая фаза гидросферы —

Таблица 3

Объем отдельных звеньев гидросферы и время их возобновления

Отдельные водные оболочки или звенья гидросферы	Объем воды, см ³	Полное возобновление, лет	Автор
Атмосферная вода	$1,4 \cdot 10^{19}$	0,028	М. И. Львович
Вода рек	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,033	То же
Вода озер	$7,5 \cdot 10^{20}$	0,1—10	» »
Ледники	$2,4 \cdot 10^{22}$	10^4 — 10^5	По данным МГГ
Почвенная влага	$7,5 \cdot 10^{19}$	0,9	М. И. Львович
Свободные и связанные подземные воды	$4,8 \cdot 10^{23}$	10—107	Ф. А. Макаренко
Мировой океан	$1,37 \cdot 10^{24}$	2600	А. П. Виноградов
Вся гидросфера	$1,85 \cdot 10^{24}$		

ледники, в которых содержится 24 млн. км³ воды, причем подавляющая масса приходится на полярные области (Антарктида и Гренландия). Их возобновление затягивается на 10⁴—10⁵ лет.

Совершенно особое место в этой системе занимают подземные воды, которые, в отличие от других звеньев гидросферы, находятся в порах и пустотах ниже поверхности Земли. Общее количество воды, содержащееся в земной коре, очень велико (см. табл. 2) и превышает количество воды, накопившейся к настоящему времени в собственно «гидросфере». Однако в данном разделе мы будем рассматривать лишь воды земной коры, в результате перемещения которых в пространстве осуществляется перераспределение содержащихся в них химических элементов.

Всего, по данным В. А. Ильина, В. И. Кононова и Б. Г. Поляка, объем свободных и связанных вод в земной коре составляет 0,48·10²⁴ г. Примерно такое же количество воды (0,38·10²⁴ г) находится в химически связанном состоянии, входя в кристаллическую решетку минералов или образуя цеолитную оболочку.

Границы выделения связанных вод в подвижное состояние

Рассматривая связанные воды, следует особо обратить внимание на их энергетическую неоднородность. Следствием этой неоднородности должен быть различный уровень их перехода в подвижное состояние. Известно, что с глубиной увеличиваются температура и давление, следовательно, должно меняться и энергетическое состояние вод. Имеющиеся экспериментальные данные по дегидратации дисперсных сред не дают прямого указания на уровень перехода связанных вод в подвижное состояние, так как дегидратация осуществляется либо отжатием под действием давления, либо высушиванием породы (минерала). В природных же условиях температура и давление воздействуют на породу совместно, поэтому экспериментальные данные должны использоваться комплексно с определенной увязкой воздействия температуры и давления на связанные воды.

Эксперименты П. А. Крюкова (1947), проведенные при давлениях до 10 000 атм, показали, что даже в этом случае вся влага не удаляется, между тем такое давление характеризует глубины около 35 км. Температура же, при которой выделяется связанная вода, достигает 400° С. Из этого видно, что использование отдельных параметров вряд ли будет характеризовать истинную глубину перехода вод в подвижное состояние.

Для оценки их суммарного влияния мы применили расчетный метод, причем взяты следующие четыре типа связанных вод.

1. Воды ближней гидратации координационно-насыщенных ионов кристаллической решетки, а иногда и обменных катионов. В пределе образуют монослой и достигают содержания 0,1 максимальной гигроскопичности ($W_{Мг}$). Могут быть выделены при температурах +140° С — +350° С.

2. Полислойные воды, связанные со структурными гидроксильными группами поверхностей минералов и водами первого типа. Выделяются при температурах 100—140° С. Содержание достигает 0,9 $W_{Мг}$.

Молекулы вод первых двух типов полностью экранируются электростатическими полями поверхности минерала и обменных катионов, поэтому не могут взаимодействовать с другими веществами.

3. Воды капиллярной конденсации: а) концентрирующиеся в микрокапиллярах диаметром 100—300 Å, и б) концентрирующиеся в капиллярах диаметром 300—500 Å. Удерживаются в породе капиллярными силами, содержание их достигает максимальной молекулярной влагоемкости ($W_{МВ}$) за вычетом максимальной гигроскопичности $W_{МВ} - W_{Мг}$.

4. Осмотические воды, удерживаемые в породе и минерале силами осмоса, примерно равными по энергии капиллярным. Максимальное содержание равно влажности набухания. Третий и четвертый типы вод могут

быть удалены нагреванием в интервале 30—100° С. Максимальное содержание связанных вод в 1 см³ породы составляет 0,36776 г.

Плотности указанных типов вод приняты соответственно следующие: 1,4; 1,3; 1,0; 1,0 г/см³. Количество связанных вод в 1 см³ породы (в г) составляет для:

монослойных	1,26 · 10 ⁻³ — 0,34 · 10 ⁻³ ;
полислойных	10,5 · 10 ⁻³ — 6,9 · 10 ⁻³ ;
капиллярной конденсации	147 · 10 ⁻³ — 60 · 10 ⁻³ ;
осмотических	213 · 10 ⁻³ — 150 · 10 ⁻³ .

Выделенные типы вод энергетически неравноценны и удаляются при различных температурах. Естественно ожидать, что в условиях земной коры каждому типу вод будет соответствовать свой, хотя и не резко выраженный уровень выделения в результате воздействия повышенных температур и давлений. Рассматривая породу, содержащую воду как двухкомпонентную систему или минерал с переменным количеством воды, получаем возможность применения термодинамического анализа. Согласно приведенным выше данным, формулу породы можно записать следующим образом:

$$\Pi_{\kappa} (\text{H}_2\text{O})_m,$$

где $\kappa = 1$, $m = 2,03$.

Стехиометрический коэффициент m состоит из: 0,007 монослойной воды; 0,0585 полислойной; 0,82 капиллярной и 1,15 осмотической. Мольные доли воды в породе определяются из следующего соотношения:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{\kappa + m}. \quad (1a)$$

Условием равновесия будет равенство химического потенциала воды в породе и во флюиде ($\mu^{\text{H}_2\text{O}} = \mu^{\text{H}_2\text{O}\phi}$). Из этого соотношения получаем:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} dP = RT \lg a_{\text{H}_2\text{O}},$$

где активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}$ при $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

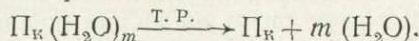
Тогда

$$\int_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^{P_s} V_{\text{H}_2\text{O}} dP = \int_{N_{\text{H}_2\text{O}}}^{N_{\text{H}_2\text{O}}^n} RT d \ln N_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$[V_{\text{H}_2\text{O}}] (P_s - P_{\text{H}_2\text{O}}) = RT \ln \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^n}{N_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $[V_{\text{H}_2\text{O}}]$ — объем воды в породе; P_s и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление на породу и воду соответственно; R и T — газовая постоянная и температура.

На поверхности земли $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$, и порода, при благоприятных условиях, достигает максимального насыщения; тогда мольная доля воды по расчетам равна 0,67. Приняв, что $P_{\text{H}_2\text{O}}$ постоянно, а давление на минералы возрастает с глубиной, рассчитаем изотермы дегидратации породы по реакции смещенного равновесия:



Объемный эффект этой реакции целиком обусловлен уменьшением пористости и удалением воды: $\Delta V_s = -36,6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Из анализа расчетов следует, что давление оказывает преимущественное влияние на физически связанные воды, в то же время влияние температуры на этот тип связанных вод на тех же участках очень незначительно. Это можно объяснить резким сокращением пористости на первых километрах разреза земной коры.

Зная градиенты температур и давлений, в каждом конкретном случае можно рассчитать границы выделения этих типов вод. Приняты следующие

градиенты: а) температуры для геосинклиналей 40 град/км; плит — 30, щитов — 10 град/км; б) давления — $P = 250$ атм/км и в) давления воды $P_{H_2O} = 100$ атм/км для первых километров разреза.

Тогда глубины границ отделения осмотических вод составят: для геосинклиналей 10 км, плит 0,9 и щитов 0,7 км. Для капиллярных вод соответственно: геосинклиналей 2,2 км, плит 1,3, щитов 1,7 км.

Это основная масса вод, заключенная в порах и капиллярах глинистых, обломочных и трещиноватых пород. Для последних двух типов пород в силу малых значений их удельной поверхности рассчитанные границы, видимо, несколько завышены; кроме того, осмотические и капиллярные воды могут существовать в них лишь с некоторой глубиной.

По данным М. А. Сунцова (1963) можно судить о примерных количествах связанной воды при различном уплотнении и гранулометрическом составе осадка. Нарастание давления с глубиной, очевидно, сильно сказывается на уменьшении диаметра пор, поэтому увеличивается количество связанной воды в породе. Изучение этого явления в экспериментальных условиях показало, что давление не только меняет характер порового пространства, но и способствует появлению дефектов в структуре минералов, а это в свою очередь препятствует выделению воды вследствие возможности дополнительной сорбции. Учесть это явление посредством расчетов невозможно, но, по-видимому, оно не будет сказываться в том интервале глубин, на котором происходит выделение осмотических и капиллярных вод.

Значительно сложнее обстоит дело с адсорбционными и химически связанными водами. Полислойные воды, согласно принятым граничным условиям и произведенным расчетам, будут выделяться в геосинклиналях на глубинах 2,2—6,2 км, плитах — 1,9—7,9 и щитах — 1,7—10,6 км. Этот интервал глубин находится гипсометрически ниже уровня выделения полислойных вод, часть которых, возможно, также вступает в химические реакции с минералами.

Рассчитанные уровни перехода различных типов физически и физико-химически связанных вод в подвижное состояние, конечно, ориентировочные. Более точный расчет может быть произведен при знании первоначального содержания воды в породе, а также законов изменения пористости, гидростатического и литостатического давления, температуры и литологии пород конкретного разреза. Тем не менее эти расчеты коррелируются с экспериментальными данными по дегидратации монтмориллонита (Хитаров, Пугин, 1966). Потери межслоевой воды происходят в зависимости от градиентов температур ($\text{grad } P = 300$ атм/км) до 16 км (10 град/км), после чего монтмориллонит переходит в гидрослюду.

Учитывая экспериментальные данные и производственные расчеты, можно говорить, что переход связанных вод в свободное состояние зависит от геотермических условий и возможен в природных условиях. Физически и физико-химически связанные воды выделяются в интервале глубин 0,75—16 км. Есть основания думать, что монослойные, а возможно, и часть полислойных вод вступают в химические реакции с минералами, входя в их решетки. Иными словами, физико-химически связанные воды имеют тенденцию переходить в химически связанные; такие реакции должны сопровождаться выделением определенного количества энергии, равного разности их потенциальных барьеров. Не производя расчетов границ выделения цеолитных вод и имея в виду приведенные выше сведения об энергии их связи, можно полагать, что эти воды будут выделяться в интервале глубин между полислойными и монослойными. Такое предположение не противоречит и экспериментальным данным по термической обработке цеолитов.

Произведенные расчеты, сопоставленные с данными экспериментов, свидетельствуют о выделении физически связанных вод в среднем в интервале глубин 1—2 км, а физико-химически связанных — гипсометрически ниже, вплоть до 16 км. Ниже этого уровня выделяются химически связан-

ные воды. Этот процесс связан с перекристаллизацией минералов, т. е. мы имеем дело с метаморфизмом. Проведенные ранее расчеты (Кононов, Ильин, 1971) для эвгеосинклинали дают возможность говорить о том, что в данных термодинамических условиях переход химически связанных вод в подвижное состояние ограничен полем гранулита и заканчивается на глубине 25—27 км. Если учесть, что многие структуры земной коры проходили в свое время стадию эвгеосинклинали, то эту глубину в среднем можно считать справедливой и для них.

Анализ закономерности перехода связанных вод в подвижное состояние показывает, что с глубиной их ассортимент беднеет. Резких границ между различными типами вод, по-видимому, не существует, что особенно наглядно показано на примере физико-химически связанных вод.

Необходимо отметить, что физически связанные воды выделяются в пределах глубин, перекрытых бурением, следовательно, есть возможность для конкретных участков произвести точные расчеты и проверить их на фактическом материале.

Расчет показывает, что в двухкилометровой толще осадочных пород в подвижном состоянии находится $(2,5-1,8) \cdot 10^{22}$ г выделившихся осмотических вод и $(1,8-0,7) \cdot 10^{22}$ г капиллярных. В то же время следует иметь в виду, что понятия «свободные» и «физически связанные» воды в какой-то мере являются условными. Вычисление времени нахождения молекул воды в стабильном состоянии в пределах соответствующих оболочек связанной воды показывает, что этот период очень мал ($\sim 10^{-11}$ сек для рыхлосвязанных осмотических вод, $\sim 10^{-10}$ — для капиллярных вод, $\sim 10^{-7}$ — для полислоенных вод). Следовательно, в пределах подземной гидросферы происходит постоянный взаимообмен между свободными и связанными водами, т. е. при миграции гравитационных подземных вод косвенным образом происходит круговорот большей части связанных вод. Приведенные данные о количествах связанных вод и времени их аккумуляции в толще горных пород, таким образом, имеют среднестатистическое значение, относящееся к массе вод, одновременно связанных поверхностными электростатическими силами.

Происхождение подземных вод верхних частей земной коры

Эволюция Земли, ее геологическая история и особенности развития гидросферы дают основание выделить три основных типа подземных вод земной коры: воды глубинно-мантийного происхождения, метаморфического и поверхностного. Эти три основных источника подземных вод, конечно, хорошо известны, но необходимо еще раз подчеркнуть не только генетическую, но и количественную сторону данной проблемы и дать приблизительную оценку доли каждого из них в общем круговороте подземных вод.

Глубинные, так называемые ювенильные воды, образуются в результате дегазации мантийного вещества; обычно эти воды рассматриваются как образовавшиеся впервые в результате синтеза кислорода и водорода или ионов гидроксила, а также различных физико-химических реакций. В настоящее время их формирование ограничено районами активного вулканизма, где определенная часть вод, выделяющихся при извержениях и в поствулканические стадии, несомненно имеет мантийное происхождение, поскольку само развитие вулканизма, как показал В. В. Аверьев (1966), теснейшим образом связано с процессами, происходящими в верхней мантии, и с поступлением из нее эндогенного флюида.

Вряд ли можно считать, что образующиеся в результате дегазации мантии воды поступают в толщу земной коры на настоящем этапе ее развития повсеместно, как считает В. Ф. Дерпгольц (1971). На больших глубинах в зонах распространения пород высоких степеней метаморфизма резко

уменьшается пористость горных пород и движение молекул воды становится возможным лишь в межкристаллических пустотах. Кроме того, градиенты температуры и давления, обуславливающие диффузионное движение вод в глубоких горизонтах земной коры, действуют в противоположных направлениях, в какой-то степени нивелируя влияние друг друга.

По данным Е. К. Мархинина (1967), на современном этапе развития Земли количество глубинных вод, поступающих на поверхность в районах современного вулканизма, имеет порядок 10^4 г/год. По-видимому, количество вод глубинного происхождения, поступающих непосредственно в подземную гидросферу, имеет тот же порядок.

Воды метаморфического происхождения образуются в результате многочисленных реакций, подавляющее большинство которых и заключается в выделении воды, находящейся в химически связанном состоянии и входящей в кристаллическую решетку многих минералов. Необходимо подчеркнуть, что метаморфические породы образуются как из осадочных, так и вулканогенно-осадочных отложений. Следовательно, какая-то часть вод, содержащихся в них, может иметь глубинное происхождение, будучи вынесенной уже в химически связанном состоянии при вулканических извержениях.

Горные породы, по данным У. С. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (1962), в среднем содержат 2—3 % химически связанной воды. Ее количество в земной коре, как уже сказано выше, оценивается примерно в $0,38 \cdot 10^{24}$ г. Если принять время нахождения горной породы в метаморфическом цикле, начиная от фации зеленых сланцев и кончая гранулитовой, т. е. учитывая все фации, образование которых происходит с выделением воды, в пределах 500—100 млн. лет, то объем выделяющихся подземных вод должен составить примерно 10^{15} г/год.

Подземные воды поверхностного происхождения образуются в результате инфильтрации атмосферных осадков и захвата подземных вод в процессе седиментации. Воды подобного генезиса находятся в толще земной коры, заполняя поры и пустоты в горных породах, а также в связанном состоянии. Объем свободных и связанных вод в земной коре составляет $0,48 \cdot 10^{24}$ г.

Общее количество подземных вод инфильтрационного и седиментационного происхождения, поступающее в толщу земной коры, имеет тот же порядок, что и величина подземного стока, которая для территории континентов составляет $\sim 10^{20}$ г/год. В целом вся масса подземных вод, находящихся в пределах земной коры, составляет $0,86 \cdot 10^{24}$ г. Все они находятся в постоянном круговороте, причем время, необходимое на осуществление полного цикла кругооборота отдельных звеньев гидросферы, далеко не одинаково. Можно выделить два основных процесса миграции подземных вод вместе с содержащими их горными породами: первый — миграция, связанная с процессами эволюции земной коры и верхней мантии, и второй — миграция собственно жидкой фазы, возникающая под влиянием разности механических потенциалов.

Процесс перемещения подземных вод вместе с массой горной породы охватывает всю толщу земной коры и имеет огромное геологическое значение. Имеется несколько самостоятельных ветвей геологического круговорота подземных вод, которые определяются выделением различных типов связанных вод по мере погружения горных пород. К первой ветви относится процесс выделения физически связанной воды. Время осуществления этого процесса от нескольких до 20—30 млн. лет. Вторая ветвь — выделение связанных вод в ходе метаморфических реакций — осуществляется за время от нескольких десятков до сотен миллионов лет.

К третьей ветви геологического круговорота подземных вод следует отнести перемещение воды вместе с горными породами в течение всего времени нахождения последних ниже зоны коры выветривания вплоть до нового появления ее в этой же зоне в ходе геологической истории.

И, наконец, нельзя не остановиться на круговороте вещества земной коры, происходящего в результате опускания блоков земной коры в вещество верхней мантии, которое, по современным представлениям, осуществляется в зоне сочленения земной коры океанического и континентального типов, и поступления на поверхность вещества мантийного происхождения (в пределах срединных хребтов рифтовых зон). Несомненно, что в ходе этого глобального процесса происходит и поступление в верхнюю мантию подземных вод, находящихся в химически связанном состоянии в составе минерального вещества земной коры. Поэтому, возможно, что часть так называемых ювенильных вод ранее уже принимала участие в круговороте природных вод земной коры. Наиболее доступна исследованиям миграция жидкой фазы земной коры — свободных подземных вод.

Гидродинамическая зональность

Гидродинамическая зональность подземных вод зависит от целого ряда факторов: литологического состава и общей водопроницаемости горных пород, геолого-структурных и тектонических условий, климатических и ландшафтных особенностей местности (положение областей дренирования и питания).

Впервые роль базисов дренирования в формировании подземных вод, хотя и не в разрезе анализа этого процесса, была рассмотрена Б. Л. Личковым (1931). Он выделил всего две различные по динамичности зоны: верхнюю, расположенную выше местного эрозионного вреза, отражающую зональные влияния поверхностных факторов, в связи с чем она названа им зональной, и нижнюю, лежащую глубже, а зональную по отношению к ландшафту и климату. Б. Л. Личков впервые проанализировал влияние вертикальной динамической зональности подземных вод на формирование их химического состава и пришел к выводу о необходимости только на этой основе строить генетическую классификацию подземных вод.

В дальнейшем Ф. А. Макаренко (1948, 1966) предложил более сложную схему зональности. Он отметил, что следует говорить минимум о трех зонах подземного стока и о пространственной дифференциации подземного стока, обуславливающей развитие целого ряда геолого-геохимических процессов.

Наиболее глубоким базисом дренирования земной коры должны являться океанические впадины. Но вследствие резкого различия в строении континентального и океанического блоков и существования между ними резкой границы, имеющей характер тектонических разломов, вряд ли можно говорить о подземном стоке в эти дрены. Для основного количества подземных вод сравнительно глубоких частей земной коры и в первую очередь лежащих выше — 2000 м (абсолютная отметка изобаты, по которой выделяется площадь распространения континентальной коры) базисом дренирования служит ложе океана на этой отметке. Поскольку земная кора системой крупных тектонических нарушений разделена на отдельные глыбы или блоки, подземный сток внутри этих блоков имеет определенные закономерности, обусловленные положением глубоких тектонических разломов, геолого-тектонических структур, наличием хорошо проницаемых пород и трещиноватых тектонических зон и т. д. Базисом дренирования глубинных вод, характеризующихся длительной циркуляцией, являются впадины в рельефе континентов, к которым относятся и эпиконтинентальные моря. Эти впадины могут быть заполнены водой и образовывать средиземные моря и озера. Следует отметить также переуглубленные долины рек, где в хорошо проницаемом аллювии сосредоточены мощные потоки подземных вод. Все эрозионные и тектонические впадины дренируют также подземные воды и более высоко расположенных горизонтов. По общепринятой терминологии, воды рассматриваемого типа

дренирования — это воды зоны замедленного водообмена, приуроченные к глубоким горизонтам большинства артезианских бассейнов и обладающие напорным режимом. Водоразделы вод этой зоны определяются только геолого-структурными условиями и местоположением областей разгрузки. В этой зоне выделяются также отдельные участки и структуры, характеризующиеся весьма неблагоприятными условиями водообмена. В таких структурах подземные воды консервируются на то или иное время, в зависимости от направления геолого-тектонических процессов. Но рано или поздно они также вовлекаются в общую систему круговорота подземных вод. Общее количество вод, поступающих путем глубинного стока, невелико и составляет ничтожную долю от речного стока (не более 1—2 %).

Наблюдается определенное различие между интенсивностью циркуляции глубоких вод в равнинных и горных областях. Гипсометрически относительно высокое положение глубоких вод в областях питания обуславливает более высокие градиенты давления, чем на равнинных пространствах, наряду со значительной раздробленностью пород в горных районах способствует большим скоростям водообмена и более глубокому проникновению атмосферных вод. Отсюда, как правило, в пределах горных сооружений минерализация подземных вод значительно меньше, чем на таких же глубинах в равнинных областях.

Значительно активнее подземный сток в толще пород, расположенных выше абсолютных отметок поверхности океана. В приморских районах областью дренирования вод являются прибрежные зоны моря, а далее, внутрь континентов, — долины крупных рек, а также уже отмеченные выше различные понижения в рельефе.

В крупных речных системах дополнительную этажность интенсивности и направленности подземного стока обуславливают врезы речной сети второго и третьего порядка. Связанные с ними площади дренирования постепенно дробятся и соответственно увеличивается густота расчлененности систем подземного стока различной направленности. Отмеченные выше отличия динамики подземных вод глубоких зон для равнинных и горных районов еще более резко проявляются для зоны замедленного обмена, так как в последнем случае роль регионального базиса дренирования выполняют поверхности равнин.

Исключительно большое значение для дренирования подземных вод глубоких гидродинамических зон имеют тектонические разрывы и тектоническая трещиноватость земной коры, служащие путями разгрузки для целого ряда артезианских бассейнов.

И, наконец, наибольшей динамичностью или активностью стока обладают верхние зоны с нисходящими подземными водами, направленными к местным эрозионным врезам рек-притоков высоких порядков. Водоносные горизонты этой зоны полнее, чем все расположенные ниже, отражают широтные и периодические изменения режима атмосферы и ландшафта. Питание подземных вод в этом случае осуществляется исключительно нисходящими водами атмосферы. Расчлененные на малые блоки эрозионной сетью, они в каждом блоке являются самостоятельным объектом со своим водным балансом.

На равнинах глубина местного эрозионного вреза невелика и колеблется в пределах нескольких десятков метров, иногда увеличиваясь до ста метров. В горных же районах она достигает несколько сотен метров и более. Воды, дренируемые местной эрозионной сетью, в значительной мере обеспечивают меженный сток рек, составляя в нем до 90—95 % от всего подземного питания реки. При этом глубокие артезианские воды, за исключением высоконапорных и сильно тектонически раскрытых артезианских систем в предгорных и горных районах, обычно не составляют в речном стоке и 1 %. Только в отдельных местах их участие в питании рек может быть более значительным. Определенная часть подземных вод в верхних гидродинамических зонах расходуется на питание нижних зон.

Пространственные очертания названных зон стока весьма сложны, так как они отражают характер эрозионных врезов. По мере слияния эрозионных врезов с конечными водоемами постепенно выклиниваются и зоны активного водообмена, верхняя из них кроме того выклинивается по направлению к водораздельным границам на поверхности. Естественно, что мощность верхних гидродинамических зон достигает максимальных значений только в высокогорных районах. На равнинах она невелика, причем верхняя зона наиболее активного водообмена здесь относительно маломощна по сравнению с нижней зоной менее подвижных вод.

Различные базисы дренирования подземных вод охватывают, таким образом, большой вертикальный интервал земной коры — от дна океана до высших отметок гор суши; они вызывают в этом интервале многоэтажное расслоение вод на гидродинамические зоны подземного стока (Макаренко, 1948). Влияние каждого базиса естественно убывает в глубь материков. Тем не менее оно существует, в особенности вдоль разломов и других путей, облегчающих сток. Но, как правило, зоны более динамичного стока поднимаются к высоким местам вслед за выклиниванием в эту сторону речных врезов и повышением уровня дренажа.

Ф. А. Макаренко на основании изучения баланса подземного стока Сочи-Магистинского артезианского бассейна (пример горного бассейна) и Русской платформы (пример равнинного бассейна) были определены коэффициенты динамичности подземного стока, которые имеют следующие значения: 1,0 — для зоны активного водообмена, 0,1—0,01 — для средней зоны, находящейся выше уровня водообмена, и 0,001—0,0001 — для нижней зоны; из них значения 0,1 и 0,001 — коэффициенты динамичности подземного стока в горных странах. Используя эти показатели, можно подойти к приближенной оценке запасов естественных ресурсов и времени возобновления подземных вод для гидродинамических зон верхней части земной коры.

Мощность зоны активного водообмена в равнинных районах¹ принята равной в среднем примерно 100 м, а в горных — около 200 м. Пористость горных пород самых верхних частей земной коры в среднем 15%. Зона сравнительно активного водообмена, как уже сказано, выделена выше поверхности геоида. Для равнинных территорий средняя мощность горных пород, находящихся над уровнем океана, составляет около 400 м, а для горных — 2000 м. Пористость горных пород этой зоны в среднем составляет 10%.

Мощность зоны замедленного водообмена принята равной мощности верхней части земной коры, находящейся на 2000 м ниже поверхности океана (изобата — 2000 м охватывает области распространения земной коры континентального типа). Таким образом, разгрузка подземного стока континентов в нашей схеме ограничивается площадью распространения континентальной земной коры. Пористость горных пород в этом горизонтальном блоке в среднем 7,5%.

Изучение гипсометрии земной поверхности показывает, что на долю равнин приходится примерно 100 млн. км², а на долю гор — 35 млн. км². Площадь Антарктиды здесь не учтена, так как развитие там мощной ледяной шапки вряд ли позволяет говорить о наличии подземного стока в рассматриваемом интервале отметок.

Таким образом, имеется возможность примерно оценить объемы вод, находящиеся одновременно в пределах каждой из выделенных трех гидродинамических зон (табл. 4). Всего в зоне интенсивного водообмена находится $\sim 2,55 \cdot 10^{21}$ см³ свободных и связанных вод, в зоне сравнительно активного водообмена — $20,25 \cdot 10^{21}$ см³, а в зоне замедленного водообмена $8,25 \cdot 10^{21}$ см³.

¹ Под равнинными районами подразумеваются участки суши, имеющие абсолютные отметки меньше 800 м (средняя высота континентов).

Большим коллективом авторов под руководством Б. И. Куделина составлена «Карта подземного стока с территории СССР», на основании которой дана количественная оценка подземного стока из верхней гидродинамической зоны. Эти данные, выполненные для $\frac{1}{7}$ площади материков, являются весьма представительными и с известными допущениями их можно распространить на территорию всей суши. Следовательно, подземный сток из зоны активного водообмена всей земной коры составит $\sim 8,7 \cdot 10^{18}$ см³/год. Исходя из соотношения между величинами подземного стока в равнинных и горных районах СССР, можно также получить данные о подземном стоке в соответствующих частях материков. Подземный сток из зоны активного водообмена горных районов составляет $\sim 4,5 \cdot 10^{18}$ см³/год и равнинных $\sim 4,2 \cdot 10^{18}$ см³/год.

Таблица 4

Интенсивность водообмена подземных вод верхних частей земной коры

Зона водообмена	Районы	Сравнительная интенсивность водообмена	Средняя мощность зоны, м	Объем воды в зоне, см ³	Подземный сток из зоны, см ³ /год	Время полного возобновления в зоне, лет
Активного	Горные, площадь 35 млн. км ²	1	200	$1,05 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	230
	Равнинные, площадь 100 млн. км ²	1	100	$1,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{18}$	360
Сравнительно активного (выше современного уровня океана)	Горные, площадь 35 млн. км ²	0,1	2000	$5,75 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	13000
	Равнинные, площадь 100 млн. км ²	0,01	400	$2,5 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{16}$	60000
Замедленного	Горные, площадь 35 млн. км ²	0,001	2000	$5,25 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	1200000
	Равнинные, площадь 100 млн. км ²	0,0001	2000	$15 \cdot 10^{21}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	36000000

Определение величины подземного стока из более глубоких гидродинамических зон выполнено на основании коэффициентов их динамичности для горных и равнинных территорий, полученных Ф. А. Макаренко (1948) и приведенных выше. Результаты количественной оценки подземного стока гравитационных свободных вод для зон активного, сравнительно активного и замедленного водообмена в горных и равнинных районах отражены в табл. 5. Эти данные позволили примерно оценить среднее время полного водообновления запасов подземных вод каждой зоны.

Для зоны активного водообмена время полного возобновления запасов подземных вод исчисляется сотнями лет, для зоны сравнительно активного водообмена — тысячами в горных и десятками тысяч в равнинных районах и, наконец, для зоны замедленного водообмена — миллионами лет. Приведенные цифры отражают, конечно, средний темп возобновления подземных вод. В действительности же мы имеем дело со сложной картиной дифференциации подземного стока, поскольку пористые (пески и песчаники) и трещиноватые (известняки, магматические, метаморфические) горные породы характеризуются значительно более высокой проницаемостью. Так, для сильно закарстованных карбонатных пород горных районов время полного возобновления подземных вод в зоне активного водообмена может составлять всего несколько дней.

По данным А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского, объем глинистых пород в толще земной коры составляет в платформенных областях 49,6%, в горноскладчатых — 39,4% от всей массы горных пород. Можно принять, что глинистые породы будут вмещать в основном связанные воды, а прочие — свободные гравитационные, т. е. полученные выше значения подземного стока следует относить не ко всей массе подземных вод, а только к свобод-

Интенсивность водообмена гравитационных подземных вод в верхних частях земной коры

Зона водообмена	Сравниваемые районы	Объем воды в зоне, см ³	Подземный сток из зоны, см ³ /год	Время полного возобновления воды в зоне, лет
Активного	Горные	0,63 · 10 ²¹	4,5 · 10 ¹⁸	140
	Равнинные	0,76 · 10 ²¹	4,2 · 10 ¹⁸	180
Сравнительно активного	Горные	3,5 · 10 ²¹	4,5 · 10 ¹⁷	7500
	Равнинные	1,25 · 10 ²¹	4,2 · 10 ¹⁶	29500
Замедленного	Горные	3,2 · 10 ²¹	4,5 · 10 ¹⁵	700000
	Равнинные	7,5 · 10 ²¹	4,2 · 10 ¹⁴	18000000

ным водам, сосредоточенным в песчаниках, известняках, метаморфических и магматических горных породах. Водообмен связанных вод, находящихся в глинистых породах, совершается намного медленнее и в основном диффузионным путем.

В табл. 5 приведены результаты расчета интенсивности водообмена подземной гидросферы. При этом предполагается, что основная масса подземного стока сосредоточена не в глинистых породах. В таком случае время полного возобновления свободных гравитационных вод примерно в два раза меньше, чем это следует из табл. 4, т. е. порядок величин остается фактически прежним. Оценка времени полного возобновления подземных вод, аккумулярованных в глинистых породах, намного сложнее и связана с их геологической историей.

В целом же интенсивность водообмена теснейшим образом связана с геолого-тектонической историей развития континентов. В областях с активным тектоническим режимом она всегда высока. Здесь в сферу сравнительно активной циркуляции вовлечены подземные воды, находившиеся длительное время в зонах замедленного водообмена. Этим, в частности, объясняется наличие в районах сопряжения платформенных и горноскладчатых структур весьма мощной разгрузки сравнительно минерализованных подземных вод, например, предгорья Кавказа и т. д. Таким образом, воды земной коры и особенно ее осадочной оболочки содержат значительные количества подземных вод, вовлеченных в систему постоянного, но происходящего с различной интенсивностью круговорота.

Механизм и скорость движения подземных вод

Как известно, основным видом движения подземных вод является фильтрация, которая происходит под действием градиента давления, при условии $dP/dx > 0$, т. е. в направлении фильтрации градиент давления должен быть больше 0. Режим движения вод в горных породах зависит от характера и размеров пор, пустот и трещин, меняющихся в широких пределах в зависимости от состава пород.

В современной гидрогеологии принято, что движение подземных вод в пористых горных породах имеет в основном ламинарный режим и описывается законом Дарси, который связывает расход фильтрационного потока Q с площадью поперечного сечения F и градиентом напора i линейной зависимостью

$$Q = k_{\phi} \cdot F \cdot i, \quad (2)$$

где k_{ϕ} — коэффициент фильтрации.

От этого уравнения можно подойти к определению скорости фильтра-

ции v , равной расходу воды, протекающему через единицу площади поперечного сечения:

$$v = \frac{Q}{F}, \quad (3)$$

а от нее и к действительной скорости фильтрации подземных вод

$$v_0 = \frac{v}{n_0}, \quad (4)$$

где n_0 — активная пористость породы, равная отношению активного в фильтрационном отношении объема пор ко всему объему породы.

Следовательно, действительная скорость фильтрации представляет собой среднестатистическую из действительных скоростей движения воды в порах.

Таким образом, скорость фильтрации и ее направленность определяются величиной, временем действия и направлением изменения градиента давления. Однако поскольку минерализация подземных вод глубоких горизонтов весьма велика и плотность воды больше единицы, то основную роль в перемещении подземных вод играет так называемое приведенное давление, точность оценки которого в связи с сильной изменчивостью плотности воды имеет определенное значение.

Большое внимание этому вопросу уделено А. Е. Гуревичем (1969), который показал, что при региональных гидрогеологических построениях очень часто возникают разнообразные ошибки, связанные с определением направления и скорости фильтрации подземных вод. С. И. Смирнов (1970) отметил, что в бассейнах подземных вод с переменной соленостью наличие гидравлического уклона свободной или пьезометрической поверхности подземных вод является необходимым, но недостаточным условием их пластового залегания. По его мнению, пластовое залегание будет иметь место, если величина гидравлического уклона превышает значения, необходимые для компенсации горизонтального градиента плотности воды.

Как правило, наибольшие значения напоров подземных вод имеют место на участках высокого положения водоносных горизонтов, т. е. в областях питания, приуроченных к возвышенным участкам; наименьшее — в пониженных (центральных части депрессии, долины рек и др.), т. е. на участках, где происходит снижение напоров в результате разгрузки подземных вод в долины, и т. п.

В процессе геологической истории происходит постоянное изменение абсолютных отметок областей питания и разгрузки, вызываемое как тектоническими причинами, так и связанным с ними действием эрозионных процессов. Следовательно, направление и скорость движения подземных вод также постоянно изменяются.

Весьма существенным фактором, вызывающим перераспределение напорных градиентов подземных вод глубоких водоносных горизонтов, является уплотнение глинистых осадочных горных пород, происходящее при их погружении. В этом случае увеличение литостатического горного давления приводит к вытеснению связанных вод и соответствующему возрастанию гидростатического давления, которое может охватывать весьма обширные площади в центральных частях артезианских бассейнов. Подобные явления отмечены в Азово-Кубанском, Терско-Кумском, Туркменском и других артезианских бассейнах, где фиксируется падение напоров от центра бассейнов к их периферии.

Целый ряд исследователей придает этому процессу исключительно важное значение, считая отжим воды из глинистых отложений главным источником свободных подземных вод в глубоких частях артезианских бассейнов. Так, А. А. Карцев, С. Б. Вагин и Е. А. Басков (1969) отмечают, что в свежеотложившихся илах содержание воды достигает 90 %, а в метаморфических сланцах составляет всего 1 %. Следовательно, по мере перехода от илов к сланцам глинистые породы теряют почти 90 % заключенных в них вод,

которые, по мнению авторов, удаляются сначала в бассейн осадконакопления, а затем в коллекторские породы. Подобного же мнения придерживаются А. Е. Ходьков, Г. Ю. Валуконис (1968), считающие, что в результате сжатия глин из них удаляются огромные количества воды, которые составляют определяющую долю в разгружающихся на поверхности подземных водах глубоких водоносных горизонтов. А. А. Карцевым этот процесс выделяется как важнейший самостоятельный этап «гидрогеологического цикла», или круговорота воды, названный им «элизионным» гидрогеологическим этапом водообмена, в течение которого формируются седиментационные воды и идет процесс отжима вод, связанных в глинистых породах при погружении последних (Мухин, 1965). В свою очередь А. Е. Гуревич (1969) отмечает, что этот процесс может вызвать лишь небольшой прирост давлений и соответственно небольшие градиенты напора в породах — коллекторах. В данном случае возможно существование восходящих по пласту потоков, однако для этого необходимо, чтобы вода, выжимаемая из глин, оттеснялась по смежному коллектору, а он выклинивался бы в наиболее глубокой части бассейна, т. е. чтобы не было сквозного потока через весь бассейн.

А. Е. Гуревич считает основной причиной высоких аномальных пластовых давлений наличие современных тектонических подвижек. Но, поскольку время их действия невелико, эти подвижки не могут быть причиной перемещения существенных масс подземных вод. Так, например, А. Е. Гуревич приводит расчет, показывающий, что избыточное давление в 100 атм в структуре радиусом 20 км будет полностью снято продвижением фронта воды всего лишь на 40 м. Конечно, вряд ли следует ожидать, что в результате изменения напоров подземных вод могут возникать значительные нарушения горных пород, как это считают А. Е. Ходьков и Г. Ю. Валуконис (1968). Вопрос о роли открыта связанных вод в общем круговороте подземных вод пока остается открытым и требует прежде всего количественного изучения на примере отдельных гидрогеологических структур.

Линейный закон фильтрации применим с достаточной точностью не только для мелко- и крупнозернистых песков, но и для песчано-глинистых и трещиноватых пород при действительных скоростях движения подземных вод до 1000 см/сутки. При больших скоростях, наблюдаемых в карстовых полостях и сильнотрещиноватых и крупнообломочных породах, ламинарный струйчатый режим нарушается и переходит в турбулентный.

Но при определенных условиях в глинистых породах наблюдается отклонение линейной фильтрации от закона Дарси, происходящее в результате изменения проницаемости глинистых пород под влиянием напорного градиента, состава и минерализации фильтрующейся воды. Это связано с уменьшением сечения поровых каналов под влиянием изменения толщины граничных слоев связанной воды, когда они становятся соизмеримы.

Наиболее детально объяснил это явление Б. В. Дерягин (Дерягин и др., 1956), указавший на взаимовлияние твердой стенки и полярной жидкости. При этом образуется пленка связанной воды, полярные молекулы которой притягиваются электростатическими полями молекул горных пород. Наиболее плотно связанными являются молекулы воды, находящиеся непосредственно на поверхности твердого тела (монослойные). По мере удаления от стенки прочность связывания уменьшается и постепенно сходит на нет. Экспериментальные работы Б. В. Дерягина и других исследователей показали, что граничные слои связанной воды в отличие от ее объемной массы обладают упругостью формы, которую количественно можно охарактеризовать определенной величиной сдвига, т. е. для глинистых пород существует так называемый начальный градиент фильтрации, при значениях градиента ниже начального гравитационное движение вод отсутствует.

Схема движения гравитационных вод в глинистых породах предложена М. А. Сунцовым (1963), который считает, что гравитационное движение воды может начаться только при некоторой определенной величине напорного градиента. При увеличении градиента в движение вводятся все новые слои

молекул. Однако это может происходить лишь до определенного значения градиента, пока в движение не будет вовлечен весь граничный (диффузионный, по М. А. Сунцову) слой воды. Дальнейший рост градиента не влияет на увеличение проницаемости пород.

Из вышесказанного следует, что в том случае, когда прочность связи граничных слоев воды превышает усилия, вызываемые напорными градиентами, движение воды в породах, эффективные сечения пор которых соизмеримы с размерами молекул воды, прекращается.

В последнее время А. И. Котов и С. В. Нерпин (1958) высказали предположение, что существует определенная сдвиговая прочность не только граничных слоев, но и всей жидкости, которая одновременно обладает и вязкостью, и предельным напряжением сдвига.

Если рассматривать пористую среду в виде извилистых трубок постоянного сечения, то величина начального градиента (i_0), по А. И. Котову и С. В. Нерпину, будет равна:

$$i_0 = \frac{2\sigma_0}{\gamma_{\text{в}} r}, \quad (5)$$

где σ_0 — предельное напряжение сдвига граничных слоев жидкости; $\gamma_{\text{в}}$ — объемный вес воды; r — радиус порового канала.

Скорость фильтрации при условии существования начального градиента описывается уравнением

$$v = k_{\text{ф}} (i - i_0). \quad (6)$$

Большое внимание геолого-гидрологическим последствиям рассмотренных особенностей фильтрации уделено А. Е. Гуревичем (1969). Он считает, что вязко-пластическое строение жидкости не означает отсутствия движения при градиентах ниже начального, так как в этом случае массоперенос продолжается вследствие ползучести структуры воды.

Все рассмотренные выше особенности движения подземных вод справедливы в стандартных условиях (при $t + 25^\circ$, $P = 1 \text{ атм}$). В действительности, уже с глубин 3000 м, а в районах современного вулканизма даже с поверхности подземные воды имеют высокую температуру ($>100^\circ \text{C}$). Повышение температуры и давления воды сопровождается разрывом водородных связей ее молекул и уменьшением размеров льдоподобных образований. Благодаря этому вода приобретает более высокую проникающую способность.

При погружении осадочных горных пород, сопровождающемся постепенным повышением температуры, находящиеся в них поровые связанные воды могут изменять свою структуру и соответственно вязкость, что должно способствовать циркуляции вод через толщи, ранее являвшиеся для них водоупорными. Поток этих вод должен перемещаться в соответствии с рассмотренными выше закономерностями в направлении понижения давления.

Как отмечает А. М. Блох (1969), увеличение способности подземных вод к фильтрации может быть связано не только с понижением их вязкости. Он считает, что определенную роль при этом играет и изменение электростатического притяжения на границах жидкой и твердой фаз. Чем сильнее это притяжение, тем ниже будет полярность фильтрующейся жидкости и тем больше должна возрастать ее способность к фильтрации, которая, однако, увеличивается непропорционально давлению и температуре.

Очень большое значение для изменения проницаемости жидкости при различной температуре имеет разрушение слоев связанной воды. При температуре около 100°C происходит разрушение осмотических и капиллярных вод, а в интервале $100\text{—}140^\circ \text{C}$ — полислоистых и монослоистых. Таким образом, при температурах свыше 140°C , которые в зависимости от геологоструктурных условий отмечаются на различных глубинах в платформенных и горно-складчатых областях, фактически должно произойти полное раз-

рушение физически связанной воды. Это, естественно, в какой-то мере изменит проницаемость горных пород и будет способствовать фильтрации подземных вод на больших глубинах.

В действительности на глубинах 2—4 км скорости фильтрации подземных вод становятся незначительными; здесь существенную роль начинают играть молекулярные диффузионные процессы массопереноса, под влиянием разности градиентов температуры, давления, концентрации и т. д. Подробно вопрос о диффузионном массопереносе рассмотрен ниже.

Непосредственное значение для перераспределения собственно молекул воды в глубоких горизонтах имеют градиенты температуры и давления. Наличие градиента температур вызывает направленный поток молекул воды в сторону увеличения температур (внутри земной коры). В то же время под воздействием градиента давления молекулы воды должны двигаться в противоположную сторону — к поверхности земли, в сторону меньших давлений, так как пробег молекул в этом направлении будет больше. К сожалению, до настоящего времени количественной оценки этих процессов не проводилось. Но можно, однако, предположить, что разнонаправленные процессы в масштабе больших блоков земной коры должны в какой-то степени нивелировать друг друга. Вместе с тем под воздействием значительных градиентов температуры (вулканические области) и давления (участки направленного тектонического напряжения) могут возникать потоки подземных вод.

Какие же действительные скорости движения подземных вод существуют в подземной гидросфере?

Т а б л и ц а 6

Некоторые данные о действительных скоростях движения подземных вод

Зона водообмена	Район, геологические условия	Действительная скорость движения, см/сек	Автор
Активного	Долина р. Оки, аллювиальные отложения	$1,3 \cdot 10^{-3}$	В. П. Зверев
	Долина р. Камы	$1,8 \cdot 10^{-3}$	То же
	Камчатка, Паужетская гидротермальная система	$1,1 \cdot 10^{-3}$	В. М. Сугробов (Аверьев, Белоусов, Сугробов и др., 1965)
Сравнительно активного	Соликамская депрессия, подгипсовый комплекс	$9,3 \cdot 10^{-6}$	В. П. Зверев
	Восточное Предкавказье, неогеновый комплекс	$4,1 \cdot 10^{-5}$	С. И. Сергиенко, 1971
Замедленного	Восточное Предкавказье		
	Нижнемеловой комплекс	$1,9 \cdot 10^{-6}$	То же
	Юрский комплекс	$6,3 \cdot 10^{-7}$	» »
Замедленного и крайне замедленного	Восток Русской платформы	$9,7 \cdot 10^{-7}$	В. И. Вещезеров, Б. М. Козлов, 1961
	Волго-Камский артезианский бассейн	$1,9 \cdot 10^{-8}$	То же
	Западно-Сибирский артезианский бассейн	$3,0 (10^{-7} - 10^{-8})$	С. С. Бондаренко, 1961
	Ангара-Ленский артезианский бассейн	$2,8 \cdot 10^{-7} - 3,1 \cdot 10^{-8}$	Е. В. Пиннекер, 1966
	Прикаспийская впадина	$3,2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-8}$	Е. В. Стадник, 1965
Крайне замедленного	Газлинское месторождение	$3,2 \cdot 10^{-12}$	А. Е. Гуревич, 1969

Прямые определения действительной скорости движения подземных вод проводились лишь для зоны активного водообмена, где они составляют 10^{-2} — 10^{-3} см/сек. В этом случае результаты фактических определений очень близко совпадают с данными расчетов действительной скорости фильтрации по закону Дарси, и подобный метод вполне допустим и для подземных вод зоны сравнительно активного водообмена, скорости движения которых составляют 10^{-4} — 10^{-5} см/сек. Менее ясен этот вопрос для подземных вод зоны замедленного водообмена, где, по-видимому, уже нет линейной зависимости между напорными градиентами и скоростью фильтрации, и движение подземных вод не всегда подчиняется закону Дарси. Однако для подземных вод этой зоны имеется целый ряд расчетов действительной скорости фильтрации (табл. 6), порядок которых составляет 10^{-6} — 10^{-7} см/сек.

Еще меньше действительные скорости движения подземных вод в зоне крайне замедленного водообмена. На глубинах порядка 2000—3000 м они должны иметь значения в пределах 10^{-8} — 10^{-10} см/сек. А. Е. Гуревич приводит результаты вычисления скорости движения подземных вод для этой зоны по величине смещения в потоке подземных вод ареалов повышенного содержания растворенных в воде газов вокруг нефтяных и газовых залежей, которые в этом случае составляют примерно 10^{-12} см/сек. Более точные значения могут быть получены лишь в результате углубленного экспериментального и теоретического изучения этого вопроса.

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕХОДА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТВЕРДОЙ В ЖИДКУЮ ФАЗУ

Как хорошо известно, подземные воды содержат значительные количества самых разнообразных химических элементов. Приток их в подземные воды связан с целым рядом источников: ювенильная составляющая, атмосферные осадки, биохимические процессы и, наконец, непосредственное взаимодействие между горными породами и подземными водами. Несомненно, что последний процесс является основным; рассмотрению его и посвящен настоящий раздел.

Взаимодействие подземных вод с горными породами, несмотря на кажущуюся простоту процесса, имеет весьма сложный, многоступенчатый характер и может быть рассмотрено с разных точек зрения. Менялось оно и в ходе эволюции земной коры. На ранних этапах ее развития горные породы были представлены магматическими разностями, вследствие чего подземные воды имели специфический характер, присущий, по-видимому, водам современных вулканических областей. В дальнейшем, по мере накопления осадочных и формирования метаморфических горных пород, процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз становились все более многообразными и примерно в начале палеозоя приобрели современный характер. Можно смело утверждать, что большинство процессов, связанных с выветриванием горных пород и преобразованием осадочных пород в ходе литогенеза и метаморфизма, — это целая серия реакций, происходящих с участием воды.

Физическое взаимодействие на границе раздела фаз

Твердое вещество — вода

При взаимодействии горных пород и минералов с природными водами в первую очередь следует выделить процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз. Их интенсивность будет определяться главным образом величиной поверхностной энергии минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности и тем больше, чем выше дисперсность частиц породы. В то же время величина свободной поверхностной энергии определяется как количеством активных центров, так и их энергетическими характеристиками (валентность, ионный радиус и др.). Слои воды на границе раздела твердой и жидкой фаз находятся под ориентирующим, электростатическим воздействием ионов, слагающих минерал, и существенно отличаются по структуре от воды в объеме. Это накладывает определенный отпечаток на характер химического взаимодействия. Связанная вода, экранируемая полями активных центров, малоподвижна и нерекционноспособна. По мере удаления от границы раздела ориентирующее воздействие адсорбционных центров ослабляется, и вода по своей структуре стремится приблизиться к структуре воды в объеме.

При изучении взаимодействия подземных вод с горными породами последние необходимо рассматривать с точки зрения их поверхностной энергии, так как количество связанной воды в породе определяется именно этой величиной. Прочно связанная вода уменьшает эффективное сечение пор, в

результате чего, как уже было сказано выше, снижается интенсивность конвективного движения подземных вод и начинает возрастать роль диффузионного перемещения. Его роль в процессах перехода твердого вещества в жидкую фазу исключительно велика.

Поскольку экспериментальные данные о поверхностных энергиях большинства горных пород отсутствуют, представляется возможным дать оценку характера взаимодействия по теплоте смачивания, которая может рассматриваться как разность поверхностных энергий твердой и жидкой фаз. Здесь следует отметить, что приведенные ниже величины свободной поверхностной энергии следует считать ориентировочными, так как они рассчитаны из предположения, что теплота смачивания выделяется лишь первым слоем адсорбционной воды. На этот счет не существует единого мнения, но нам кажется, что, рассматривая монослойную воду, мы имеем дело с наиболее структурно измененной влагой. Таким образом, теплота смачивания $\omega_{см}$ эквивалентна уменьшению поверхностной энергии твердой фазы, т. е.

$$\omega_{см} = \omega_{ТВ} - \omega_{жидк}, \quad (7)$$

где $\omega_{ТВ}$ — поверхностная энергия твердой фазы; $\omega_{жидк}$ — поверхностная энергия жидкой фазы.

Значения теплоты смачивания (кал/град) для некоторых типов горных пород следующие: пески — 83,5 — 84,5; супеси — 84,5 — 85,5; суглинки — 85,5 — 91,5; глины 92 — 110.

Приведенные цифры показывают, что дисперсность частиц значительно меняет свободную поверхностную энергию. Для метаморфических и изверженных пород она, по-видимому, будет близка к величине поверхностной энергии песков. Исходя из этих представлений, разницу во взаимодействии воды с грубодисперсными осадочными, изверженными, метаморфическими и остальными породами можно видеть в том, что, во-первых, ведущую роль в растворении играют химические процессы, и, во-вторых, широкое распространение при этом имеют электрохимические процессы и явления. По-видимому, именно поэтому часто наблюдаются растворение мелких частиц и преимущестственный рост крупных, расширение сравнительно больших пор и перерождение вещества в меньших.

Таким образом, полевыми наблюдениями, экспериментальными данными и путем расчетов устанавливается определенная зависимость интенсивности взаимодействия природных вод с горными породами от дисперсности среды: чем больше поверхностная энергия породы, тем большую роль приобретают электрохимические явления, повышающие эффективность этого взаимодействия. Этим в первую очередь объясняется тот факт, что наиболее интенсивному химическому выветриванию подвержены средне- и тонкодисперсные породы ($\omega_{ТВ} > 85$ кал/°С), а обломочные и грубодисперсные ($\omega_{ТВ} \leq 85$ кал/°С) — более устойчивы по отношению к нему. Рассмотренные положения справедливы при стандартных условиях. В действительности подземные воды находятся в иных термодинамических условиях, характеризующихся, как известно, увеличением температуры и давления с глубиной.

В первую очередь рассмотрим влияние температуры, с возрастанием которой увеличивается кинетическая энергия как ионов, находящихся на поверхности твердого тела, так и самих молекул воды. Вероятность того, что часть молекул воды будет обладать энергией большей, чем потенциальный барьер, связывающий ее с поверхностью твердого тела, равна

$$e^{-\frac{E + \Delta E}{RT}},$$

где E — энергия активации самодиффузии; ΔE — изменение потенциального барьера поверхностью твердого тела; R и T — соответственно газовая постоянная и абсолютная температура.

Время существования молекул воды в положении равновесия определяется из соотношения:

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}}, \quad (8)$$

где τ_0 — период колебания молекул около временного положения равновесия. По О. Я. Самойлову (1957), для чистой воды $\tau_0 = 1,7 \cdot 10^{-9}$ сек.

С увеличением температуры время нахождения молекулы воды в положении равновесия уменьшается. Это следует и из соотношения:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (9)$$

Если предположить, что ΔE равно энергии ван-дер-ваальсовской связи (в воде 2,5 ккал/моль), то при температуре перехода в свободное состояние вод капиллярной конденсации ($\sim 120^\circ \text{C}$) $\tau_2/\tau_1 = 22,2$, а при температуре перехода в свободное состояние прочносвязанных вод ($\sim 300^\circ \text{C}$) $\tau_2/\tau_1 = 9,5$. Из этих расчетов следует, что с увеличением температуры время нахождения молекул воды в состоянии равновесия вблизи твердого тела постепенно приближается к таковому в свободной воде. В соответствии с этим будет происходить постепенное снижение поверхностной активности более дисперсных образований, т. е. электрохимические взаимодействия между водой и тонкодисперсными породами с ростом температуры утрачивают силу, и выше некоторой температуры будет преобладать только химическое взаимодействие.

Такой температурой будет, видимо, температура перехода физически (или физико-химически) связанных вод в свободное подвижное состояние. Ориентировочно ее можно определить в $250\text{—}300^\circ \text{C}$ для дисперсных пород и около 100°C для грубообломочных. Таким образом, потеря связанной воды поверхностью горных пород происходит в интервале глубин $\sim 3\text{—}10$ км.

Влияние давления на характер взаимодействия между горными породами и подземными водами значительно меньше, чем влияние температуры. В первую очередь оно сказывается на физическом уплотнении самой породы, приводящему к уменьшению пористости, проницаемости, диаметра пор и соответственно к уменьшению ее поверхностной энергии. Для перехода прочносвязанных вод в свободное состояние давление не является ведущим фактором. Как показали экспериментальные работы (Крюков, 1947; Ломтадзе, 1951), даже при давлении $10\ 000$ кг/см² часть прочносвязанной воды остается в породе.

Горные породы — природные растворы (сорбция)

Рассмотренные выше процессы возникают между твердым веществом и собственно водой. В природных условиях одновременно происходит и взаимодействие между находящимися в природных водах различными растворенными соединениями и горными породами. Наибольшее значение имеют процессы поглощения — сорбции вещества горными породами из природных водных растворов. Различают *абсорбцию* и *адсорбцию*. Абсорбция — процесс поглощения вещества всем объемом твердого тела; при адсорбции концентрирование вещества происходит только на поверхности тела.

Адсорбция возникает в результате поверхностных явлений, имеющих место на границе раздела фаз. Силы притяжения, действующие на частицу (молекулу, ион), находящуюся на поверхности твердого тела, значительно отличаются от сил в объеме, где они компенсируются со всех сторон другими частицами. На поверхности они не скомпенсированы и их равнодействующая направлена перпендикулярно поверхности внутрь (Голубев, Гарибянц, 1968). Благодаря этому поверхность получает возможность притягивать и удерживать частицы вещества из растворов. Количественно адсорбция за-

висит от площади поверхности раздела фаз. Чем больше поверхность раздела, тем большее количество вещества поглощается.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбента с поглощенными частицами выделяют физическую и химическую адсорбцию. При последней между твердым веществом и поглощаемыми частицами происходит химическая реакция, в результате которой возникает новое соединение.

При физической адсорбции происходит только физическое поглощение частиц на поверхности, причем этот процесс, подобно рассмотренному ниже растворению, протекает в двух взаимно противоположных направлениях (сорбция и десорбция). Когда количество адсорбирующихся и десорбирующихся частиц в единицу времени становится равным, между породой и водным раствором устанавливается подвижное, динамическое равновесие. Его



Рис. 4. Лэнгмюровская изотерма адсорбции (по В. С. Голубеву и А. А. Гарибянцу, 1968)

важнейшей характеристикой служит изотерма адсорбции, показывающая зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации того же вещества в растворе. Наиболее характерной является лэнгмюровская изотерма адсорбции (рис. 4), описываемая предложенным Фрейдлихом эмпирическим уравнением:

$$q_0 = kC^n, \quad (10)$$

где $n \simeq 0,2-0,5$; q_0 — предельная величина адсорбции, когда вся поверхность адсорбции занята адсорбируемым веществом.

Поверхностная адсорбция подразделяется также по местонахождению сорбированных частиц (Старик, 1959). Адсорбированные ионы могут дегидрироваться и входить в состав кристаллической решетки (первичная адсорбция), либо оставаться в растворе у поверхности адсорбента. Адсорбцию из водных растворов в зависимости от характеристики процесса можно подразделить на молекулярную адсорбцию неэлектролитов и адсорбцию электролитов.

В случае адсорбции из растворов неэлектролитов по меньшей мере происходит сорбирование двух соединений: собственно молекул растворителя — воды, которое рассмотрено выше, и молекул растворенного вещества. Поскольку радиус и масса молекул растворенного вещества обычно больше соответствующих параметров молекул воды, то первые обладают большей сорбционной способностью и вытесняют последние. Поверхности горных пород, как правило, заряжены; например, большинство глинистых пород имеет отрицательный заряд. Вследствие электростатического притяжения подобные поверхности адсорбируют противоположно заряженные ионы. В то же время ионы, имеющие тот же заряд, что и поверхность горных пород, в силу ряда причин занимают место у первого адсорбированного слоя. В результате образуется неподвижный двойной электрический слой (рис. 5), состоящий из внутренней потенциалзадающей части и внешнего компенсирующего слоя. К двойному электрическому слою примыкает подвижный внешний диффузный, компенсирующий слой, обмен частиц которого с находящимися в растворе ионами намного выше.

Интенсивность адсорбции электролитов зависит от заряда иона. Чем больше заряд иона, тем интенсивнее он адсорбируется из водного раствора. Для однозарядных ионов наибольшей способностью к адсорбции обладают ионы,

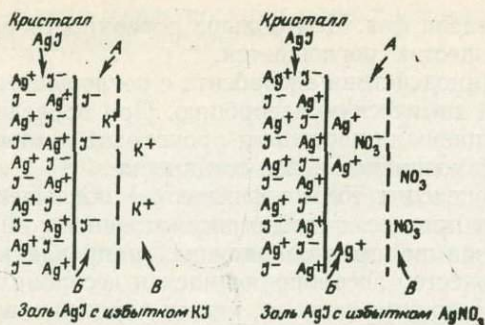
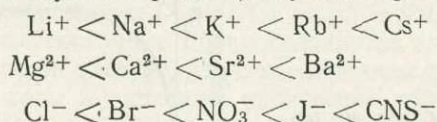


Рис. 5. Двойной электрический слой (по И. Е. Старик, 1959)

А — внешняя часть неподвижного двойного слоя (компенсирующие ионы); Б — внутренняя часть неподвижного двойного слоя (потенциалопределяющие ионы); В — внешний диффузионный слой (компенсирующие ионы)

имеющие больший радиус. По степени сорбционной способности ионы располагаются в виде следующих рядов (Голубев, Гарибянц, 1968):



Ионы, адсорбированные на поверхности, попадая в раствор другого электролита, получают возможность самопроизвольно обмениваться с ионами, находящимися в растворе. Установлено, что обменные реакции подчиняются закону действующих масс. Обменные реакции могут быть выражены следующим уравнением:



где A^+ и B^+ — ионы в растворе; $A_{ад}$ и $B_{ад}$ — адсорбированные ионы.

В соответствии с законом действующих масс термодинамические константы равновесия обмена

$$K_B^A = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A_{ад}}}{a_{A^+} \cdot a_{B_{ад}}}; \quad (11)$$

для определенной реакции обмена они являются величиной постоянной и зависят от температуры.

Наиболее изучены процессы обмена в почвах. Численное значение коэффициента равновесия K_C , предложенного для ионного обмена в почвах, по данным И. Н. Антипова-Каратаева, для обмена пары ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} следующие: для черноземных почв — 3,307, для подзолистых — 4,112, для красноземных — 4,055, для бентонита — 2,159.

Среди горных пород наибольшей сорбционной способностью обладают высокодисперсные породы с удельной поверхностью, достигающей нескольких десятков квадратных метров. В. Т. Баков выделяет следующие основные природные сорбенты: пепловые туфы, агломеративные туфы шлаковых конусов вулканов, монтмориллонитовые и каолинитовые глины и диатомиты. Удельная поверхность каолинитовых глин составляет 17—65 м²/г, бентонитовых — 40—96, пепловых туфов — 20—95 м²/г.

Основы кинетики процессов сорбции и ионного обмена подробно рассмотрены В. С. Голубевым и А. А. Гарибянцем (1968). Кинетика адсорбции и обменных реакций, как и любых гетерогенных процессов, определяется скоростью наименее медленно идущей части реакции — отвода продуктов реакции от поверхности раздела фаз. Более подробно этот вопрос освещен при рассмотрении процесса растворения. Особенности миграции вещества в потоке подземных вод с учетом процессов сорбции освещены в главе III.

Многие исследователи (Бунеев, 1956; Тагеева, Тихомирова, 1962, и др.) придавали большое значение обменным процессам в формировании химического состава подземных вод. Этими процессами, в частности, объясняли образование гидрокарбонатного натриевого типа вод. Считалось, что коллоиды осадочных пород содержат в адсорбированном состоянии преимущественно

ионы натрия, которые вытесняются ионами кальция. Обменные реакции привлекались также для объяснения формирования высокоминерализованных вод в континентальных озерах, морских лагунах и т. д. В действительности нельзя объяснять формирование различных типов подземных вод лишь одними обменными процессами, однако их роль должна быть весьма велика при миграции терригенных коллоидных материалов в речных водах, с которыми в область осадконакопления перемещаются значительные количества адсорбированных соединений. Часть из них при поступлении в морские водоемы способна замещаться ионами, находящимися в морской воде.

Физико-химическое взаимодействие минералов с природными водами

Выше было рассмотрено физическое взаимодействие поверхностей горных пород с подземными водами. Более сложный характер носит физико-химическое и химическое их взаимодействие, которое может быть подразделено на три самостоятельных процесса:

а) присоединение или потеря минералом молекул воды с образованием новых соединений (гидратация — дегидратация);

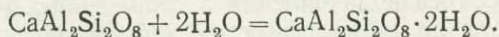
б) обмен продуктов гидратации воды на ионы, входящие в структуру минералов, с образованием новых соединений и накопление в водном растворе продуктов реакции; обычно этот процесс называют выщелачиванием;

в) собственно процесс химического растворения, заключающийся в полном переходе в раствор вещества твердой фазы.

Гидратация

Процесс гидратации заключается во вхождении молекул воды в структуру минералов в виде координационно связанных молекул (минералы типа гипса) или не связанных с решеткой молекул (цеолиты). На долю воды приходится значительная часть объема минерала. Как отмечает А. А. Маракушев (1968), при гидратации происходит перестройка кристаллической структуры минерала, направленная в сторону ее уплотнения, и вследствие этого — возрастание объема минералов, обусловленное связыванием воды, которое в значительной мере компенсируется уменьшением объема за счет перестройки кристаллической структуры минерала. Объемный эффект гидратации поэтому может быть отрицательным, близким к нулю и положительным. Наибольшим объемным эффектом (до 20—30 см³/моль Н₂О) обладают реакции цеолитизации.

Поглощение воды цеолитами связано со свойствами их кристаллической решетки. В их структуре алюминиевые и кремневые тетраэдры образуют рыхлый каркас с каналами, достигающими нескольких ангстрем в поперечнике. Эти каналы обеспечивают легкую доступность молекул воды во внутренние участки структуры. В общем виде реакции гидратации с образованием цеолитов имеют вид, подобный паре анортит — лавсонит.



Вхождение воды в состав цеолитных минералов в первую очередь связано с увеличением гидростатического давления, вывод ее обуславливается увеличением температуры (но не выше 400° С). И вообще, как хорошо известно, практически все метаморфические реакции представляют собой целую серию взаимодействий между водой и горными породами в меняющихся термодинамических условиях (Маракушев, 1968; Файф, Тернер, Ферхуген, 1962). Однако обсуждение этого вопроса не входит в план нашего изложения, и поэтому мы ограничимся рассмотрением реакций гидратации-дегидратации, происходящих в верхних частях земной коры.

Одной из наиболее простых гидратирующихся систем является пара гипс — ангидрит, на которой остановимся несколько подробнее, так как эти образования весьма широко распространены в верхней части земной коры.

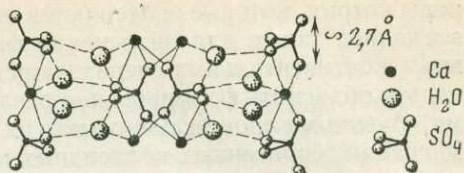
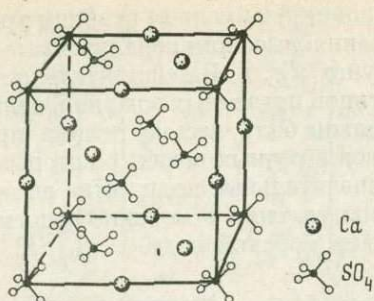


Рис. 6. Слоистая структура ангидрита (CaSO_4) (по Д. П. Григорьеву, 1966)

Рис. 7. Ковалентно-ионно-молекулярная структура гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (по Д. П. Григорьеву, 1966)

Ангидрит (CaSO_4) — безводная соль кальция, образующая слоистую структуру (рис. 6), в которой каждый атом серы находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а каждый атом кальция связан с восемью атомами кислорода. В результате гидратации происходит частичный разрыв последних связей, и в структуре кристаллической решетки появляются слои или прокладки из молекул воды (рис. 7), образуя сернокислую водную соль кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — гипс. Как показали Д. Ньюленд (Newland, 1921), А. Н. Заварицкий (1924), Н. М. Страхов (1947, 1962), М. Гольдман (Goldman, 1952) и другие исследователи, гипсы и ангидриты в природных условиях довольно четко гипсометрически локализованы: основные массы ангидритов приурочены к участкам, находящимся на глубине более 460 м от земной поверхности, а гипсы, соответственно, к верхним частям разреза. Ярким примером может служить описанный А. Н. Заварицким и ставший классическим разрез у с. Охлебинино в долине рек Сим и Белая, сложенный мощной толщей гипсов, образующих в бортах долин скалы. Выходы ангидритов расположены значительно ниже гипсов, пласт ангидритов образует цоколь в основании гипсового обрыва. Граница между гипсами и ангидритами нечеткая. Повсеместно снизу вверх ангидриты переходят в гипсы сначала по неправильным трещинам, разбивающим массу ангидритов на отдельные глыбы: выше трещины переплетаются в целую сеть, количество гипса увеличивается, а ангидриты представлены лишь отдельными останцами.

С. М. Чихачев (Ильин и др., 1960) при изучении карста в районе г. Дзержинска выделил два главнейших типа перехода ангидритов в гипсы. При циркуляции подземных вод по горизонтальным трещинам возникает послойно полосчатая структура, причем вблизи трещин ангидриты уже превращены в гипсы, а в межтрещинных пространствах они еще сохраняются. При равномерном капиллярном проникновении воды в пласт ангидритов по микропорам образуется точечная или звездчатая форма гидратации ангидрита.

Изучение процесса осадконакопления в современных водоемах и экспериментальные работы по метаморфизации морской воды (Мурзаев, 1947; Валяшко, 1954) показали, что в этих условиях осаждение сульфатов происходит в виде гипса, ангидрит в сколько-нибудь заметных количествах отсутствует. Н. М. Страхов (1962) считает, что разгрузка рапы от сульфитов в солеродных бассейнах прошлого также шла по пути гипсообразования, и что ангидрит представляет собой продукт вторичной дегидратации гипса. Примерно к такому же выводу пришел и В. Л. Банди (Bandy, 1956), который на основании лабораторных и петрографических исследований отметил, что гипс является главной первичной формой сульфата кальция, ангидрит же образуется только после захоронения породы.

Описанная выше закономерность перехода ангидрита в гипс (и наоборот) может быть объяснена влиянием температуры и давления, которое испытывают горные породы и циркулирующие на контакте с ними подземные воды.

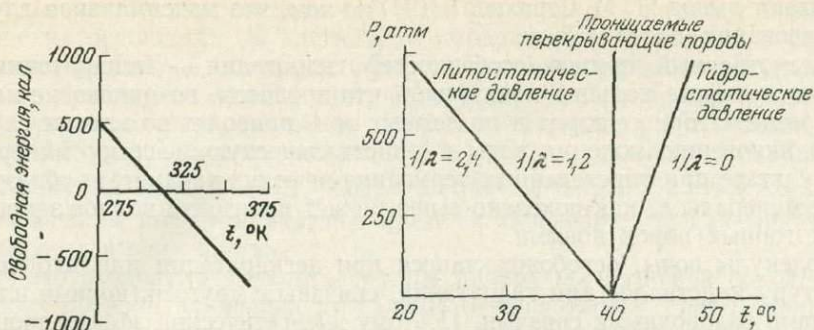


Рис. 8. Зависимость свободной энтальпии реакции обезвоживания гипса в воде от температуры (по Р. Керну и А. Вайсброду, 1966)

Рис. 9. Диаграмма равновесия гипс—ангидрит—вода, характеризующая влияние гидростатического и литостатического давления (по Р. Керну и А. Вайсброду, 1966)

Наиболее полно это сделано Е. Позняком (Posnjak, 1940) и Г. Макдональдом (Macdonald, 1953). Первый установил, что равновесие между гипсом и ангидритом достигается при атмосферном давлении и температуре 42°C .

Ниже этой температуры стабильной твердой фазой будет гипс, а при более высокой — ангидрит.

Экспериментальные данные хорошо подтверждаются термодинамическими расчетами. Так, Р. Керн и А. Вайсброд (1966) показали, что свободная энтальпия реакции $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ равна 0 при $T = 313^\circ\text{K}$ (40°C).

При нормальном атмосферном давлении гипс находится в равновесии с ангидритом и водой при температуре 40°C . Выше 40°C $\Delta G_T^\circ < 0$, что показывает на устойчивость ангидрита в присутствии воды. Ниже этой температуры находится область устойчивости гипса $\Delta G_m^\circ > 0$ (рис. 8). Исследования Г. Макдональда показали, что увеличение давления на породу и воду ведет к повышению температуры дегидратации гипса, а когда литостатическое давление λ больше гидростатического в 2,4 раза (величина отношения удельных весов горных пород и подземных вод) происходит понижение температуры дегидратации гипса. При $P_{\text{ТВ}}/P_{\text{вод}} = 1,2$ давление на равновесие не влияет. По результатам вычислений, определяющих влияние давления на равновесие сульфатов кальция, построена диаграмма (рис. 9).

Приведенные показатели действительны для дистиллированной воды. В природных условиях минерализация воды меняется в широких пределах.

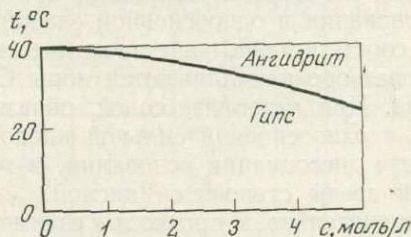


Рис. 10. Влияние минерализации воды на температуру равновесия гипс—ангидрит (по Р. Керну, А. Вайсброду, 1966)

Поэтому необходимо определить изменение температурного равновесия гипс—ангидрит в зависимости от солености воды. В общем виде это иллюстрируется влиянием содержания наиболее распространенной в природных водах соли — NaCl . На графике, построенном по расчетам Г. Макдональда (рис. 10), показано, что температура равновесия между гипсом и ангидритом понижается с увеличением концентрации NaCl . Таким образом, глубины, на которых возможно существование гипса, зависят от геотермического градиента местности, состава подземных вод и соотношения между литостатическим и гидродинамическим давлением. Термодинамические расчеты под-

тверждают вывод Н. М. Страхова (1947) о том, что максимальная глубина существования гипса 450 м.

Рассмотренный пример особенностей гидратации — дегидратации минералов сульфата кальция показывает, что процессы, возникающие на границе раздела горных пород и подземных вод, приводят во многих случаях к проникновению молекул воды в кристаллическую решетку минералов. В результате при определенных термодинамических параметрах образуются новые минералы и, как показано выше, может произойти полное замещение одних горных пород новыми.

Молекулы воды, освобождающиеся при дегидратации или входящие в структуру кристаллов при гидратации, связаны с другими ионами или молекулами водородными связями. Поэтому энергетический эффект процессов гидратации — дегидратации весьма невелик и составляет единицу или первые десятки килокалорий на моль.

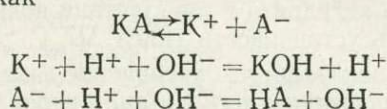
Гидролиз

Природные воды, помимо молекул H_2O , содержат ионы H^+ и OH^- , образующиеся в результате диссоциации воды. Концентрация этих ионов определяется по закону действующих масс:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{H_2O} = K_B, \quad (12)$$

при $25^\circ C$, $K_B = 10^{-14}$.

Обладая определенным электростатическим зарядом, ионы гидроксидов и водорода активно взаимодействуют с поверхностными зонами частиц горных пород. Этот процесс носит название гидролиза. В химическом смысле гидролиз — это процесс взаимодействия между ионами H^+ и OH^- , находящимися в воде, и растворимой солью. В общем виде реакцию гидролиза можно представить как



Если вновь образованные соединения KOH и KA являются слабыми, т. е. мало диссоциируют, то равновесие между содержанием ионов водорода и гидроксидов в растворе нарушается, что в конечном итоге приводит к изменению кислотности среды.

Константа равновесия реакций гидролиза ($K_{гидр}$) определяется соотношением между ионным произведением воды и константами диссоциации кислоты и основания. Например, при гидролизе солей одноатомного сильного основания и одноосновной слабой кислоты $K_{гидр} = K_B/K_{кис}$, где K_B и $K_{кис}$ соответственно константы диссоциации воды и кислоты. В этом случае в растворе накапливаются ионы OH^- и среда приобретает щелочные свойства. При гидролизе солей, образованных одноатомным слабым основанием и одноосновной сильной кислотой $K_{гидр} = K_B/K_{осн}$, где $K_{осн}$ — константа диссоциации основания, в растворе накапливаются ионы H^+ и реакция среды становится кислой.

Применительно к процессам взаимодействия подземных вод с горными породами механизм гидролиза более сложен и зависит в первую очередь от химического состава горных пород, причем гидролиз в геологии трактуется несколько шире, чем в классической химии; в данном случае к нему относят и обменные реакции между ионами металлов, находящимися в кристаллической решетке силикатов, и ионами водорода.

Внешней формой выражения реакций классического гидролиза является изменение рН водной суспензии минералов и горных пород. Обширная сводка результатов измерений рН суспензий минералов по данным целого ряда исследователей составлена Я. Б. Смирновым и Л. А. Матвеевой (1963); она

ствующей малорастворимой соли; $K_{\text{гидр}}$ — константа гидролиза, f — коэффициент активности.

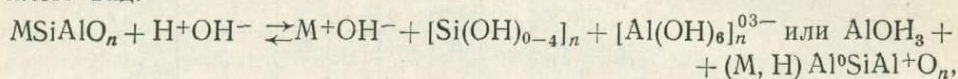
Из этого легко найти и рН гидролиза.

Поскольку в природных условиях чистые минералы встречаются редко и, как правило, содержат различные минеральные примеси, то рН их суспензий может колебаться в довольно широких пределах. Например, для гипса число рН изменяется от 5,3 до 7,7 (по Я. В. Смирнову и Л. А. Матвеевой, 1963):

Гипс	рН
гипергенный, скрытокристаллический, Тетюхе	5,3
гипергенный кристаллический, Тетюхе	6,4
химически чистый	6,7
из соляной толщи, Таджикская депрессия	6,8
вторичный с битумом, Таджикская депрессия	7,0
вторичный из глинистой толщи, Таджикская депрессия	7,05
осадочный из доломитовой толщи, Таджикская депрессия	7,5
селенит осадочный, Таджикская депрессия	7,7

Особенно большое значение имеют процессы взаимодействия подземных вод с основными породообразующими минералами группы силикатов: плагиоклазами, амфиболами и т. д. В их кристаллической решетке находятся ионы щелочных и щелочноземельных минералов (K, Na, Ca, Mg), связывающие между собой кремнекислородные тетраэдры (форстерит), слоистые группы (мушкетер) и т. д. Как правило, связь катионов с кремнекислородными и алюмокремнекислородными группами, цепочками и слоями является ионной. В процессе гидролиза силикатов, который особенно интенсивно происходит, когда минералы находятся в тонкодисперсном состоянии, ионы водорода замещают в кристаллической решетке ионы металла, переходящие в водный раствор. Сами же силикаты замещаются новыми качественными формами — глинами.

В общем виде реакция гидролиза силикатов по У. Д. Келлеру (1963) имеет вид:



где n относится к неопределенным атомным отношениям и соответственно к октаэдрической и тетраэдрической координациям; M — металлические катионы; Al изоморфный с Si смещен в формулах между Si и O ; $[\text{Si}(\text{OH})_{0-4}]_n$ — относится к более или менее полимеризованным группам кремнезема, здесь координация относительно ионов гидроксила колеблется от 0 до 4 в зависимости от степени полимеризации. Последний член уравнения включает по крайней мере три возможных вещества: глинистый минерал, цеолит и силикатные обломки.

В результате процесса гидролиза происходит изменение характера среды подземных вод. Изъятие из водного раствора ионов водорода приводит к накоплению OH^- , и, следовательно, образуются воды с весьма высокими значениями рН. Ярким примером подобного процесса является бассейн оз. Севан, которое дренирует мощные толщи кристаллических вулканических пород — базальтов и андезитобазальтов. Их выветривание, сопровождающееся реакциями гидролиза, привело к формированию в межгорной котловине высокощелочного водного раствора с рН > 9. Химический состав воды оз. Севан в естественных условиях, до начала искусственных попусков, по С. Я. Лятти (1932), следующий (мг/л):

K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HPO_3^-	HCO_3^-	CO_2^{2-}	Si_2	Минерализация	рН
21,4	77,3	33,9	55,9	0,07	0,1	62,3	16,9	0,99	414,7	36,0	3,2	719,6	9,25

Химический состав грунтовых вод, связанных с различными горными породами (White, Hem Waring, 1963), частей на миллион

Горная порода	pH	SiO ₂	Al ³⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻
Риолиты	6,6	37	0,1	0,2	3,6	0,8	3,9	23	21	2,6	1,4
Граниты	6,6	39	0,9	1,6	27	6,2	9,5	1,4	93	32	5,2
Базальты	7,7	44	0,1	0,0	54	20	51	7,2	242	61	46
Габбро	6,7	39	0,0	5,1	5,1	2,3	6,2	3,2	37	9,2	1,0
Серпентины	8,3	31	0,2	0,1	9,5	51	4,0	2,2	276	2,6	12
Андезиты	7,2	31	0,2	0,2	14	5,6	9,6	0,4	74	0,1	88
Снеиты	7,6	19	0,0	0,2	9,5	2,3	2,8	0,6	38	2,8	2,1
Песчаники	7,4	12	0,2	0,1	50	6,0	2,4	3,0	184	2,1	1,8
Аркозовые песчаники	6,7	35	0,3	0,2	9,6	1,9	5,1	3,8	3,8	7,4	1,8
Граувакка	8,2	12	0,0	0,1	0,1	74	20	34	1,2	381	2,7
Глинистые сланцы	8,1	17	0,1	8,2	48	29	447	8,4	579	1,5	536
Кристаллические сланцы	6,3	14	0,0	0,2	3,1	1,2	3,3	0,8	21	1,2	2,4
Роговики	6,5	26	0,9	0,9	26	2,9	7,4	2,8	68	34	2,2

В какой-то мере различия химического состав подземных вод, взаимодействующих с некоторыми горными породами, отражены в табл. 7.

В результате процессов гидролиза происходят существенные изменения состава как твердой, так и жидкой фаз. В первом случае, как уже было показано выше, происходит образование новых минеральных форм, во втором — накопление в подземных водах разнообразных компонентов, среди которых преобладают щелочные и щелочноземельные металлы. Процесс гидролиза, по-видимому, является одним из важнейших механизмов вовлечения в миграцию вещества первичных изверженных и вулканических пород. Наиболее интенсивно гидролиз происходит в верхних частях земной коры. Здесь этот процесс является одной из наиболее существенных форм выветривания.

В природных условиях реакции гидролиза в земной коре осложняются вследствие целого ряда минеральных и биохимических факторов. Сюда относятся присутствие в подземных водах CO₂, органических кислот и других соединений, увеличивающих кислотность среды и соответственно содержание водородных ионов. Поэтому обычно в геологической литературе реакции гидролиза записываются с участием CO₂, хотя, по-видимому, его роль, как сказано выше, определяет количество активных водородных ионов. Вообще же этот процесс, несмотря на кажущуюся простоту, не изучен до конца. Многие исследователи рассматривают его как одну из ступеней гидратации минералов.

Растворение

Следующий, рассматриваемый нами тип химического взаимодействия воды и горной породы — процесс растворения, при котором вещество пород полностью переходит в растворенное состояние. Растворимость большого числа природных минералов в воде связана с аномальными особенностями воды, обусловленными полярной природой ее молекул, способностью воды к образованию тетраэдрической координированной структуры, от чего зависит ее высокая диэлектрическая постоянная. Процесс растворения твердых кристаллических веществ в общем виде состоит в разрушении кристалличес-

кой решетки твердого вещества в результате электростатического и теплового воздействия молекул воды на ионы, связанные в ней силами электростатического притяжения; при этом энергия растворения равна разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации. По данным К. Б. Яцимирского (1951), энергия кристаллической решетки в общем виде равна

$$U_{\text{КА}} = \Delta H_{\text{КА}}^{\circ} + \Delta H_{\text{К}}^{\circ} + \Delta H_{\text{А}}^{\circ}, \quad (14)$$

где $U_{\text{КА}}$ — энергия решетки иона соли; $\Delta H_{\text{КА}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{К}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{А}}^{\circ}$ — соответственно теплота образования кристаллической соли и газообразных катиона и аниона.

Растворимость различных солей обратно пропорциональна энергии кристаллической решетки. Так, для NaCl она равна 183 ккал/моль, для CaSO₄ — 2Н₂О составляет 650 и CaCO₃ 700 ккал/моль.

Энергия, требующаяся, например, для гидратации ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻, по данным Н. Н. Мищенко, соответственно составляет 875 и 243 ккал/моль. Если энергия гидратации достаточно велика по сравнению с энергией кристаллической решетки, то ионы будут оторваны от последней и могут перейти в раствор.

При взаимодействии твердого вещества с водой имеют место два одновременно протекающих процесса: переход ионов из твердого состояния в раствор и обратно. В зависимости от преобладания того или иного процесса происходит растворение или кристаллизация. Когда скорости обоих процессов выравниваются, наступает равновесие, и растворение практически прекращается.

В основе равновесия между твердым веществом и раствором лежит закон фазового равновесия Гиббса, согласно которому равновесие наступает, когда химический потенциал вещества в растворе $\mu_{\text{А}}^{\text{I}}$ становится равным химическому потенциалу вещества в твердой фазе $\mu_{\text{А}}^{\text{S}}$, т. е.

$$\mu_{\text{А}}^{\text{S}} = \mu_{\text{А}}^{\text{I}} = \mu_{\text{А}}^{\circ} + RT \ln(x_{\text{А}}), \quad (15)$$

где $\mu_{\text{А}}^{\circ}$ — стандартный химический потенциал вещества в растворе; R — газовая постоянная; T — температура °К; $x_{\text{А}}$ — мольная доля вещества А в растворе. Остальные обозначения объяснены выше.

В неравновесной системе компонент из фазы, в которой его химический потенциал больше, будет самопроизвольно переходить в фазу системы, в которой он меньше, т. е. с термодинамической точки зрения процесс растворения возможен, когда $\mu_{\text{А}}^{\text{S}} > \mu_{\text{А}}^{\text{I}}$.

Для оценки равновесия реакции обычно пользуются константой равновесия K_x , выводимой из серии подобных уравнений для любой реакции типа $A + B = C + D$, выражающей закон действующих масс:

$$K_x = \frac{x_{\text{C}} \cdot x_{\text{D}}}{x_{\text{A}} \cdot x_{\text{B}}}. \quad (16)$$

Каждое взаимодействие между жидкостью и твердым телом можно рассматривать как определенную химическую реакцию, начальными продуктами которой являются ионы, находящиеся в растворе, а конечными — твердое вещество, с которым они находятся в равновесии. Энергетически каждая реакция выражается суммой свободных энергий образований продуктов реакции в их свободном состоянии ($\Delta G_{\text{пр реакц}}^{\circ}$) минус сумма свободных энергий образований исходных реагирующих веществ в их свободном состоянии ($\Delta G_{\text{реакц вещ.}}^{\circ}$, т. е.

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{пр реакц}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{реакц вещ.}}^{\circ}, \dots \quad (17)$$

Свободная энергия реакции ($\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$) связана с константой равновесия следующей зависимостью:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = -RT \ln K_x, \quad (18)$$

которая при 25° С и 1 атм давления принимает вид:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = -1,364 \lg K_x. \quad (19)$$

С точки зрения химической кинетики процесс растворения можно рассматривать как химическую реакцию, происходящую на границе раздела двух фаз¹. Всякая гетерогенная реакция состоит из трех ступеней: поступления растворителя к поверхности твердого вещества, реакции взаимодействия растворителя и твердого вещества и отвода растворенного в воде материала от поверхности реакции. Скорость процесса растворения складывается из суммы скоростей всех трех его ступеней. Однако если какая-нибудь из них несоизмеримо мала по сравнению со скоростями двух других, то скорость растворения определяется только скоростью этого наиболее медленно идущего процесса. Если наиболее медленной стадией растворения являются межфазовые процессы, то реакция идет по химической кинетике; если отвод прореагировавшего вещества осуществляется благодаря процессам диффузии, то реакция идет по диффузионной кинетике.

В результате работ Д. А. Франк-Каменецкого (1967), А. Б. Здановского (1956) и ряда других исследователей получила распространение новая диффузионно-кинетическая теория гетерогенных процессов, развившаяся из двух противопоставленных друг другу теорий: диффузионной теории (Нернст и др.) и теории, учитывающей превращение на границе фаз (Мьямото). Диффузионно-кинетическая теория растворения признает равное право за обеими названными процессами, т. е. процесс растворения различных веществ в воде определяется одновременно и диффузионными, и межфазовыми процессами и описывается уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_v (C_H - C) F, \quad (20)$$

где x — количество вещества, перешедшего в раствор; K_v — константа скорости растворения; C_H — предельное насыщение; C — концентрация раствора; F — поверхность растворения.

Константа скорости растворения определяется уравнением

$$\frac{1}{K_v} = \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta}, \quad (21)$$

где γ — коэффициент межфазового процесса растворения; β — коэффициент диффузионного процесса растворения. Если $\gamma \geq \beta$, то растворение лимитируется диффузионными процессами, если $\gamma < \beta$, то межфазовыми. Иными словами, возможны три типа процесса растворения: чисто диффузионный, чисто кинетический и диффузионно-кинетический, характеризующийся сравнимыми коэффициентами скорости межфазового процесса и диффузии. Для диффузионного типа растворения, по А. Б. Здановскому, основными признаками являются: зависимость скорости растворения от скорости и направления движения растворителя, зависимость коэффициента скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости, сравнительно невысокие значения температурного коэффициента.

Отличительными особенностями недиффузионного типа растворения солей являются: постоянство скоростей растворения при различных скоростях движения растворителя, очень малые абсолютные значения коэффициента скорости растворения и быстрое их увеличение с повышением температуры растворителя.

Зависимость коэффициента скорости растворения солей от скорости движения растворителя при диффузионном характере растворения в общем виде выражается уравнением:

$$K_v = \text{const } v^m, \quad (22)$$

где m — показатель степени.

¹ Подобный же механизм характеризует реакции гидролиза, гидратации, адсорбции и т. д.

Зависимость коэффициента скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости выражается уравнением

$$K_v = \frac{\epsilon_1 \cdot D^{2/3}}{\nu^{1/3}}, \quad (23)$$

где ϵ_1 — постоянная для всех диффузионно-растворяющихся солей при определенных условиях опыта; ν — коэффициент кинематической вязкости.

По данным А. Б. Здановского, большинство солей, в том числе широко распространенные в природе галит и гипс, характеризуются чисто диффузионным типом растворения, для ангидрита характерен чисто кинетический, межфазовый тип растворения.

Н. А. Каражановым (1959) получены прямолинейная зависимость изменения линейной скорости растворения $\frac{dl}{dt}$ гипса от величины $t^{2/3}/\mu_{H_2O}$, что подтверждает диффузионное растворение гипса, и криволинейная — для ангидрита, что вместе с изменением K_v по мере повышения температуры свидетельствует о значительном проявлении межфазового процесса и не диффузионном характере растворения ангидрита в целом. Н. А. Каражановым получены следующие значения коэффициентов растворения гипса и ангидрита при различных температурах (табл. 8).

Таблица 8

Растворимость гипса и ангидрита

Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Ангидрит $CaSO_4$		Ангидрит $CaSO_4$	
t °C	K_v , см/сек	t °C	K_v , см/сек	t °C	$10^4 K_v$, см/сек	t °C	$10^4 K_v$, см/сек
7	0,00337	75	0,0166	3	1,0	90	53,0
25	0,0055	90	0,0227	25	2,2	96	75,8
35	0,0073	96	0,0257	50	8,5		
50	0,0096			75	27,0		

Как отмечает Д. А. Франк-Каменецкий (1967), для нахождения константы β — скорости диффузионного растворения, редко удается воспользоваться аналитическими расчетами. В большинстве случаев приходится пользоваться экспериментальными данными. Для обобщения выполненных в различных условиях экспериментов он рекомендует применять теорию подобия, основанную на том, что никакие реальные закономерности не могут зависеть от выбора системы единиц измерения и что всякая реальная закономерность может быть представлена в виде зависимости между безразмерными величинами, так называемыми критериями подобия. В наши цели не входит детальное рассмотрение этой задачи, введенной в практику Д. А. Франк-Каменецким (1967), П. А. Кулле (1949) и др. Отметим только что от величины β для ламинарного потока можно перейти к безразмерному критерию Нуссельта $Nu = \frac{\beta l}{D}$, где l — линейный размер, D — коэффициент диффузии.

Критерий Нуссельта для процессов вынужденной конвекции в свою очередь зависит от безразмерных критериев Прандтля $Pr = \frac{\nu}{D}$, характеризующего физические свойства среды, в которой происходит передача вещества, и Рейнольдса $Re = \frac{vD}{\nu}$, характеризующего движение жидкости, где v — линейная скорость движения жидкости. Зависимость между критериями для внешней задачи в общем виде имеет вид

$$Nu = k_1 \cdot Re^m \cdot Pr^n. \quad (24)$$

Для простейшего случая — продольного обтекания пластинки значения показателей степени $m = \frac{1}{2}$, $n = \frac{1}{3}$. Вычислив значение критерия Nu , можно легко перейти к константе скорости диффузионного растворения β .

Для описания процессов передачи вещества между растворяющейся поверхностью и потоком жидкости вводится понятие об эффективно-условном пограничном слое δ . В этом случае константа скорости диффузионного растворения $\beta = D/\delta$. Понятие о пограничном слое введено Нернстом, считавшим, что гетерогенные реакции определяются только диффузионными процессами, которые при достаточно быстром перемешивании протекают в тонком неподвижном слое у поверхности твердых тел; ширина этого слоя колеблется от 5 до 100 мк. Однако в результате экспериментальных работ при самых больших увеличениях неподвижный слой до сих пор не обнаружен. Так, движение жидкости наблюдалось на расстоянии 0,02—0,03 мк от поверхности.

В. Г. Левичем (1952) было введено понятие о диффузионно-пограничном слое, принципиально отличающееся от слоя Нернста. В диффузионно-пограничном слое учитывается движение жидкости, тогда как в слое Нернста жидкость считается неподвижной. В диффузионно-пограничном слое рассматривается конвективная и молекулярная диффузия, идущая как поперек слоя, так и в тангенциальном направлении. Диффузионно-пограничный слой не обладает четко выраженной границей. Он представляет собой область наиболее резкого изменения концентрации вещества, причем эффективная толщина диффузионного слоя зависит не только от свойства раствора и скорости его течения, но также от коэффициента диффузии и выражается зависимостью:

$$\delta = D^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \sqrt{\frac{x}{v_0}}. \quad (25)$$

Наиболее характерный из геологических процессов, связанных с растворением горных пород, — процесс карстообразования. Основными карстообразующими породами являются известняки, гипсы и каменная соль. Коротко остановимся на особенностях развития карста в гипсах и ангидритах. Растворимость гипсов изменяется от 2,09 в дистиллированной воде до 7,326 г/л при содержании в растворе 138,7 г/л хлористого натрия. Вследствие этого в природных условиях, где гипсы находятся в зоне более или менее активной циркуляции подземных вод, происходит их растворение, которое приводит к развитию карста как в толще гипсов, так и на их поверхности. Обычно карст не развивается повсеместно и равномерно по всей площади распространения воднорастворимых пород: карстовые пустоты, каверны и другие проявления возникают лишь в местах сосредоточенного притока агрессивных по отношению к гипсам подземных вод (Зверев, 1967а). Поскольку пути движения подземных вод в толще гипсов и ангидритов вследствие редкой трещиноватости и малой пористости этих пород весьма ограничены, карст в них прежде всего развивается на контакте с вышележащими водонепроницаемыми породами и уже во вторую очередь — по очень редкой и неравномерной системе трещин.

Наиболее активные формы современного гипсово-ангидритового карста в большинстве случаев приурочены к долинам рек, с которыми связаны участки наиболее активной циркуляции подземных вод, а также к районам земной поверхности, где гипсы залегают выше местного базиса эрозии (Макаренко, Зверев, 1970 в).

Карст в толще гипсово-ангидритовых отложений в основном проявляется в виде каверн и полостей, приуроченных к зонам повышенной трещиноватости и образующихся в итоге расширения стенок или на контакте с водонепроницаемыми породами. Наиболее интенсивное растворение происходит в начальных сечениях трещин вследствие большей растворяющей способности подземных вод. Скорость расширения трещин в гипсах измеряется единицами и десятками сантиметров в год. Размеры полостей в отдельных случаях

могут достигать нескольких десятков метров как в ширину, так и в высоту, образуя грандиозные пещеры. Наиболее крупной пещерой в гипсах на территории Советского Союза является Кунгурская, общая длина ходов которой составляет 4,6 км. Примером характерной, хотя и не крупной пещеры в гипсах является Барнуковская (Ильин, Капустин и др., 1960), которая состоит из ряда каналов с ответвлениями и камерами, имеющими овальное сечение с длинной вертикальной осью. Стенки пещеры гладкие отшлифованные или мелкобугристые с мелкими ячейками и бороздками. Пещера заложена в монолитном гипсе, который даже в ее стенах не носит каких-либо следов перекристаллизации и разрушения.

На поверхности земли процесс карстообразования находит свое выражение в рельефе в виде разнообразных воронок, котловин и иных проявлений, которые образуются в результате обрушения кровли карстовых полостей и заполнения их продуктами разрушения вышележащих отложений. В районе развития активного гипсово-доломитового карста такие провалы встречаются довольно часто и нередко приводят к разрушению или деформации находящихся вблизи промышленных и гражданских сооружений или полотна железных или шоссейных дорог (районы городов Дзержинска, Альметьевска, Казани, Уфы и др.).

Размеры карстовых провалов и воронок весьма различны, от нескольких до десятков метров, в диаметре и по глубине. Большой частью карстовые воронки образуют сложные извилистые цепочки, связанные с направлением региональной трещиноватости и движением подземных вод. Пространственно гипсовый карст в основном совпадает с участками распространения гипсов и ангидритов.

Таким образом, процессы растворения минерального вещества имеют широкое распространение при взаимодействии горных пород с подземными водами. С одной стороны, это взаимодействие приводит к растворению как отдельных зерен, так и значительных массивов горных пород, с другой — к переходу в подземные воды целого ряда химических элементов.

ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Равновесие между твердой и жидкой фазами

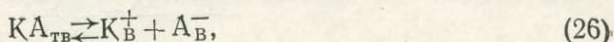
Природные водные растворы содержат практически все известные химические элементы, однако их количество в каждом конкретном случае далеко неодинаково. Одни элементы накапливаются в природных водах в очень больших концентрациях, превышающих сотни граммов в литре (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), другие отсутствуют в сравнительно малых количествах (около 1 г/л), а третьи — лишь в микроколичествах. Это в первую очередь объясняется большой разницей в растворимости отдельных минералов, которая зависит от целого ряда факторов: радиусов составляющих минералов ионов, валентности последних, типа межионной связи. В то же время растворимость тесным образом связана с внешними интенсивными параметрами: температурой и давлением и особенно с составом природных вод и электрохимическими показателями среды.

Обычно лучше растворимы минералы с ионным типом связи, например сульфаты; сульфиды, характеризующиеся ковалентным типом связи, растворимы значительно хуже. Для минералов с ионным типом связи растворимость растет с увеличением радиуса иона и уменьшением его валентности. Так, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 легко растворимы, а CaSO_4 и CaCO_3 — намного хуже. Б. К. Яцимирский показал, что ионные соединения тем прочнее, чем меньше разница между радиусами составляющих его ионов. Поэтому, например, Ba^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} , имеющие соответственно радиусы 1,29; 1,26 и 1,10 Å,

образуют труднорастворимые соединения с SO_4^{2-} ($R_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,95 \text{ \AA}$), причем наименее растворим BaSO_4 . В то же время радиус иона Mg^{2+} составляет $0,65 \text{ \AA}$ и, например, MgSO_4 растворим гораздо лучше.

Произведение растворимости

В общем виде равновесие между жидкой и твердой фазами описывается уравнением:



где $\text{KA}_{\text{ТВ}}$ — любое химическое соединение или минерал; $\text{A}_\text{В}^-$ и $\text{K}_\text{В}^+$ — продукты его растворения.

Равновесие этой реакции в соответствии с законом действующих масс имеет вид:

$$\frac{M_{\text{K}_\text{В}^+} \cdot M_{\text{A}_\text{В}^-}}{\text{KA}_{\text{ТВ}}} = M_{\text{K}_\text{В}^+} \cdot M_{\text{A}_\text{В}^-} = L, \quad (27)$$

где M — концентрация ионов в водном растворе ($\text{KA}_{\text{ТВ}} = 1$); L — константа равновесия реакции растворения, называемая произведением растворимости.

Эти уравнения применимы лишь к идеальным растворам. Для перехода к реальным необходимо оперировать с так называемыми термодинамическими концентрациями или активностями « a » данного вещества в растворе, которые учитывают взаимодействие ионов в растворе между собой. Для перехода к ним от фактических аналитических концентраций вводятся коэффициенты активности, имеющие различные значения в зависимости от шкалы концентрации. В качестве последней обычно используют моляльные (M), молярные (C) и молярной доли (N) концентрации, для которых соответствующие активности равны $a_{(M)} = \gamma M$, $a_{(C)} = \gamma C$ и $a_N = fN$, где γ , γ и f — соответственно моляльный, молярный и рациональный коэффициенты активности.

После замены концентраций активностями уравнение (27) приобретает вид:

$$L = a_{\text{K}_\text{В}^+} \cdot a_{\text{A}_\text{В}^-} = M_{\text{K}_\text{В}^+} \cdot M_{\text{A}_\text{В}^-} \cdot \gamma_{\text{K}_\text{В}^+} \cdot \gamma_{\text{A}_\text{В}^-}. \quad (28)$$

Уравнение произведения растворимости, например, для водного раствора сульфата кальция тогда будет следующим:

$$L_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^+ \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^-. \quad (29)$$

Обычно в это уравнение вместо коэффициента активности ионов вводят значение среднего коэффициента активности соли (γ_{\pm}), после чего оно преобразуется в

$$L_{\text{CaSO}_4} = \gamma_{\text{CaSO}_4}^{\pm 2} \cdot M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (30)$$

Константа равновесия реакции растворения (произведение растворимости), как и любой реакции, зависит от свободной энергии реакции ($\Delta G_{\text{реакц}}^0$), с которой она связана следующей зависимостью:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -RT \ln K_{\text{раств}}, \quad (31)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. При $298,15^\circ \text{K}$ $\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -1,364 \lg K_{\text{раств}}$.

Изменение константы равновесия с температурой имеет прямую пропорциональную связь со свободной энергией образования при той же температуре, поэтому мы рассмотрим только закономерности изменения последней.

При постоянном давлении

$$(\Delta G)_T = (\Delta H)_T - T (\Delta S)_T, \quad (32)$$

где ΔH и ΔS — соответственно изменения энтальпии и энтропии. Интегрируя (при постоянном давлении) от T_0 до T , получаем

$$(\Delta G)_{T_0}^0 = (\Delta H)_{T_0}^0 - T (\Delta S)_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T (\Delta C)_P^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{(\Delta C)_P^0}{T} dT. \quad (33)$$

В законченной форме зависимость изменения произведения растворимости с температурой выражается уравнением Ван-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_{KA}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (34)$$

Изменение свободной энергии образования с переменной давления описывается уравнением:

$$(\Delta G)_{T_0}^P = (\Delta G)_{T_0}^0 + P (\Delta V)_{T_0}, \quad (35)$$

откуда следует, что если изменение объема во время реакции равно нулю ($\Delta V = 0$), то давление не оказывает никакого влияния на равновесие. Однако в реальных природных условиях взаимодействующие горные породы и подземные воды находятся соответственно под литостатическим и гидростатическим давлением, величины которых обычно не равны.

Если $P_{ТВ}$ — литостатическое, а P_B — гидростатическое давление, то изменение свободной энтальпии

$$d(\Delta G) = (\Delta V_{ТВ}) dP_{ТВ} + (\Delta V_B) dP_B, \quad (36)$$

где $(\Delta V_{ТВ})$ и (ΔV_B) — изменение объема твердых и жидких фаз.

После интегрирования уравнение приобретает вид:

$$(\Delta G)^{P_{ТВ}, P_B} = (\Delta G)_{T_0}^0 + \int_1^{P_{ТВ}} (\Delta V_{ТВ}) dP_{ТВ} + \int_1^{P_B} (\Delta V_B) dP_B. \quad (37)$$

Если $P_B = \lambda P_{ТВ}$ (λ — коэффициент пропорциональности), (Керн и Вайсброд, 1966), то

$$(\Delta G)_{T_0}^{P_{ТВ}} = (\Delta G)_{T_0}^0 + \int_0^{P_{ТВ}} [(\Delta V_{ТВ}) + \lambda (\Delta V_B)] dP_{ТВ}. \quad (38)$$

Особенности определения величины произведений растворимости рассмотрим на примере широко распространенных в природе сульфата и карбоната кальция.

Реакция растворения сульфата кальция $\text{CaSO}_{4ТВ} = \text{Ca}_B^{2+} + \text{SO}_{4В}^{2-}$. Свободная энергия этой реакции выражается уравнением

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = (\Delta G_{\text{Ca}_B^{2+}}^0 + \Delta G_{\text{SO}_{4В}^{2-}}^0) - \Delta G_{\text{CaSO}_{4ТВ}}^0, \quad (39)$$

где $\Delta G_{\text{Ca}_B^{2+}}^0 = -132,18$ ккал, $\Delta G_{\text{SO}_{4В}^{2-}}^0 = -177,34$, $\Delta G_{\text{CaSO}_{4В}}^0 = -315,56$ ккал.

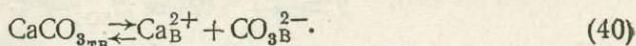
Значения стандартных свободных энергий образования участвующих в реакции веществ взяты по И. К. Карпову, С. А. Кашину, В. Д. Пампуре (1968). В итоге $\Delta G_{\text{реакц}}^0 = +6,04$ ккал.

Тогда из уравнения (31) $L_{\text{CaSO}_4} = 3,72 \cdot 10^{-5}$.

Величина произведения растворимости может быть также определена по экспериментальным данным растворимости. Для сульфата кальция были использованы данные Э. Б. Штерниной (1949) о растворимости гипса в растворах хлористого натрия при температуре 25°C и атмосферном давлении. По методу С. Глестона (1951) построена зависимость моляльных концентраций сульфата кальция от квадратного корня из ионной силы, которая экстраполирована до бесконечного разведения ($\mu = 0$, $\gamma_{\pm} = 1$), когда $L_{\text{CaSO}_4}^{1/2}$ равно экстраполированному значению моляльной концентрации

сульфата кальция (M_{\pm}) (рис. 12). Согласно этой зависимости $L_{CaSO_4}^{1/2} = 6,1 \cdot 10^{-3}$, откуда $L_{CaSO_4} = 3,72 \cdot 10^{-5}$.

Подобным же образом можно определить и произведение растворимости карбоната кальция:



Значения свободных энергий образований, необходимые для вычисления L_{CaCO_3} , следующие: $\Delta G^0_{CaSO_{4,ТВ}} = -269,780$ и $\Delta G_{CO_3^{2-}_B} = -126,220$ ккал, откуда $L_{CaCO_3} = 4,56 \cdot 10^{-9}$.

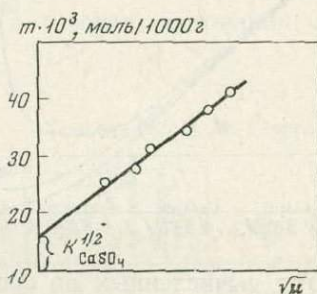


Рис. 12. Термодинамическая активность сульфата кальция при $\mu = 0$

Определение произведения растворимости $CaCO_3$ выполнено С. С. Заводновым (1965), по данным которого $L^0_{CaCO_3} = 3,98 \cdot 10^{-9}$.

Приведенные данные показывают, что определения произведения растворимости различных соединений, выполненные экспериментальным и термодинамическим методами, дают довольно близкие результаты, и оба эти метода практически могут быть использованы.

Значения произведений растворимости карбоната и сульфата кальция в диапазоне температур от 0 до 80° приведены в табл. 9.

Таблица 9

Изменение произведенной растворимости сульфата и карбоната кальция в зависимости от температуры

T, °C	$L_{CaSO_4} \cdot 10^8$		T, °C	$L_{CaCO_3} \cdot 10^8$		T, °C	$L_{CaSO_4} \cdot 10^8$		$L_{CaCO_3} \cdot 10^8$
	по В. П. Звереву (1967а)	по С. С. Заводному (1965)		по В. П. Звереву (1967а)	по С. С. Заводному (1965)		по В. П. Звереву (1967а)	по С. С. Заводному (1965)	
0	3,22	5,50	18	3,66	4,31	50	3,22	2,32	
5	3,42	5,18	25	3,72	3,84	60	—	1,82	
10	3,55	4,84	40	3,74	2,88	70	—	1,40	

Коэффициенты активности

Коэффициенты активности отдельных ионов не могут быть определены непосредственно, и при вычислении произведения активностей какого-либо вещества обычно заменяются так называемым средним коэффициентом активности соли, который находится с ними в следующей зависимости:

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma^+)^{\nu^+} \cdot (\gamma^-)^{\nu^-}]^{\frac{1}{\nu_{\pm}}}, \quad (41)$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности растворенной соли; γ^+ — коэффициент активности положительного иона; γ^- — коэффициент активности отрицательного иона; ν^+ — число молей положительного иона; ν^- —

число молей отрицательного иона; ν^\pm — общее число молей ионов, образующихся из одного моля соли, $\nu^+ = \nu^+ + \nu^-$. Для сульфата кальция, например, при $\nu^+ = 1$, $\nu^- = 1$ и $\nu^\pm = 2$ уравнение (41) приобретает вид:

$$\gamma^\pm_{\text{CaSO}_4} = (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{1/2}. \quad (42)$$

По этому уравнению средний коэффициент активности сульфата кальция можно получить исходя из значений коэффициентов активности ионов

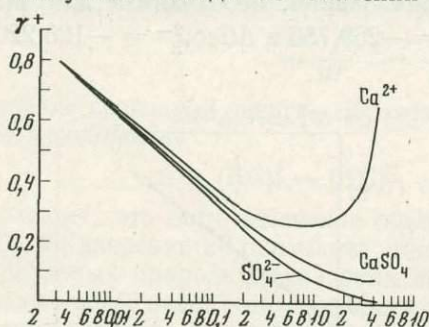


Рис. 13. Кривые зависимости коэффициентов активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и среднего коэффициента активности CaSO_4 от ионной силы раствора

Ca^{2+} и SO_4^{2-} , вычисленных по средним коэффициентам активности солей CaCl_2 и K_2SO_4 при условии, что

$$\gamma_{\text{KCl}}^\pm = \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}. \quad (43)$$

В этом случае уравнения для определения коэффициентов активности ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} имеют вид:

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\gamma_{\text{K}_2\text{SO}_4}^\pm}{\gamma_{\text{KCl}}^\pm} \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\gamma_{\text{CaCl}_2}^\pm}{\gamma_{\text{KCl}}^\pm}. \quad (44, 45)$$

Результаты расчетов коэффициентов активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и средних коэффициентов активности сульфата кальция приведены на графике рис. 13. Он показывает, что коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} близки друг другу лишь при малых значениях ионной силы (до 0,1). При ее больших значениях коэффициенты активности значительно отличаются друг от друга, причем средний коэффициент активности сульфата кальция более близок к коэффициенту активности SO_4^{2-} .

Определение среднего коэффициента активности SO_4^{2-} возможно также по экспериментальным данным о растворимости гипса в растворах других солей по уравнению:

$$\gamma_{\text{CaSO}_4}^\pm = \frac{L_{\text{CaSO}_4}^{1/\nu}}{C^\pm}, \quad (46)$$

где C^\pm — средняя концентрация гипса в данном растворе при стехиометрических концентрациях.

Поскольку вычисление средних коэффициентов активности по экспериментальным данным возможно лишь для отдельных значений ионной силы и температуры, при которых происходил эксперимент, для широких определений такой метод непригоден. Поэтому для характеристики зависимости коэффициента активности от концентрации, особенно в присутствии посторонних электролитов, Льюис и Рендал и ввели понятие ионной силы, учитывающей удельное электростатическое взаимодействие разноименных ионов и определяемой на основании данных химического анализа воды.

В молярном выражении концентраций величина ионной силы

$$\mu = \frac{1}{2} \sum M_i \cdot z_i^2, \quad (47)$$

где z_i — заряд ионов.

Зависимость коэффициента активности от ионной силы и конкретных термодинамических условий выражает уравнение Дебая — Хюккеля:

$$\ln \gamma_i = - \frac{N \cdot \varepsilon^2 \cdot z^2 \cdot \chi}{2DRT} \cdot \frac{1}{1 + \chi a}, \quad (48)$$

где

$$\chi = \left(\frac{8\pi \cdot N^2 \cdot \varepsilon^2}{1000 DRT} \mu \right)^{1/2}; \quad (49)$$

ε — заряд электрона; D — диэлектрическая постоянная воды; T — температура, °К; N — число Авогадро; R — газовая постоянная; a — средний эффективный диаметр ионов.

Таблица 10

Значение констант из уравнения Дебая — Хюккеля (по Р. М. Гаррелсу, 1962)

Температура, °С	A	B · 10 ⁻⁸	Температура, °С	A	B · 10 ⁻⁸	Температура, °С	A	B · 10 ⁻⁸
0	0,4883	0,3241	25	0,5085	0,3281	45	0,5271	0,9914
5	0,4921	0,3249	30	0,5130	0,3290	50	0,5319	0,3329
10	0,4960	0,3258	35	0,5175	0,3297	55	0,5371	0,3338
15	0,5000	0,3262	40	0,5221	0,3305	60	0,5425	0,3338
20	0,5042	0,3273						

После подстановки постоянных и перехода к десятичным логарифмам уравнение (48) приобретает вид, известный как уравнение Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{Az^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + aB \cdot \sqrt{\mu}}, \quad (50)$$

где A и B — коэффициенты, значения которых для определения величин температуры, по данным Р. Гаррелса (1962), приведены в табл. 10.

Из-за существенного влияния ионов друг на друга при увеличении концентрации раствора, а также так называемого высаливающего эффекта, применение уравнения (50) ограничено минерализацией порядка 10—15 г/л.

Для более концентрированных растворов в уравнение Дебая—Хюккеля Бернстедом была внесена поправка, учитывающая обуславливающую эффект высаливания ориентировку молекул растворителя вокруг растворенных ионов, после чего уравнение (50) приобрело вид:

$$\lg \gamma_i \pm = - \frac{Az^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}} + C\mu. \quad (51)$$

Величина C в этом уравнении определяется исключительно на основании эмпирических данных. Определение C в уравнении Дебая — Хюккеля — Бернстеда может быть выполнено по методу, предложенному Э. А. Гуггенгеймом и Дж. Пру (1958), который заключается в следующем. Если из обеих частей уравнения произведения растворимости сульфата кальция извлечь квадратный корень, оно приобретает вид:

$$S_0 = \gamma \pm M, \quad (52)$$

где $S_0 = L_{CaSO_4}^{1/2^0}$ — термодинамическая растворимость сульфата кальция в дистиллированной воде.

Логарифмируя уравнение (52) и подставив в него члены уравнения (51), получим

$$\lg S_0 = -\frac{Az^+ \cdot z^- \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}} + C\mu + \lg M. \quad (53)$$

Если $C = 0$, то

$$\lg S_0^1 = -\frac{Az^+ \cdot z^- \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}} + \lg M. \quad (54)$$

Вычитая из (54) (53), получаем выражение:

$$\lg S_0^1 = \lg S_0 + C\mu, \quad (55)$$

являющееся уравнением прямой, коэффициент C в котором — тангенс угла ее наклона к оси абсцисс.

Для сульфата кальция на основании экспериментальных данных о его растворимости в растворах NaCl (Штернина, 1949) $\lg \alpha$ в молярном выражении концентрации равен 0,0515. Уравнение коэффициента активности при 25° С и 1 атм общего давления приобретает вид:

$$\lg \gamma_{\text{CaSO}_4}^{\pm} \approx -\frac{2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,05\mu. \quad (56)$$

На основании изложенных методов построены кривые изменения среднего коэффициента активностей сульфата кальция в зависимости от ионной силы для температур от 0 до 40° С (рис. 14). Подобным же образом могут быть определены и коэффициенты активности для других соединений и ионов. Приведем лишь график (рис. 15), показывающий зависимость коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора в широком диапазоне ее изменения; в табл. 11 приведены величины коэффициентов активности ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в диапазоне ионной силы от 0,001 до 0,1. Определение величин произведений растворимости и коэф-

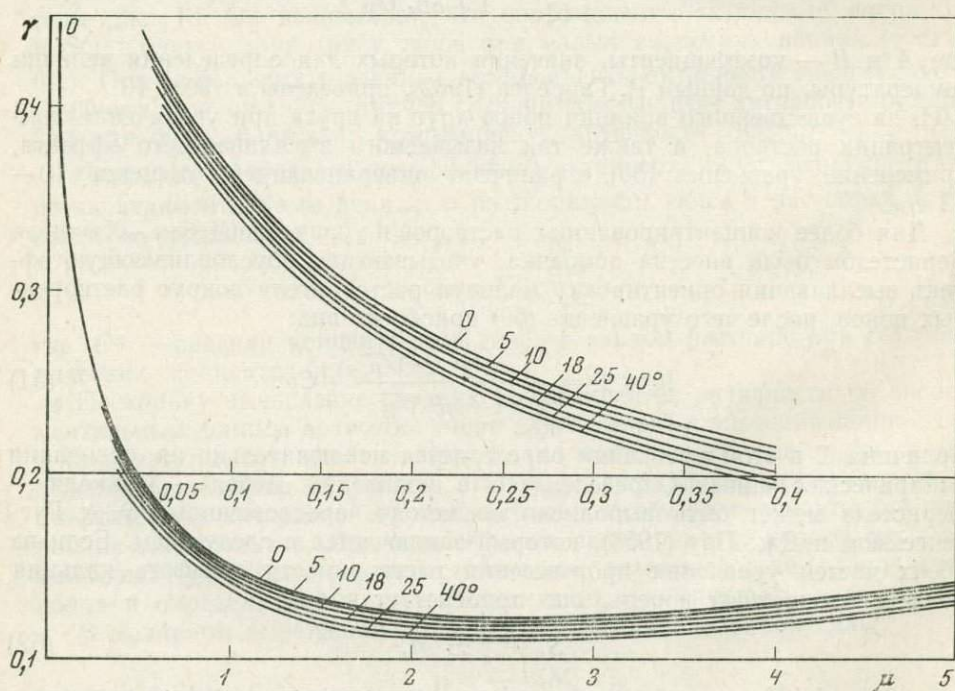


Рис. 14. Кривые изменения средних коэффициентов активности сульфата кальция в водных растворах в зависимости от ионной силы и температуры в интервале от 0 до 40° С

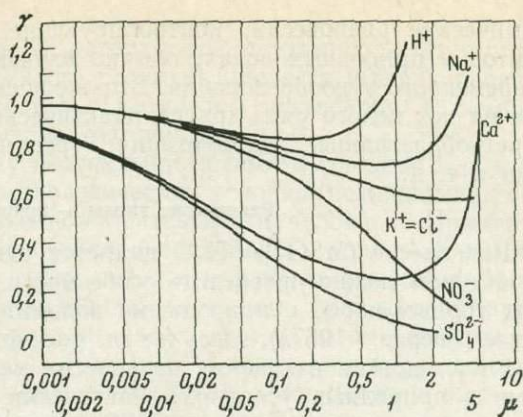


Рис. 15. Зависимость коэффициентов активности индивидуальных ионов от ионной силы раствора для некоторых ионов (по Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту, 1968)

коэффициентов активностей дает возможность рассчитать наличие или отсутствие равновесия между твердой фазой и природными водными растворами. Если $a_{K^+} \cdot a_{A^-} \geq L_{KA}$, то система $KA + H_2O$ находится в равновесии или в какой-то степени перенасыщена рассматриваемым соединением, при наличии определенных условий. Это соединение может выпасть из раствора; если $a_{K^+} \cdot a_{A^-} < L_{KA}$, то система $KA + H_2O$ неравновесна и будет происходить растворение твердой фазы.

Эти зависимости имеют огромное геохимическое значение, так как ими в значительной степени контролируются процессы переноса и накопления химических элементов в земной коре. В геологической практике гидрогео-

Таблица II

Коэффициенты активностей ионов HCO_3^- , Ca^{2+} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} для природных вод с μ от 0,001 до 0,1

Ионная сила	HCO_3^-	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
	по Т. К. Федоровой (1968)			по В. П. Звереву (1967)
0,001	0,965	0,871	0,865	0,875
0,005	0,927	0,750	0,745	0,750
0,10	0,901	0,676	0,664	0,660
0,015	0,883	0,630	0,615	0,610
0,020	0,868	0,596	0,577	0,570
0,025	0,857	0,579	0,550	0,530
0,030	0,850	0,550	0,525	0,500
0,035	0,838	0,523	0,510	0,480
0,040	0,829	0,504	0,487	0,460
0,045	0,822	0,497	0,472	0,445
0,050	0,817	0,483	0,460	0,430
0,055	0,811	0,472	0,445	0,416
0,060	0,805	0,462	0,435	0,403
0,065	0,800	0,452	0,423	0,390
0,070	0,796	0,443	0,413	0,378
0,075	0,790	0,435	0,403	0,365
0,080	0,787	0,430	0,396	0,352
0,085	0,781	0,420	0,396	0,341
0,090	0,778	0,414	0,380	0,330
0,095	0,774	0,407	0,373	0,322
0,100	0,762	0,401	0,366	0,315

химические равновесия, контролирующие присутствие химических элементов в природных водах, обычно изучаются применительно к условиям современного рудообразования. В то же время они оказывают большое влияние на ход целого ряда других практически важных процессов, таких, как карстообразование, кальматация трещин и эксплуатационных скважин и т. д.

Равновесие гипсы — природные воды

Равновесие $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ является одним из характерных примеров, на котором можно проследить особенности взаимодействия водно-растворимых горных пород с природными водами. Детально этот вопрос освещен ранее (Зверев, 1967а), здесь же мы рассмотрим ряд примеров, показывающих последствия изменения равновесия между подземными водами и гипсами в природных условиях. Фактически эти примеры показывают, как произведение растворимости CaSO_4 контролирует миграцию химических

Таблица 12
Химический состав и произведение активностей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} подземных вод гипсово-ангидритовой толщи артинского яруса в районе г. Дзержинска

№ скважины	Глубина отбора пробы, м	Минерализация воды, мг/л	Содержание ионов, мг/л						μ	γ_{Ca}^2	$\gamma_{\text{SO}_4}^2$	$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$
			$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-				
77	38,5	1276,6	39,3	15,7	316,6	27,3	780,1	97,6	0,035	0,510	0,480	$1,56 \cdot 10^{-5}$
72	35,2	1540,7	30,4	24,2	390,8	47,7	974,4	73,2	0,045	0,497	0,445	$2,18 \cdot 10^{-5}$
736	45,0	1602,1	57,5	20,9	382,4	14,2	991,7	135,4	0,044	0,499	0,448	$2,19 \cdot 10^{-5}$
723	67,5	1650,0	24,1	12,0	440,8	10,6	1058,8	103,7	0,043	0,501	0,451	$2,74 \cdot 10^{-5}$
732	48,5	913,3	0,8	25,0	39,1	39,1	508,6	111,0	0,025	0,579	0,530	$0,93 \cdot 10^{-5}$
738	42,6	1054,9	21,4	18,5	189,9	14,2	632,1	109,8	0,028	0,560	0,512	$1,22 \cdot 10^{-5}$
722	68,8	2286,0	28,1	36,1	589,6	10,6	1511,8	109,8	0,058	0,485	0,407	$4,33 \cdot 10^{-5}$
748	53,05	4379,6	637,1	94,6	626,9	674,5	2255,0	91,5	0,11	0,390	0,300	$4,27 \cdot 10^{-5}$
44	77,8	2232,5	12,2	19,4	645,3	13,6	1593,8	48,8	0,067	0,448	0,388	$4,62 \cdot 10^{-5}$
602	—	5888,5	1238,6	51,3	697,8	1753,7	2066,6	30,5	0,133	0,350	0,285	$3,74 \cdot 10^{-5}$

элементов (Ca и S) в подземных водах и какое значение эти процессы имеют в практической деятельности человека.

Район г. Дзержинска Горьковской области характеризуется широким развитием гипсового карста. Разрез представлен мощной (до 50—60 м) толщей песчаных аллювиальных отложений Оки, залегающей на размытой поверхности пермских отложений; последние образованы глинами и алевролитами татарского яруса, разрушенными известняками и доломитами казанского и гипсово-ангидритовой толщей артинского яруса (Ильин, Капустин, Коган и др., 1960). Проникновение подземных вод из мощной аллювиальной толщи к контакту между толщами или непосредственно в гипсово-ангидритовые породы создает возможность для их растворения и выноса выщелоченного материала.

Современное развитие карста, отражающееся на поверхности в виде провалов, может происходить лишь на участках интенсивного растворения сульфатных пород, которое возможно в местах отсутствия равновесия между ними и подземными водами. Сопоставление полей распространения подземных вод, неравновесных к CaSO_4 ($a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} < L_{\text{CaSO}_4} = 3,72 \cdot 10^{-5}$, табл. 12), показало, что действительно эти поля приурочены к выделенным И. А. Саваренским (1962) местам наиболее активного возникновения современных карстовых провалов. Там же где хорошо растворимые гипсы и подземные воды находятся в гидрогеохимическом равновесии, развития

карста не происходит, и провалы на поверхности отсутствуют. Отсутствие равновесия лишь создает возможность развития процесса выщелачивания, интенсивность которого определяется дефицитом насыщения подземных вод сульфатом кальция и скоростью их движения.

Нарушение равновесия между подземными водами и горными породами происходит при изменении гидрогеологических условий, возникающих под влиянием промышленно-хозяйственной деятельности человека. Примером подобного явления может служить район Камской ГЭС, долины Камы несколько выше г. Перми. Здесь в верхней части разреза коренных пород залегают переслаивающиеся аргиллиты и песчаники казанского яруса, а под ними — известковистые мергели, известняки и доломиты верхнего кунгура с довольно значительным (от 2 до 15%) содержанием рассеянного гипса. Далее следует ряд прослоев и линз гипса суммарной мощностью до 10 м, переходящих ниже в доломиты. Заканчивается разрез мощной до 120 м толщей ангидритов.

Проводящиеся режимные наблюдения показывают, что под влиянием эксплуатации гидротехнических сооружений на отдельных участках происходят изменения химического состава и опреснение минерализованных вод.

Таблица 13

Изменение химического состава подземных вод и сульфатно-кальциевого равновесия ($L_{CaSO_4} = 3,55 \cdot 10^{-5}$ при $10^\circ C$) в долине Камы в процессе эксплуатации гидротехнического сооружения

№ скважины	Время отбора пробы	Минерализация воды, мг/л	Содержание ионов, мг/л						μ	$\gamma_{CaSO_4}^+$	$(Ca^{2+} \cdot SO_4^{2-}) \cdot 10^6$
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na + K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻			
225	IX. 1960	11738,9	601,2	308,2	3085,2	3086,6	3835,2	103,7	0,258	0,252	3,82
	V. 1963	4327,7	464,9	103,6	302,9	741,5	2123,3	91,5	0,104	0,358	3,27
	IX. 1967	2942,4	464,9	55,5	377,0	233,0	1539,0	183,1	0,074	0,395	2,9
178	XI. 1957	11450	432,9	104,5	3346,7	2510,9	4975,8	79,3	0,242	0,258	3,45
	V. 1963	6149,1	364,7	156,9	1893,8	716,3	3890,8	86,7	0,142	0,320	3,28
	IV. 1967	3947,5	426,8	98,6	681,3	323,0	2345,5	67,1	0,098	0,363	3,92
173	XI. 1957	3164,5	162,3	67,3	749,6	196,8	1823,8	164,7	0,072	0,40	1,23
	V. 1963	1544,7	48,0	12,2	456,3	122,3	623,8	302,0	0,042	0,478	0,103
	IX. 1967	1275,1	24,0	7,4	386,6	105,3	385,2	335,5	0,022	0,574	0,079

В результате отмечается также и нарушение равновесия между подземными водами и гипсами (табл. 13). Определение дефицита насыщения подземных вод гипсом показало, что в 1966 г. произошло не только увеличение поля распространения неравновесных по отношению к сульфату кальция подземных вод по сравнению с 1956 г., но и значительное увеличение дефицита насыщения подземных вод сульфатом кальция на тех участках, где оно наблюдалось и раньше (рис. 16 и 17). Таким образом, вовлечение в миграцию хорошо растворимых разностей горных пород может в определенных условиях приводить к образованию значительных полостей, наличие и развитие которых необходимо учитывать в процессе хозяйственной деятельности человека (рис. 18).

Изменение гидрогеохимической обстановки и нарушение равновесия горные породы — подземные воды могут приводить к выпадению минералов из раствора и их накоплению в твердой фазе. В верхних частях земной

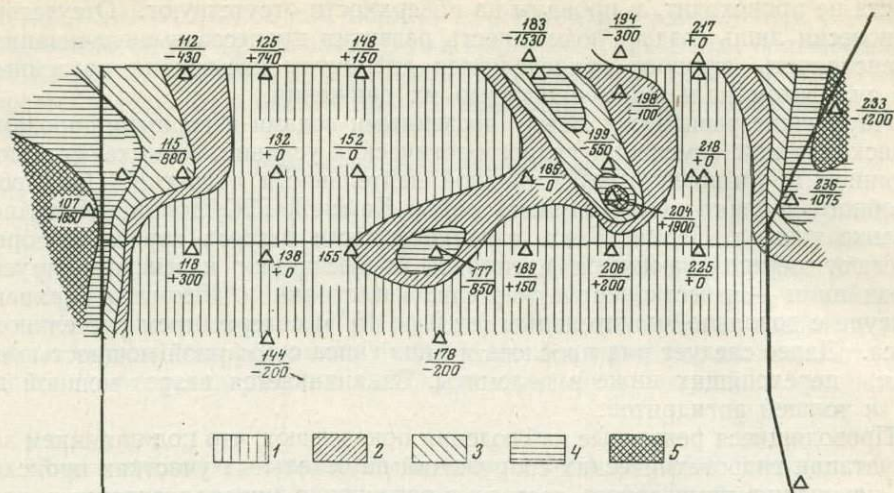


Рис. 16. Схема насыщенности сульфатом кальция подземных вод верхнесоликамских отложений в долине Камы (выше г. Перми) на 1957 г.

1 — подземные воды, насыщенные сульфатом кальция; 2—5 — дефицит насыщенности подземных вод сульфатом кальция, мг/л: 2 — <500, 3 — от 500 до 1000, 4 — от 1000 до 1500, 5 — >1500

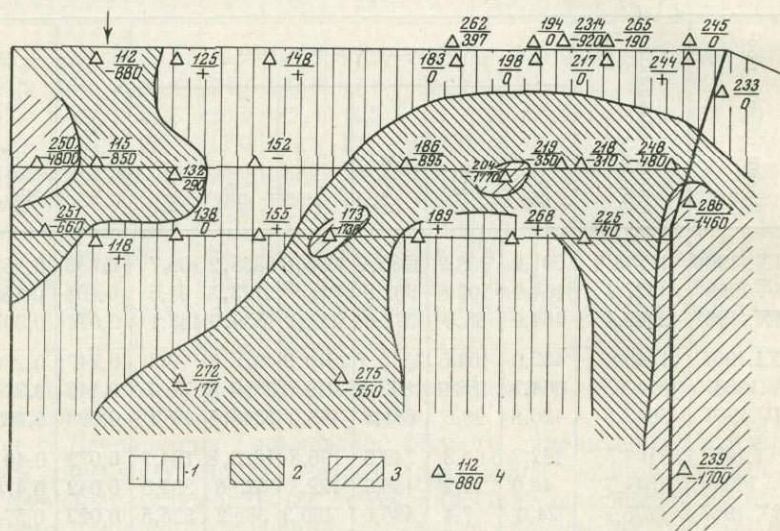


Рис. 17. Схема насыщенности сульфатом кальция подземных вод верхнесоликамских отложений в долине Камы (выше г. Перми) на 1966 г.

1 — подземные воды, насыщенные сульфатом кальция; 2—3 — дефицит насыщенности подземных вод сульфатом кальция, мг/л: 2 — <1000, 3 — >1000; 4 — пьезометр, вверху — его номер, внизу — дефицит насыщенности подземных вод сульфатом кальция; стрелка указывает направление движения вод р. Камы

коры этот процесс большей частью приводит к кальмации водопроводящих трещин (нарушение равновесия гипс — вода) вторичным гипсом. Механизм этого процесса во многом аналогичен выпадению гипса в нефтяных скважинах при эксплуатации нефти методом внутриконтурного обводнения, например, на Якушкинском месторождении (Куйбышевская область)¹.

Как подземные воды (скв. 8), находящиеся в нефтемещающих породах, так и закачиваемые воды неравногесны по стнщению к сульфату кальция

¹ Фактический материал для этого примера любезно представила Н. А. Данилова; автор приносит ей искреннюю благодарность.



Рис. 18. Карстовый провал, образовавшийся в 1957 г. в бассейне р. Суворовь у д. Михайловское Владимирской области. Фото И. А. Саваренского

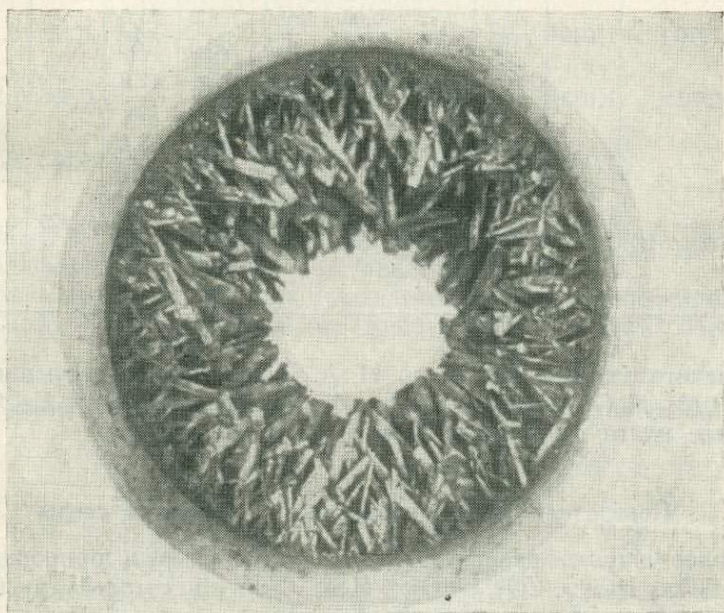


Рис. 19. Отложения гипса в нефтяной скважине

(табл. 14). Однако вследствие окисления серы, содержащейся в нефти (закачиваемые воды содержат растворенный кислород), а возможно и находящегося в породе пирита образуется значительное количество SO_4^{2-} , и в результате сульфатно-кальциевое равновесие в промежуточных водах (скв. 27, 133), как это было показано нами ранее (Зверев, 1965), смещается в сторону образования твердой фазы — гипса. Выпадение гипса происходит как в прилегающих к скважинам толщах пород, так и непосредственно в стволах скважин (рис. 19), что приводит к быстрому выходу их из строя. Химический состав твердых осадков, выпавших в эксплуатационной скв. № 119

Изменение химического состава и сульфатно-кальциевого равновесия ($L_{CaSO_4} = 3,74 \cdot 10^{-5}$) подземных вод Якушкинского нефтяного месторождения (химический состав по Н. А. Даниловой)

№ скважины	Горизонт	Дата отбора пробы	Уд. вес	Содержание ионов *						μ	γ_{CaSO_4}	$\left(\frac{Ca^{2+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{SO_4^{2-}} \right) \cdot 10^6$
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K ⁺			
8	A ₃	1966	1,0783	70,7	2,04	0,07	5,15	1,56	37,9	2,25	0,110	3,46
				1994,0	42,4	1,1	257	158	1652,5			
Закачиваемые воды				19,5	0,77	0,68	1,81	3,11	10,6	0,645	0,66	1,620
				550,8	16,4	11,3	90,5	25,6	462,4			
27	A ₃	VII.1969 г.	1,0759	67,4	2,47	0,12	5,25	2,59	43,3	2,229	0,110	4,07
				1916	51,5	2,0	262	213	1490			
27	A ₃	II.1970 г.	1,0698	59,9	2,71	0,18	4,65	2,52	30,3	2,004	0,112	4,65
				1965	56,5	2,9	232	207	1320			
133	A ₄	XII.1968 г.	1,0592	50,3	2,70	0,18	4,13	1,54	26,2	1,670	0,114	3,79
				1420	56,4	2,9	206	127	1440			
133	A ₄	II.1970 г.	1,0494	41,3	2,62	0,06	129,0	129,0	23,0	1,371	0,122	1,97
				1167	54,7	10,1	96,5	129,0	1005			
133	A ₄	V.1970 г.	1,033	26,2	2,78	0,30	2,65	1,35	12,9	0,896	0,144	3,86
				740	58	5,0	132	111	561			
10	A ₄	—	1,1582	147,9	1,29	0,08	8,94	2,00	83,2	4,533	0,124	4,64
				4170	27,0	1,3	446	165	3620			
10	A ₄	—	1,1468	135,5	1,24	0,19	9,34	3,33	71,5	4,227	0,120	4,33
				3820	25,8	3,2	466	274	3100			

* Числитель — г/л, знаменатель — мг экв/л.

Якушкинского месторождения, по Н. А. Даниловой, следующий (в %): CaO — 39,13; MgO — нет; SO₃ — 56,56; CaSO₄ — 96,15 и CaCO₃ — нет. Содержание влаги составляет 19,92%.

Показатели электрохимического состояния среды

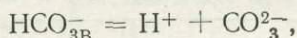
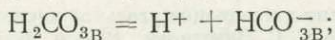
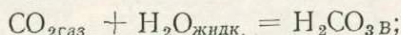
Наиболее широко распространенными анионами в природных водах являются Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HS⁻, OH⁻ и некоторые другие. Образующие ими с положительно заряженными ионами соединения, выпадающие в твердой фазе, обладают далеко неодинаковой растворимостью. Наиболее хорошо растворимы хлориды (за исключением AgCl). Большинство сульфатов также имеют высокую растворимость, однако некоторые из них, как, например, широко распространенные CaSO₄, BaSO₄, SrSO₄, сравнительно малорастворимы. Еще меньшей растворимостью обладает большая часть карбонатов, сульфидов и гидроокисей металлов. Поэтому содержание ионов CO₃²⁻, OH⁻ и S²⁻ в природных водах является важнейшим фактором, ограничивающим накопление большинства химических элементов, образующих положительно заряженные ионы. В свою очередь концентрация CO₃²⁻, OH⁻, S²⁻ в природных водах зависит от целого ряда условий, изменение которых может создавать как благоприятную, так и запрещающую обстановку для миграции этих ионов.

Концентрация водородных ионов¹

В результате диссоциации воды по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ образуются ионы H^+ и OH^- . Их концентрация определяется из закона действия масс уравнением (12). При 25°C $K_{\text{B}} = 10^{-14}$, т. е. при диссоциации чистой воды в одном литре будет находиться 10^{-7} грамм-ионов H^+ и 10^{-7} грамм-ионов OH^- (соответственно 10^{-7} и $1,7 \cdot 10^{-6}$ г).

В химических анализах концентрация ионов H^+ и OH^- в растворе описывается показателем рН ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$), изменение величины которого, как уже было показано выше, зависит от целого ряда факторов и в первую очередь от реакций между горными породами и природными водами, т. е. от процесса гидролиза и характера взаимодействия между водой и растворенной в ней углекислотой. Поэтому вопросы концентрации ионов OH^- и CO_3^{2-} в природных водах взаимосвязаны, и их необходимо рассматривать совместно.

В результате растворения CO_2 в воде возникают следующие реакции



которые описываются уравнениями констант устойчивости:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_{2\text{газ}}}} = K_{\text{CO}_2}, \quad (57)$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}, \quad (58)$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{HCO}_3}. \quad (59)$$

Поскольку в этих уравнениях фигурирует и ион H^+ , то устойчивость системы описывается также и уравнением 12.

Изменение величины ионного произведения воды и констант диссоциации углекислоты с температурой отражено в табл. 15, 16, 17. Необходимо

Таблица 15

Произведения растворимости воды вдоль геотермобары с начальным градиентом $50^\circ/\text{км}$ (по Ф. Г. Смиуту, 1968)

Глубина, км	t, °C	Давление, бар	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	Глубина, км	t, °C	Давление, бар	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	15	1	$4,5 \cdot 10^{-15}$	8,7	400	2300	$5,1 \cdot 10^{-10}$
1,7	100	450	$6,6 \cdot 10^{-13}$	11,7	500	3110	$1,9 \cdot 10^{-9}$
3,8	200	1010	$1,7 \cdot 10^{-11}$	15,4	600	4070	$5,5 \cdot 10^{-9}$
6,1	300	1610	$1,2 \cdot 10^{-10}$	20,0	700	5310	$1,5 \cdot 10^{-8}$

напомнить, что при высоких температурах рН нейтральной реакции выражается более низкими числовыми значениями и при 100°C составляет 6,45 против 7,0 при 25°C .

Влияние карбонатного равновесия на миграцию химических элементов в природных водах хорошо видно на примере областей разгрузки углекислых

¹ Раздел написан в соавторстве с Ф. Д. Ханларовым.

Таблица 16

Ионное производство воды вдоль кривой насыщенного пара воды
(по Ф. Г. Смигу, 1968)

V_{H_2O} , см ³ /г	t , °C	$K_{(H_2O)}$	V_{H_2O} , см ³ /г	t , °C	$K_{(H_2O)}$
1,0	25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	1,5	321	$2,7 \cdot 10^{-11}$
1,05	108	$6,3 \cdot 10^{-13}$	1,6	336	$2,7 \cdot 10^{-11}$
1,1	158	$2,8 \cdot 10^{-12}$	1,8	356	$2,1 \cdot 10^{-11}$
1,15	195	$6,2 \cdot 10^{-12}$	2,0	363	$1,3 \cdot 10^{-11}$
1,2	226	$1,0 \cdot 10^{-11}$	2,5	373	$5,0 \cdot 10^{-12}$
1,3	270	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3,0	374	$1,9 \cdot 10^{-12}$
1,4	300	$2,6 \cdot 10^{-11}$	4,0	373	$9,7 \cdot 10^{-14}$

Таблица 17

Изменение констант диссоциации угольной кислоты в зависимости
от температуры (по С. С. Заводнову, 1965 и Б. Н. Рыженко, 1963)

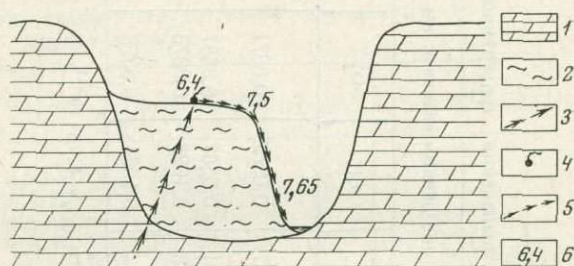
t , °C	Коэффициент раство- римости $CO_2 \cdot 10^{-2}$	Константы диссоциа- ции		t , °C	Коэффициент раство- римости $CO_2 \cdot 10^{-2}$	Константы диссоциа- ции	
		первая $K_{H_2CO_3} \cdot 10^7$	вторая $K_{H_2CO_3} \cdot 10^{11}$			первая $K_{H_2CO_3} \cdot 10^7$	вторая $K_{H_2CO_3} \cdot 10^{11}$
0	7,67	2,66	2,37	40	2,40	5,06	6,03
5	6,37	3,05	2,79	50	1,98	5,16	6,74
10	5,36	3,44	3,25	60	1,69	5,02	7,25
15	4,56	3,81	3,72	70	1,49	4,69	7,52
18	4,17	4,02	4,01	100	—	3,8	7,4
20	3,33	4,15	4,20	150	—	1,7	4,3
25	3,42	4,46	4,68	200	—	0,54	1,6
30	3,01	4,71	5,15	250	—	0,13	0,46
35	2,67	4,92	5,60	300	—	0,026	0,1

минеральных вод, где вследствие резкого изменения парциального давления CO_2 в подземных водах, поднимающихся к дневной поверхности, происходит выпадение травертинов. Весьма характерными углекислыми минеральными водами являются воды малоизученных источников долины р. Тутхун (левый приток р. Тертер, Азербайджанская ССР), приуроченных к вулканогенно-осадочным породам палеогена и верхнего мела. Воды характеризуются гидрокарбонатным кальциево-натриевым составом, имеют минерализацию 2—3 г/л и температуру 15—25° С. К большинству выходов минеральных вод (Готурлинская, Карасунская и Мозчайская группы источников) приурочены мощные поля травертинов.

Наиболее крупный источник в этом районе — Большой Готурлинский. В результате его деятельности возникло поле травертинов площадью 8500 м² и средней мощностью порядка 25 м. Образование травертинов происходит и в настоящее время. Основной выход источника расположен в центре травертинового поля и образует ручей, стекающий с его уступа в р. Тутхун (рис. 20). Изучение химического состава минеральной воды по пробам, отобранным непосредственно из грифона и в 30 м от источника, показывает существенное изменение химического состава, а также всех показателей, контролируемых карбонатным равновесием (табл. 18).

В первую очередь следует отметить резкое снижение растворенного CO_2 (от 850 до 46 мг/л). В результате смещения карбонатного равновесия возросли величина рН от 6,4 до 7,5 и концентрация карбонатного иона. Значительное увеличение произведения активностей карбоната кальция привело к энергетическому выпадению в осадок CaCO_3 , что в свою очередь вызывает значительное снижение концентрации иона Ca^{2+} (с 368,8 до 225,8 мг/л). Взяв за основу изменение концентрации иона Ca^{2+} , можно подсчитать, что всего из 1 л минеральной воды Большого Готурлинского источника выпадает 356 мг CaCO_3 . Подобная, даже более резкая картина отмечается и на примере проб из пробуренной на этом же месторождении мине-

Рис. 20. Схема травертинового поля Большого Готурлинского источника в бассейне р. Тутхун
1 — коренные породы; 2 — травертины; 3 — предполагаемые пути разгрузки минеральных вод; 4 — источник; 5 — сток минеральной воды; 6 — величины рН минеральных вод



ралльных вод скв. 4, где также по мере удаления от нее стока излившейся воды происходит выпадение травертинов (табл. 19).

Рассмотрение процессов взаимодействия воды с горными породами и растворенными газами, а также характера изменения величины рН различных типов природных вод позволяет вслед за Я. Б. Смирновым (1965) выделить следующие рН задающие системы.

Кислотная система, характеризующаяся $\text{pH} < 2$. В водах с таким значением рН обычно присутствуют свободные кислоты, чаще всего серная кислота. Подобные условия могут возникать лишь на отдельных локальных участках, свойственных вулканическим районам и зоне окисления сульфидных месторождений.

Гидролизная система с рН от 2 до 5. Как уже было показано выше, к этому приводит гидролиз минералов, представляющих собой соль, образованную катионами слабых оснований и анионами сильных кислот. Как отмечает Я. Б. Смирнов, примером таких вод могут служить рассолы Иркутского амфитеатра и Таджикской депрессии, а также термы вулканических районов и воды зоны окисления.

Буферная система с рН от 5 до 8,5. Величины рН в этих водах обуславливаются рассмотренным выше карбонатным равновесием. Подобными значениями рН характеризуется большинство природных вод. При этом воды, находящиеся в постоянном контакте с атмосферой, стремятся в кислую сторону, а контактирующие с карбонатами — в щелочную.

Гидролизная система с рН от 8,5 до 12,5. рН в этих водах обуславливается гидролизом минералов, содержащих соли сильных оснований и слабых кислот. Большей частью это воды, взаимодействующие с изверженными метаморфическими горными породами.

Я. Б. Смирнов выделяет также теоретически возможную щелочную систему с $\text{pH} > 12,5$. Однако подобные воды в природных условиях не встречены.

Возможность переноса гидроокиси металлов в ионной форме в зависимости от рН водного раствора определяется из следующей зависимости:

$$L_M(\text{OH}^-)_n = a_M \cdot a_{(\text{OH}^-)}^n \quad (60)$$

Из этого уравнения следует, что

$$a_M = L_M(\text{OH}^-)_n \cdot a_{\text{H}^+}^n \quad (61)$$

Таблица 18

Изменение химического состава Тутхунских минеральных вод в результате выпадения травертинов

Место отбора пробы	t, °C	pH	Еh, мв	Минерализация, г/л	Содержание ионов (по данным анализа), г/л						Содержание по расчетным данным, мг/л	
					Na+K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	CO _{2св}
Большой Готурлинский источник № 1	17,4	6,4	+345	2,4429	0,2256	0,3688	0,0437	0,0567	0,8571	1,3908	0,22	850
Ручей на травертиновом поле, в 30 м от источника	17,6	7,5	+325	1,8952	0,2305	0,2258	0,0454	0,0567	0,3587	0,9760	2,08	2,08
Скв. № 4	25,8	6,4	+285	3,1665	0,4243	0,3631	0,0498	0,1028	0,3373	1,8788	0,408	1010
Ручей, стекающий с травертинового поля, в 50 м от скважины	—	7,5	—	2,2577	0,4885	0,1372	0,14	0,1064	0,3373	1,1712	3,06	50,8

Примечание. При 18°C $K'_{H_2CO_3} = 3,94 \cdot 10^{-7}$, $K''_{H_2CO_3} = 3,91 \cdot 10^{-11}$; при 25°C $K'_{H_2CO_3} = 4,51 \cdot 10^{-7}$, $K''_{H_2CO_3} = 4,78 \cdot 10^{-11}$.

Таблица 19

Расчет изменения карбонатно-кальциевого равновесия Тутхунских минеральных вод в результате выпадения травертинов

Место отбора пробы	μ	$\gamma_{HCO_3^-}$	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$\gamma_{CO_3^{2-}}$	$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$	L_{CaCO_3}
Большой Готурлинский источник № 1	0,047	0,386	0,529	0,506	$9,1 \cdot 10^{-9}$	$4,38 \cdot 10^{-9}$
Ручей на травертиновом поле, в 30 м от источника	0,036	0,819	0,489	0,465	$4,45 \cdot 10^{-8}$	$4,38 \cdot 10^{-9}$
Скв. № 4	0,055	0,811	0,472	0,445	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$3,77 \cdot 10^{-9}$
Ручей, стекающий с травертинового поля, в 50 м от скважины	0,036	0,819	0,489	0,465	$3,98 \cdot 10^{-8}$	$3,77 \cdot 10^{-9}$

Например, $L_{\text{Fe}(\text{OH})_n} = 4,5 \cdot 10^{-40}$, отсюда, по М. Ф. Сташуку (1968):

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{a_{(\text{OH}^-)}^3} = 4,5 \cdot 10^3 \cdot a_{(\text{H}^+)}^3 \quad (62)$$

или

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = 2,65 - 3\text{pH}. \quad (63)$$

Значения произведений растворимости целого ряда гидроокисей металлов приведены в табл. 20.

Таблица 20

Произведения растворимости гидроокисей металлов (по данным из справочников)

Гидроокиси	$t, ^\circ\text{C}$	$L_{\text{M}(\text{OH})_n}$	Гидроокислы	$t, ^\circ\text{C}$	$L_{\text{M}(\text{OH})_n}$
Ag (OH)	25	$1,93 \cdot 10^{-8}$	Mn (OH) ₂	18	$4 \cdot 10^{-14}$
Al (OH) ₃	18	$5,1 \cdot 10^{-33}$	Ni (OH) ₂	25	$1,6 \cdot 10^{-14}$
As (OH) ₃	25	$8,5 \cdot 10^{-46}$	Pb (OH) ₂	25	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Bi (OH) ₃	18	$4,3 \cdot 10^{-31}$	Pb (OH) ₂	25	$n \cdot 10^{-24}$
Co (OH) ₂	25	$1,6 \cdot 10^{-18}$	Pt (OH) ₃	—	$4,0 \cdot 10^{-42}$
Ca (OH) ₂	18	$5,47 \cdot 10^{-8}$	Sb (OH) ₂	25	$n \cdot 10^{-25}$
Cr (OH) ₂	18	$2,0 \cdot 10^{-20}$	Sc (OH) ₃	25	$n \cdot 10^{-28}$
Cr (OH) ₃	25	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Sn (OH) ₂	25	$5 \cdot 10^{-26}$
Cu (OH) ₂	20	$2,2 \cdot 10^{-22}$	Sn (OH) ₄	25	$1 \cdot 10^{-56}$
Fe (OH) ₂	25	$1,65 \cdot 10^{-15}$	Te (OH) ₄	18	$7 \cdot 10^{-53}$
Fe (OH) ₃	17	$1,1 \cdot 10^{-36}$	Th (OH) ₄	25	$n \cdot 10^{-50}$
Ga (OH) ₃	25	$5 \cdot 10^{-37}$	Tl (OH) ₃	25	$1,4 \cdot 10^{-23}$
Hg (OH) ₃	18	$1 \cdot 10^{-26}$	Zn (OH) ₂	25	$1,3 \cdot 10^{-26}$
La (OH) ₂	18	$1,05 \cdot 10^{-21}$			
Mg (OH) ₂	25	$5,5 \cdot 10^{-12}$			

Таким образом, величина рН является важнейшим показателем, определяющим концентрации ионов OH^- и CO_3^{2-} , которые в свою очередь контролируют присутствие в растворе большинства химических элементов. Как показывают данные табл. 20, сравнительно большие количества металлов могут присутствовать в природных водах только при рН меньших 3—4, когда вследствие невысоких концентраций OH^- создаются условия для накопления металлов. Величина рН влияет также на значение окислительно-восстановительного потенциала, который определяет присутствие в растворе элементов с переменной валентностью.

Окислительно-восстановительный потенциал

Реакция между разновалентными ионами какого-либо элемента может быть выражена в общем виде формулой:



где M_B^{v+} — восстановленная и $M_B^{(v+n)+}$ — окисленная форма элементов с переменной валентностью (Гаррелс, 1962).

Иными словами процесс окисления — восстановления — это процесс, сопровождающийся передачей элементов от восстановленной формы к окисленной. Константа устойчивости этой реакции

$$K_{\text{ок.}-\text{вос.}} = \frac{a_{\text{M}^{(n+1)+}} \cdot e}{a_{\text{M}^{n+}}}. \quad (64a)$$

Соотношение между активностями ионов для подобных реакций зависит и от электростатического состояния системы, поэтому

$$\frac{a_{M^{(n+1)+}}}{a_{M^{n+}}} = \frac{K_{\text{окисл-восс}}}{e}, \quad (65)$$

где e — величина заряда.

Таким образом,

$$\ln K_{\text{окисл-восс}} = \ln \frac{a_{M^{(n+1)+}}}{a_{M^{n+}}} + \ln e, \quad (66)$$

и, исходя из уравнения (31), получаем, что

$$-\Delta G^0 \frac{M^{(n+1)+}}{M^{n+}} = RT \ln \frac{a_{M^{(n+1)+}}}{a_{M^{n+}}} + RT \ln e. \quad (67)$$

Поскольку изменение стандартной энергии представляет собой работу, совершаемую при переходе из стандартного состояния в равновесное и обусловливаемую электростатическими особенностями системы, то посредством ряда преобразований, учитывая, что работа электрического тока определяется произведением разности потенциала на количество перенесенного электричества, можно получить:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln e + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^{(n+1)+}}}{a_{M^{n+}}}. \quad (68)$$

Принимая, что $(E_1 - E_2) = Eh$ — потенциал полуэлемента, измеряемый относительно стандартного водородного электрода

$$-\frac{RT}{nF} \ln e = E^0 \quad (69)$$

(n — число электронов, E^0 — стандартный потенциал полуэлемента, т. е. напряжение полуэлемента, когда активность всех компонентов равна 1), получим, что

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{(v+n)+}}}{a_{M^v+}} \quad (70)$$

или

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{окисл форма}}{\text{восс форма}}. \quad (71)$$

Для системы $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ уравнение (72) приобретает вид:

$$Eh = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (72)$$

Поскольку содержание иона Fe^{3+} вследствие образования гидроокислов определяется величиной pH (уравнение 63), то

$$Eh = E^0 + 0,157 + 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg a_{Fe^{3+}}. \quad (73)$$

Таким образом, при определенных значениях активности ионов Eh является функцией только показателя концентрации водородных ионов (pH).

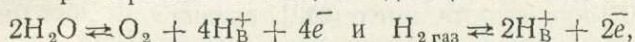
Как отмечает М. Ф. Стажук (1968), величина окислительно-восстановительного потенциала, являясь интенсивным параметром, характеризует только потенциал по отношению к нормальному водородному электроду. В том случае, когда $Eh = 0$, это не означает, что происходит стабилизация

Окислительных и восстановительных процессов, а только показывает, что данная система имеет такой же потенциал, как и нормальный водородный электрод. Положительное значение E_h означает, что рассматриваемая система является более окисленной по сравнению со стандартной водородной системой, а отрицательное значение E_h указывает, что данная система является восстановленной по сравнению со стандартной водородной системой.

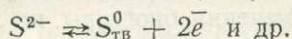
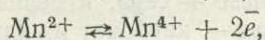
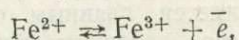
Каждая пара ионов с нормальной валентностью имеет свою «нейтральную» точку, определяемую потенциалом E^0 , так как при этом потенциале активность окисляемой формы равна активности восстановленной формы.

Причины, способствующие созданию определенного окислительно-восстановительного потенциала, очень сложны и в настоящее время не могут быть раскрыты в полной мере. М. Ф. Сташук (1968) отмечает, что в природной среде должны существовать процессы, подготавливающие условия для создания того или иного окислительно-восстановительного потенциала. К ним относятся биологические процессы и образование соединений, благодаря которым устанавливается тот или иной окислительно-восстановительный потенциал. В основном это химические элементы с переменной валентностью, причем потенциалопределяющей является максимально загруженная система. Под этим понимается случай, когда окисленная и восстановленная формы какой-либо пары находятся в системе примерно в одинаковых концентрациях, и эта пара доминирует над остальными.

Наиболее характерными потенциалзадающими системами являются



которые определяют пределы существования воды, а также



При этом если первая из систем может создавать весь диапазон значений E_h , то две последних стремятся к созданию E_h в окислительных и восстановительных средах.

Природным водам свойствен широкий диапазон значений окислительно-восстановительного потенциала, который может изменяться от $+1000 \text{ мв}$ в перегретых водах областей современного вулканизма до -350 мв в сероводородных горячих водах глубоких зон земной коры.

А. В. Щербаков (1956, 1968) выделяет три основных типа геохимических обстановок в природных водах.

Окислительная — характеризуется значениями E_h выше $+ (100 - 150) \text{ мв}$, присутствием свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей форме своей валентности (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}).

Переходная окислительно-восстановительная — характеризуется неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода и величинами E_h от $+100$ до 0 мв . В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов.

Восстановительная — определяется значениями E_h меньше 0 мв . В подземных водах присутствуют металлы низких степеней валентности: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+} , а также сероводород.

Как уже сказано выше, величины E_h и pH взаимосвязаны, поэтому большое значение приобретают предложенные Пурбе и введенные в практику геохимических исследований Р. М. Гаррелсом (1962) диаграммы в координатах $E_h - pH$.

Л. Г. М. Баас-Бекингом, И. Р. Капланом и Д. Муром (1963) обработаны результаты более 4000 определений величин E_h и pH в природных водах, сведенные в обобщающей диаграмме (рис. 21). Потенциал водной среды,

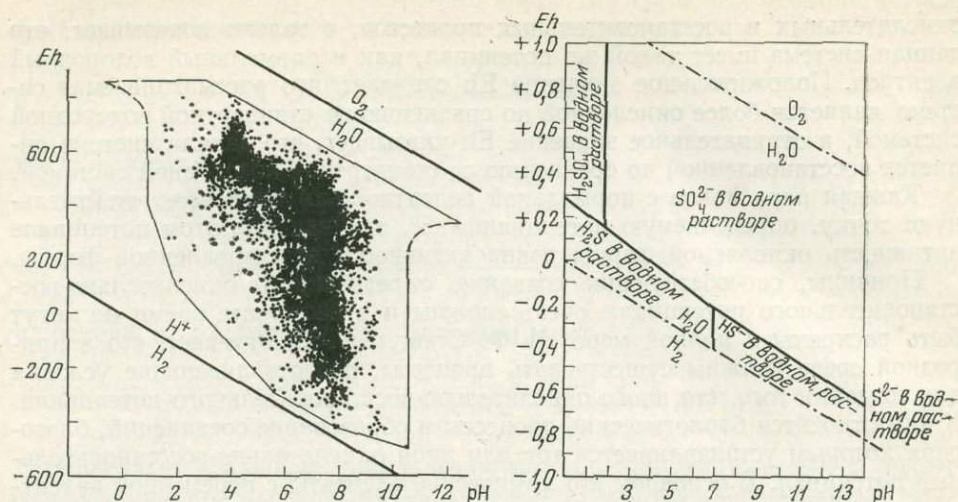


Рис. 21. Распределение значений Eh и pH в природных водных средах (по Л. Г. Басс-Бекингу, Л. Р. Каплану и Д. Муру, 1963)

Рис. 22. Диаграмма устойчивости серосодержащих соединений в воде (по Р. М. Гаррелсу, 1962)

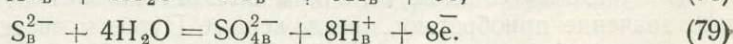
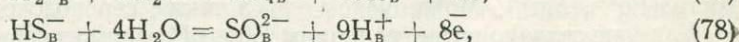
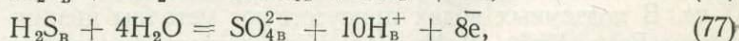
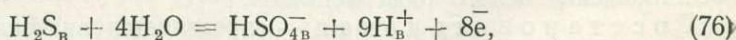
под которым авторы понимают амплитуду потенциала протонного и электронного состояния, определяется главным образом окислением — восстановлением в системе железо — сера, изменениями в равновесии угольная кислота — гидрокарбонат — карбонат и гидролизом сульфатов железа. В основной части эти изменения биогенны, но значительную роль играют также и геохимические реакции, как, например, первая стадия окисления пирита и т. д. В качестве примера рассмотрим диаграмму устойчивости серосодержащих компонентов (рис. 22). Главными серосодержащими компонентами являются SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2S , HS^- , S^{2-} , S^0 . В кислой восстановительной среде устойчивым серосодержащим компонентом является H_2S , диссоциирующий на HS^- и S^{2-} , константы диссоциации этих ионов в соответствии с законом действия масс описываются уравнениями:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{H}_2\text{S}}^1 \quad (74)$$

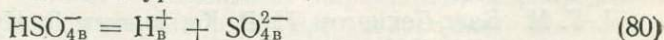
$$\text{и} \quad \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_{\text{H}_2\text{S}}^2 \quad (75)$$

Изменение величин в зависимости от температуры отражено в табл. 21. Поскольку в уравнения (74, 75) входит ион водорода, то при увеличении его концентрации в растворе, т. е. с ростом pH, в растворе накапливаются ионы H_2S и S^{2-} .

Окисление H_2S , HS^- и S^{2-} , по Р. М. Гаррелсу (1962), выражается следующими реакциями:



Все эти уравнения, так же как и уравнение



показывают реакции перехода от поля преобладания того или иного серо-

содержащего соединения в координатах Eh — pH, так как при равенстве активностей граница его будет зависеть только от величины Eh и pH.

Как отмечает Р. М. Гаррелс (1962), соотношения, показанные на диаграмме (см. рис. 22), не зависят от валового содержания серы, а характеризуют только те условия, в которых отношение серосодержащих компонентов равно единице. Рассматривая насыщенность природных вод какого-либо соединения, следует исходить из предположения, что активность иона в пределах поля его преобладания будет равна суммарной активности растворенной серы.

Таблица 21

Значение констант диссоциации H₂S (по С. С. Заводнову, 1965)

t, °C	K' _{H₂S} · 10 ⁷	K ² _{H₂S} · 10 ¹³	t, °C	K' _{H₂S} · 10 ⁷	K ² _{H₂S} · 10 ¹³
15	0,96	0,96	40	2,54	2,49
20	1,28	1,16	50	3,17	3,64
25	1,60	1,41	60	—	5,32
30	1,91	1,70			

Рассматривая эту диаграмму, следует отметить высказывания С. С. Заводнова (1965) и М. Ф. Стащук (1968) о том, что реакция (79) не является обратимой и что окислительно-восстановительный потенциал сероводородных вод определяется системой



Таким образом, изучение окислительно-восстановительного потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной валентностью в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов.

Таблица 22

Произведения растворимости сульфидов металлов (при 25° С по справочным данным)

Сульфиды	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости	Сульфиды	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
Cu ₂ S	3 · 10 ⁻³⁰	2,6 · 10 ⁻⁴⁹	SnS	—	1,0 · 10 ⁻²⁷
Ag ₂ S	7 · 10 ⁻³¹	5,9 · 10 ⁻⁵²	CdS	1,0 · 10 ⁻²⁸	1,2 · 10 ⁻²⁸
MgS	—	2,0 · 10 ⁻¹⁵	PbS	7 · 10 ⁻²⁹	6,8 · 10 ⁻²⁹
MnS	—	1,1 · 10 ⁻¹⁵	CuS	—	3,2 · 10 ⁻³⁸
FeS	4 · 10 ⁻¹⁹	3,8 · 10 ⁻²⁰	HgS	1 · 10 ⁻⁴⁵	1,0 · 10 ⁻⁴⁷
CoS	5 · 10 ⁻²²	3,1 · 10 ⁻²³	Sb ₂ S ₃	—	2,9 · 10 ⁻⁵⁹
ZnS	4,5 · 10 ⁻²⁴	7,4 · 10 ⁻²⁷	Bi ₂ S ₃	—	7,1 · 10 ⁻⁶¹

Произведения растворимости сульфидов металлов в водных растворах очень малы (табл. 22) и, следовательно, при наличии в растворе даже ничтожных количеств иона S²⁻ будет происходить их переход в твердую фазу. Поэтому носителями металлов в растворе при наличии серосодержащих компонентов будут сравнительно различные устойчивые гидросульфидные комплексные ионы.

ФОРМЫ МИГРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

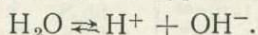
При изучении процессов формирования и миграции природных вод, а также их взаимодействия с другими фазами земной коры необходимо правильное представление о строении природных водных растворов и формах нахождения в них растворенных соединений. К сожалению, долгие годы считалось, что присутствующие в поверхностных и подземных водах химические соединения находятся либо в форме так называемых гипотетических солей, которых вообще не существует в природе, либо только в ионной форме. Конечно, на первых этапах изучения природных вод, а также при решении чисто практических вопросов, связанных с водоснабжением и другими задачами, это было допустимо. Но при исследовании сложных процессов взаимодействия природных вод с горными породами, формирования их состава, образования и разрушения месторождений полезных ископаемых, миграции химических соединений в природных водах правильные представления о формах существования химических элементов имеют решающее значение. В последнее время это стали понимать многие исследователи. Прежде всего изучение форм нахождения растворенных соединений в водах началось при рассмотрении формирования месторождений редких и радиоактивных полезных ископаемых, поскольку элементы, образующие рудные месторождения, почти полностью мигрируют в комплексной форме. В то же время при изучении состава макрокомпонентов в природных водах этот вопрос рассматривается лишь очень немногими. В отечественной литературе он был поднят С. А. Брусиловским (1963). Больше внимание строению природных растворов уделено во втором издании известной монографии Р. М. Гаррелса (Гаррелс и Крайст, 1968).

Действительно, что же представляют собой природные водные растворы? Как показали работы Н. А. Измайлова (1966), Р. Робинсона, Р. Стокса (1963) и многих других исследователей, реально существующими кинетическими единицами в растворе являются: молекулы растворителя, сольватированные и несольватированные ионы, электростатические ассоциированные ионы, молекулы с ковалентными связями, комплексные ионы, а также комплексные соединения с органическими и неорганическими аддендами.

Кинетические частицы, присутствующие в растворах

Чтобы иметь возможность понять процессы, происходящие внутри природных водных растворов и количественно охарактеризовать все находящиеся в них кинетические единицы, будут рассмотрены механизмы возникновения и особенности каждой из них.

Помимо собственно молекул H_2O , чистая вода содержит также незначительные количества ионов водорода и гидроксила, которые образуются при слабой диссоциации молекул воды по уравнению



Это подтверждается небольшой их электропроводностью, составляющей, по Кольраушу и Хейдвеллу, при 18° $0,04 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹. Концентрация ионов водорода и гидроксила в чистой воде при 18° равняется $0,8 \cdot 10^{-7}$ г.э.кв; при 25° $1 \cdot 10^{-7}$ г.э.кв.

Наиболее распространенной формой существования растворенного вещества в водных растворах являются ионы, образующиеся в результате диссоциации электролитов. Обычно по степени диссоциации различали так называемые слабые, которые диссоциируют не полностью, и сильные электролиты. В настоящее время, как отмечают Н. А. Измайлов (1966), Р. Робинсон и Р. Стокс (1963), эти понятия изжили себя, и сейчас и те и другие следует рассматривать с единой точки зрения. «Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным предельным слу-

чаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации» (Измайлов, 1966, стр. 348).

Р. Робинсон и Р. Стокс (1963) предложили термины «ассоциированные» и «неассоциированные» электролиты. Под неассоциированными они понимают электролиты, существующие в растворе в виде простых катионов и анионов. Наиболее простым электролитом этого типа является водный раствор хлористого натрия — широко распространенного в природе соединения. К ассоциированным отнесены водные растворы, в которых растворенное вещество существует как в виде недиссоциированных молекул, так и в виде ионов. К этому классу, в частности, принадлежат все кислоты, так как при достаточно высоких концентрациях молекулярная форма несомненно существует в их растворах. Соотношение между количеством недиссоциированных молекул и ионов определяется хорошо известными константами диссоциации. Необходимо установить, что представляет собой кинетическая частица — ион. Важно знать, является ли она собственно ионом или перемещается с достаточно прочно связанными с ней молекулами воды — сольватной или гидратной оболочками. В теории растворов эта проблема обсуждается уже несколько десятков лет, но так окончательно и не решена.

Первоначально под явлением сольватации понимали, что в растворе ионы движутся вместе с некоторой частью растворителя, вступившего с ними во взаимодействие. В настоящее время сольватация понимается более широко. Этим явлением объясняют всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе. Различают первичную и вторичную сольватацию. Первичная сольватация — это связывание ионом молекул воды в первичной или внутренней сфере, равное его максимальному координационному числу. Значение координационных чисел для одноатомных ионов в разбавленных водных растворах при 25° С, по О. Я. Самойлову (1957), приводится ниже:

Ион	Координационное число	Ион	Координационное число	Ион	Координационное число
Li ⁺	3,8	Cl ⁻	4,4	Mg ²⁺	3,8
Na ⁺	3,7	Br ⁻	4,8	Ca ²⁺	4,0
K ⁺	3,8	I ⁻	5,3	Sr ²⁺	4,4
Pb ⁺	3,8	Be ²⁺	3,3	Ba ²⁺	4,8
Cs ⁺	3,5				

Вторичная сольватация представляет собой взаимодействие гидратированного иона с молекулами растворителя с образованием группы диполей воды, менее прочно закрепленных во внешних положениях.

Необходимо отметить, что находящиеся в растворах ионы не только гидратируются, но и изменяют рассмотренную выше структуру окружающих их молекул воды. Это, в частности, выражается в том, что коэффициент самодиффузии воды в растворах солей выше, чем в чистой воде. Влияние ионов на структуру воды различно и зависит как от концентрации, так и от их размеров и способности к гидратации. По мере увеличения концентрации раствора структура жидкой воды все более разрушается и при концентрации, когда число молей воды, приходящихся на один моль соли, становится равным сумме координационных чисел гидратации ионов, в какой-то степени начинает приближаться к структуре твердых кристаллогидратов. Эта граница, определенная К. П. Мищенко (Мищенко, Полтарацкий, 1968) как граница полной сольватации, служит рубежом между разбавленными и концентрированными растворами. Сольватация ионов является одной из причин так называемого высаливания, заключающегося в уменьшении растворимости электролита при достижении необходимой концентрации, так как связывание определенного числа молекул растворителя постепенно приводит к уменьшению числа свободных молекул в растворе.

Взаимодействие воды с растворимым веществом при постоянных давлении и температуре сопровождается изменением энтальпии:

$$\Delta H = H - (n_1 H_1 + n_2 H_2), \quad (82)$$

где H — полная энтальпия образовавшегося раствора; H_1 и H_2 — энтальпии одного моля растворителя и растворимого вещества в чистом виде; n_1 и n_2 — число молей растворителя и растворенного вещества в растворе (Мищенко, Полторацкий, 1968).

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения, обозначаемой ΔH_M :

$$\frac{H - (n_1 H_1 + n_2 H_2)}{n_2} = \frac{\Delta H}{n_2} = \Delta H_M = \frac{\Delta H}{M} \cdot \frac{1000}{n_1 M_1^0}, \quad (83)$$

где M_1^0 — молекулярный вес растворенного вещества.

Интегральная теплота растворения зависит от концентрации. Вследствие этого при концентрировании и разведении раствора также наблюдается тепловой эффект, отвечающий изменению энтальпии раствора с изменением концентрации:

$$\Delta H_{M_1}^{M_2} = \Delta H_{M_2} - \Delta H_{M_1}, \quad (84)$$

где $\Delta H_{M_1}^{M_2}$ — теплота разведения или концентрирования от концентрации M_1 до концентрации M_2 ; ΔH_{M_1} и ΔH_{M_2} — интегральные теплоты растворения при соответствующих концентрациях; $\Delta H_{M_1}^{M_2} \geq 0$.

Появление в воде ионов с одной стороны оказывает на ее структуру разрушающее действие, вызванное несовпадением размеров иона и молекул воды и частичным изменением ориентации последних, с другой — присутствие ионов вызывает упорядочивающий эффект в окружающем расположении молекул, усиливая их водородные связи. При этом одни ионы обладают большим разрушительным, а другие — организующим эффектом (Тихомиров, 1963).

О. Я. Самойловым (1957) выдвинута и развивается гипотеза, в которой он рассматривает гидратацию не как связывание ионами определенного числа молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. По его представлению, свойства водных растворов определяются не полными энергиями взаимодействия частиц, а только изменением энергии на малых расстояниях вблизи частиц, на некоторой характеристической длине, равной примерно 0,8 А. При этом на свойствах растворов сильнее сказывается то взаимодействие, энергия которого резко падает на указанном расстоянии. Из взаимодействий, осуществляющихся в водных растворах электролитов, наиболее резко уменьшается с увеличением расстояния между частицами энергия взаимодействия молекул воды.

Именно поэтому структура воды имеет большое значение для свойств водных растворов, в частности для свойств природных вод. С указанным обстоятельством связана также большая роль трансляционного движения частиц растворов и, в частности, ближайших к ионам молекул воды растворов.

Присутствие в воде ионов уже само по себе меняет величину энергии активации, влияет на скачки молекул воды и их частоту. Одни ионы, Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ и в меньшей степени SO_4^{2-} , ослабляют трансляционное движение находящихся в их полях молекул воды, другие — K^+ , Pb^+ , Cl^- , Br^- , J^- — усиливают его. В первом случае обмен ближайших к ионам молекул затруднен (ионы имеют так называемую положительную гидратацию), а во втором — молекулы воды раствора вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде; это явление названо отрицательной гидратацией.

Процесс гидратации, по О. Я. Самойлову, может быть охарактеризован несколькими показателями. Одним из них служит ΔE — величина, показывающая изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекулы воды. Другим показателем может быть $\tau_1 : \tau$, где τ_1 — среднее время, в течение которого одна молекула воды, окруженная другими, пребывает в положении равновесия, а τ — среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении равновесия. Количественную характеристику гидратации дает плотность расположения молекул в первом координационном слое ионов ρ' , которую сравнивают с соответствующей величиной для молекул в чистой воде. Наконец, для выявления положительной или отрицательной гидратации ионов можно использовать данные о структурном изменении энтропии

Таблица 23

Характеристика ионов, ослабляющих трансляционное движение (положительная гидратация)

Ион	ΔE (при 21,5°С), ккал/г-ион	τ_1/τ	ρ (при 25°С)	ΔS_n (при 25°С), е. э.	Ион	ΔE (при 21,5°С), ккал/г-ион	τ_1/τ	ρ' (при 25°С)	ΔS_n (при 25°С), е. э.
			по О. Я. Самойлову (1957)	по Г. А. Крестову (1962)				по О. Я. Самойлову (1957)	по Г. А. Крестову (1962)
Fe ³⁺	—	—	—	-102,4	CO ₃ ²⁻	+0,70	—	—	—
Al ³⁺	—	—	—	-95,0	Ca ²⁺	+0,45	1,23	0,054	-31,6
Fe ²⁺	—	—	—	-50,0	Na ⁺	+0,25	1,22	0,053	-1,3
Mg ²⁺	+2,61	1,48	0,065	-46,1	SO ₄ ²⁻	+0,12	—	—	—
Li ⁺	+0,73	1,46	0,065	-10,9					

Таблица 24

Характеристика ионов, усиливающих трансляционное движение (отрицательная гидратация)

Ион	ΔE (при 21,5°С), ккал/г-ион	τ_1/τ	ρ' (при 25°С)	ΔS_n (при 25°С), е. э.	Ион	ΔE (при 21,5°С), ккал/г-ион	τ_1/τ	ρ' (при 25°С)	ΔS_n (при 25°С), е. э.
			по О. Я. Самойлову (1957)	по Г. А. Крестову (1962)				по О. Я. Самойлову (1957)	по Г. А. Крестову (1962)
Ag ⁺	—	—	—	+0,2	Br ⁻	-0,29	0,77	0,034	+6,4
K ⁺	-0,25	0,96	0,042	+8,1	I ⁻	-0,32	0,75	0,033	+12,6
Pb ⁺	—	0,84	0,037	+12,5	Cs ⁻	-0,33	0,68	0,030	+14,1
Cl ⁻	-0,27	0,79	0,035	+1,2					

воды. Как показал Г. А. Крестов (1962), появление в воде тех или иных ионов влечет за собой различное изменение ее энтропии (ΔS_n). При этом знак изменения энтропии будет зависеть от того, вызывают ли ионы эффект упорядочения или разупорядочения структуры воды. Все показатели, характеризующие явление положительной и отрицательной гидратации различных ионов, приведены в табл. 23, 24.

Растворяющая способность водного раствора тем больше, чем сильнее ближняя гидратация ионов растворяемого электролита. Ионы, усиливающие трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, разрушают

структуру раствора, а ионы, ослабляющие трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, стабилизируют структуру раствора. Таким образом, стабилизация структуры водного раствора приводит к ослаблению гидратации растворяемой соли, а разрыхление структуры — к усилению гидратации.

Установление понятия об отрицательной гидратации, по мнению О. Я. Самойлова, приводит к необходимости отказаться от представления о связывании молекул воды ионами. Однако, по мнению других исследователей, «кажется преждевременным отказываться от сложившихся представлений о том, что ион окружен облаком из молекул растворителей, движущихся вместе с ним» (Измайлов, 1966, стр. 181). Вместе с тем не вызывает сомнения, что существует постоянный обмен молекул воды между гидратными оболочками ионов и соседними агрегатами молекул.

В связи с обсуждением гипотезы О. Я. Самойлова хотелось бы кратко остановиться на некоторых попытках применения ее основных положений к процессам формирования химического состава подземных вод. Конечно, надо всячески приветствовать привлечение новейших достижений физической химии к изучению геологических процессов, но, как нам кажется, пока еще преждевременно объяснять молекулярными процессами перераспределение вещества и воды в толще земной коры без учета влияния других полей. Как справедливо отмечает большинство исследователей, попытка объяснить сложные геологические процессы одним каким-либо физико-химическим процессом без учета многообразия природных факторов может привести к серьезным заблуждениям.

В процессе самодиффузии в водных растворах часты случаи близкого подхода противоположно заряженных ионов. Энергия электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов может значительно превосходить их тепловую энергию, и они образуют в растворе новую частицу, которая обладает достаточной устойчивостью, чтобы не разрушаться вследствие соударения с молекулами растворителя в течение достаточно длительного времени. Подобные кинетические частицы — ионные пары или ионные двойники, сильно отличаются от молекул. В симметричных электролитах ионные пары не несут электрического заряда. С термодинамической точки зрения эффект их присутствия в растворе сводится к удалению из раствора определенного числа ионов. В несимметричных электролитах при образовании ионных пар возникают новые ионы, обладающие определенным зарядом. В этом случае возможна дальнейшая ассоциация, которая приводит к образованию нейтральных ассоциатов.

Помимо ионных пар, в водных растворах возможно также образование тройных ионных ассоциатов типа $(+ - +)$ или $(- + -)$, а также еще более сложных агрегатов типа квадруполей $(+ - + -)$.

Сила взаимодействия между ионами и ионным двойником по сравнению с силой взаимодействия двух ионов ослабляется отталкиванием между одноименными ионами, поэтому ассоциация в ионные тройники происходит труднее, чем ассоциация в двойники. Образование ионных тройников происходит только в очень концентрированных растворах (Измайлов, 1966). Образование ионных двойников и тройников хорошо иллюстрируется электропроводностью раствора, которая при переходе от разбавленных растворов к концентрированным падает. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации раствора происходит образование электронейтральных ионных пар, а количество ионов, от которых зависит электропроводность, уменьшается. При некоторой высокой концентрации в растворе начинают возникать ионные тройники и электропроводность вновь несколько возрастает. Эта картина подтверждается не только данными об электропроводности. Криоскопические изменения показывают, что истинная концентрация частиц в растворе в 4—6, а иногда и 10 раз меньше, чем аналитическая, что говорит об очень высокой степени ассоциации ионов.

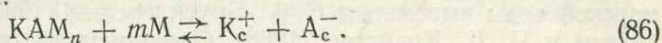
Как уже было сказано выше, диссоциацию любых электролитов следует

рассматривать с единой точки зрения как процесс, происходящий в несколько последовательных стадий. Общая схема диссоциации электролитов дана Н. А. Измайловым (1966).

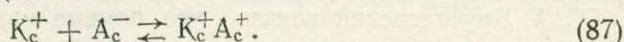
Вещество КА взаимодействует с растворителем по схеме:



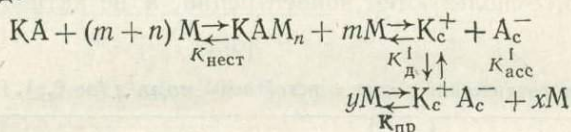
В результате дальнейшей сольватации вновь образованный продукт диссоциирует на ионы:



Наряду с образованием неионизированных продуктов возможна и ассоциация ионов в ионные двойники



Общая схема равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов и учитывающая возможность непосредственного превращения продукта присоединения $КАМ_n$ в ионный ассоциат $К_c^+ А_c^-$, по Н. А. Измайлову, запишется в виде



при $x + y = m$.

Поскольку к равновесиям в водных растворах применим закон действия масс, то все они контролируются соответствующими константами равновесия. Константа нестойкости первого (85) равновесия равна:

$$K_{\text{нест}}^* \frac{a_{КА}^* \cdot a_M^{*n}}{a_{КАМ_n}^*} \quad (88)$$

где индекс * при a показывает, что активности отнесены к бесконечно разбавленному раствору вещества КА в растворителе М. В разбавленных растворах активность растворителя $a_M^* = \text{const}$. Внося a_m^{*n} в константу, получаем, что

$$K_{\text{нест}}^* \frac{a_{КА}^*}{a_{КАМ_n}^*} \quad (89)$$

Константа второго (86) равновесия —

$$K_{\text{д}}' = \frac{a_{К_c^+}^* \cdot a_{А_c^-}^*}{a_{КАМ_n}^*} \quad (90)$$

третьего (87):

$$K_{\text{асс}}' = \frac{a_{К_c^+}^{*-1} \cdot a_{А_c^-}^*}{a_{К_c^+ А_c^-}^*} \quad (91)$$

и, наконец, константа реакции превращения неионизированного продукта в ионную пару ($K_{\text{пр}}$) по схеме $КАМ_n \rightleftharpoons К_c^+ М_c^- + А_c^- М_c^-$:

$$K_{\text{пр}} = \frac{a_{К_c^+}^* \cdot a_{А_c^-}^*}{a_{КАМ_n}^*} \quad (92)$$

Последняя константа связана с константой диссоциации продукта $K_{\text{д}}'$ и константой ассоциации $K_{\text{асс}}^1$ выражением:

$$K_{\text{д}}' = K_{\text{асс}}^{-1} \cdot K_{\text{пр}} \quad (93)$$

Таким образом, имеется теоретическая возможность подойти к изучению действительного состава природных водных растворов. В первую очередь мы можем оценить количество присутствующих в растворе соединений.

К сожалению, о процессах их гидратации пока мы можем судить лишь качественно, указывая на возможность связывания того или иного числа молекул растворителя.

Расчет состава природных вод

Впервые расчеты действительного состава природных вод на примере морской воды выполнены С. А. Брусиловским (1963), а также Р. М. Гаррелсом и Ч. Л. Крайстом (1968). Они показали, что фактический состав морской воды значительно отличается от общепринятой ионной формы выражения химических анализов.

С. А. Брусиловский показал, что, помимо иона Cl^- , из макрокомпонентов в морской воде присутствуют ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , комплексные ионы NaSO_4^- , а также недиссоциированные молекулы или электростатические комплексы CaSO_4 и MgSO_4 (табл. 25).

К сожалению, в этих расчетах не учитываются карбонатные комплексы и, кроме того, используются концентрации, а не активности, что делает

Т а б л и ц а 25

Аналитический и фактический состав морской воды *моль/л* (по С. А. Брусиловскому, 1963)

По данным	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	MgSO_4^0	CaSO_4^0	NaSO_4^-
Химического анализа	0,0548	0,0107	0,4792	—	—	—	—
Расчетов	0,03733	0,00729	0,4786	0,00234	0,01747	0,00341	0,058

расчеты весьма приближенными. Но и они дают возможность понять, насколько отличается общепринятая ионная форма выражения анализа от действительного состава природных вод. Еще большее отличие имело место при использовании так называемой солевой формы, когда полученные в результате анализа концентрации отдельных элементов сравнительно произвольно объединялись друг с другом в соли, начиная с наименее растворимых. В частности, проведенный С. А. Брусиловским расчет состава воды Кара-Богаз-Гола показал несостоятельность выводов В. А. Сулина о том, что в растворе избыток хлора связывается с магнием, образуя хлориды магния, — неперемнную составную часть вод моря. В действительности хлоридов магния в растворе нет, а 68 % магния находится в ионной форме и 32 % в форме MgSO_4 .

Рассмотрим расчет состава природных вод, выполненный Р. М. Гаррелсом и Ч. Л. Крайстом (1968) для морской воды. Как уже было показано выше, концентрация ионных ассоциатов определяется константами их дис-

Т а б л и ц а 26

Константы диссоциации некоторых растворенных компонентов водных растворов при 25° С* (по Р. М. Гаррелсу и Ч. Л. Крайсту, 1968)

Катионы	Анионы				Катионы	Анионы			
	OH^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}		OH^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
H^+	14,0	6,4	10,33	2,0	Ca^{2+}	1,30	1,26	3,2	2,31
K^+	—	—	—	0,96	Mg^{2+}	2,58	1,16	3,4	2,36
Na^+	-0,7	-0,25	1,27	0,72					

* В таблице даны величины отрицательных логарифмов констант диссоциации. Прочерк обозначает отсутствие поддающихся измерению ассоциаций.

социации, значения которых для отдельных ионных пар слабых электролитов типа HCO_3^- приведены в табл. 24. В качестве основы для расчета действительного состава природных вод берется химический анализ. Для определения концентрации различных возможных компонентов, присутствующих в воде, составляется уравнение баланса для одного из рассматриваемых компонентов. Так, например, аналитически определяемое содержание SO_4^{2-} ($M_{\text{SO}_4^{2-}\text{общ}}$) следует приравнять сумме концентраций различных кинетических частиц, содержащих сульфат:

$$M_{\text{SO}_4^{2-}\text{общ}} = M_{\text{NaSO}_4^-} + M_{\text{KSO}_4^-} + M_{\text{MgSO}_4^0} + M_{\text{SO}_4^{2-}\text{свободн.}} \quad (94)$$

Используя величины коэффициентов активностей ионов и ионных ассоциатов, можно также составить следующие уравнения равновесия диссоциации, входящих в уравнение (94) ассоциатов.

$$\frac{\gamma_{\text{Na}^+} \cdot M_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{NaSO}_4^-} \cdot M_{\text{NaSO}_4^-}} = K_{\text{NaSO}_4^-}, \quad (95)$$

$$\frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot M_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{KSO}_4^-} \cdot M_{\text{KSO}_4^-}} = K_{\text{KSO}_4^-}, \quad (96)$$

$$\frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CaSO}_4^0} \cdot M_{\text{CaSO}_4^0}} = K_{\text{CaSO}_4^0}, \quad (97)$$

$$\frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot M_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{MgSO}_4^0} \cdot M_{\text{MgSO}_4^0}} = K_{\text{MgSO}_4^0}. \quad (98)$$

Значения коэффициентов активности для большинства ионов могут быть определены по уравнению Дебая — Хюккеля (50) или из табличных данных при условии, что $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{KCl}}^{\pm} = \gamma_{\text{Cl}^-}$.

В уравнениях (94—98) содержится девять неизвестных. Для их определения необходимо составить уравнения материального баланса для компонентов, содержащих CO_3^{2-} и HCO_3^- , и констант их диссоциации. Совместное решение полученной системы уравнений возможно с помощью ЭВМ.

Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968) приводят приблизительный расчет главных растворенных компонентов морской воды при 19% хлоридности, 25° С и рН 8,15 (табл. 27, 28). Результаты этого расчета значительно отличаются от данных С. А. Брусиловского, который выполнил их без учета коэффициентов активностей. Поскольку подобные расчеты носят пока приближенный характер, конечный итог принципиального значения не имеет. Главное значение их в том, что бытовавшие до последнего времени представления о моделях природных вод требуют пересмотра и уточнения.

Для приближенного расчета макрокомпонентного состава природных вод можно рекомендовать метод, предложенный В. А. Грабовниковым (Грабовников, Самсонова, 1968). В следующую систему уравнений входят выражения диссоциации ионных пар, уравнения баланса ионов и соотношения между ионами CO_3^{2-} и HCO_3^- :

$$\begin{aligned} [\text{MgHCO}_3^+] &= \frac{[\text{Mg}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{10^{-0,7}}; & [\text{CaHCO}_3^+] &= \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}{10^{-0,1}}; \\ [\text{CaSO}_4^0] &= \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-2,31}}; & [\text{NaSO}_4^-] &= \frac{[\text{Na}^+] [\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-0,72}}; \end{aligned}$$

$$[\text{MgSO}_4^0] = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-2,31}}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-11} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{CaHCO}_3^+] = \Sigma \text{HCO}_3^-;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{MgSO}_4^0] = \Sigma \text{SO}_4^{2-};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4^0] + [\text{CaHCO}_3^+] = \Sigma \text{Ca}^{2+};$$

$$[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgSO}_4^0] + [\text{MgHCO}_3^+] = \Sigma \text{Mg}^{2+}.$$

Знак Σ означает аналитически определенную концентрацию данного иона в растворе, а для ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- (в случае раздельного определения) их суммы.

Строгое решение приведенной выше системы из 10 уравнений с 10 неизвестными без применения электронной вычислительной техники невозможно. Однако в таком строгом решении нет никакой необходимости, ибо

Таблица 27

Распределение главных растворенных компонентов (катионы) в морской воде

Ион	Моляльность общая	Свободные ионы, %	Пара Me— SO_4^{2-} , %	Пара Me— HCO_3^- , %	Пара Me— CO_3^{2-} , %
Na^+	0,48	99	1	—	—
K^+	0,010	99	1	—	—
Mg^{2+}	0,054	87	11	1	0,3
Ca^{2+}	0,010	91	8	1	0,2

Таблица 28

Распределение главных растворенных компонентов (анионы) в морской воде

Ион	Моляльность общая	Свободные ионы, %	Пара Ca^{2+} — анион, %	Пара Mg^{2+} — анион, %	Пара Na^+ — анион, %	Пара K^+ — анион, %
SO_4^{2-}	0,028	54	3	22	21	0,5
HCO_3^-	0,0024	69	4	19	8	—
CO_3^{2-}	0,00024	9	7	67	17	—
Cl^-	0,56	100	—	—	—	—

анализ констант нестойкости и сопоставление приведенных уравнений с концентрациями ионов макрокомпонентов природных вод в широком диапазоне минерализации от ультрапресных поверхностных и подземных вод до морской и сильно минерализованных пластовых вод позволяет сделать следующие выводы:

а) учет ассоциирования с HCO_3^- и SO_4^{2-} может производиться для суммы концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} , ибо константы диссоциации кальциевых и магниевых ассоциатов для каждого из указанных анионов очень близки ($10^{-0,81}$ и $10^{-0,70}$ для гидрокарбонатных, $10^{-2,3}$ и $10^{-2,36}$ для сульфатных ассоциатов кальция и магния соответственно);

б) ассоциирование указанных анионов с натрием может не учитываться, так как натриевые ассоциаты HCO_3^- — неизвестны, а натриевые ассоциаты SO_4^{2-} в три раза менее устойчивы, чем магниевые и кальциевые ($K = 10^{-0,72}$).

Исходя из этих предпосылок, приняв следующие обозначения для равновесных концентраций в растворе $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = x$; $[\text{HCO}_3^-] = y$; $[\text{SO}_4^{2-}] = z$ и значения констант для гидрокарбонатных ассоциатов $10^{-0,80}$, для сульфатных $10^{-2,3}$, можно составить систему из трех уравнений с тремя неизвестными

$$\frac{x \cdot y}{10^{-0,8}} + y = \Sigma \text{HCO}_3^-, \quad (99)$$

$$\frac{x \cdot z}{10^{-2,3}} + z = \Sigma \text{SO}_4^{2-} \quad \text{и} \quad (100)$$

$$x + \frac{x \cdot y}{10^{-0,8}} + \frac{x \cdot z}{10^{-2,8}} = \Sigma (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}). \quad (101)$$

Эта система уравнений легко может быть приведена к уравнению третьей степени с одним неизвестным, решение которого позволит определить значения равновесных концентраций $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}]$, а затем и концентраций ионных ассоциатов.

Поскольку такой расчет является довольно трудоемким, для облегчения его составлены номограммы (рис. 23 и 24) для отдельного приближенного учета участия анионов HCO_3^- и SO_4^{2-} в ассоциировании с Ca^{2+} и Mg^{2+} . По номограмме, исходя из суммы аналитически определенных в растворе концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} и концентрации HCO_3^- и SO_4^{2-} , можно определить равновесные концентрации $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}]$ и образуемых с ними ионных пар.

Порядок пользования номограммами следующий: сначала в зависимости от $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}]$ по второй номограмме (см. рис. 24) производится приближенная оценка равновесной концентрации SO_4^{2-} и суммарной (равновесной) концентрации оставшихся в растворе в виде ионов $\Sigma (\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+})$. Затем по первой номограмме (см. рис. 23) в зависимости от HCO_3^- и $(\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+})_{\text{ост.}}$ производится приближенная оценка $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}]_{\text{ост.}}$ и концентрации соответствующих ионных пар.

В результате в изучаемом растворе можно выделить долю макрокомпонентов, находящихся в катионной форме — $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ и $[(\text{Ca} + \text{Mg}) \text{HCO}_3^+]$, в нейтральной форме — $[\text{Ca} + \text{Mg}] \text{SO}_4^0$ и в анионной форме — $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$. Если в растворе присутствуют существенные количест-

Рис. 23. Номограмма для приближенной оценки концентрации не связанных в комплексы гидрoкарбонатных ионов (равновесной концентрации HCO_3^-) в природных водах в зависимости от суммарного (аналитически определенного) содержания в них кальция и магния

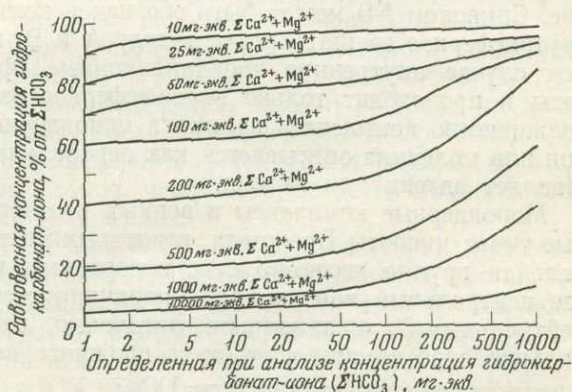
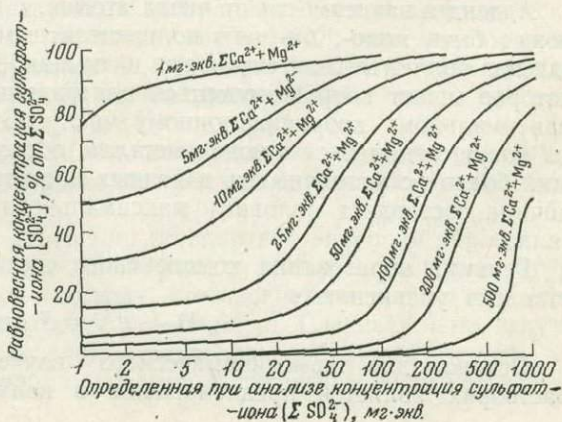


Рис. 24. Номограмма для приближенной оценки концентрации не связанных в комплексы сульфатных ионов (равновесной концентрации SO_4^{2-}) в природных водах в зависимости от суммарного (аналитически определенного) содержания в них кальция и магния



ва натрия и хлора, их можно считать целиком находящимися в форме простых ионов (Na^+ и Cl^-).

Следует отдавать полный отчет о приближенном характере подобных расчетов, обусловленных в настоящее время главным образом крайне скудным материалом по константам химических равновесий. Однако опыт проведения таких расчетов и сопоставление результатов расчетов с определением форм нахождения элементов физико-химическими методами свидетельствуют о плодотворности такого рода анализа состава вод.

Комплексообразование в растворах

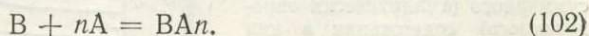
Для миграции металлов и редких элементов наибольшее значение в природных водных растворах имеют их комплексные соединения. Следует отметить, что понятия комплексных соединений и ионных ассоциаций иногда совпадают. Так, Ф. и Х. Россотти (1965) под комплексными соединениями понимают форму, образованную ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. В отличие от ионных ассоциаций комплексообразование в растворах не ограничивается соединением двух противоположно заряженных ионов. Протон, катион металла или любая другая положительно заряженная частица могут взаимодействовать с донором электронов, причем последний может быть заряженным отрицательно, электронейтральным или даже заряженным положительно. Строго говоря, рассмотренные выше ионные ассоциации являются частным случаем комплексообразования.

Существующие в растворе две формы А и В могут взаимодействовать, образуя один или более комплексов вида V_qA_p , где $q \geq 1$ и $p \geq 0$; хотя В, А и V_qA_p обычно гидратированы, число ассоциированных молекул растворителя в данном случае в формулу не входит. В формуле комплекса не учитывается характер взаимодействия молекул: внутри- и внешнесферное. Символом АВ может быть обозначен комплекс, в котором происходит внутрисферное взаимодействие между А и В, если ионную пару. В последнем случае внутрение координационные сферы заполнены молекулами воды и происходит только внешнесферное взаимодействие. Подавляющее большинство комплексов являются мооядерными ($q = 1$ и $p = n$) и В — ион или молекула описывается как центральная группа системы, а А представляет адденд или лиганд.

Мооядерные комплексы в водных растворах имеют следующие основные типы: кислоты Бренстеда, в которых нейтральная или анионная центральная группа ассоциирует с водородным ионом; комплексы металлов, где центральный ион металла координируется с одним или несколькими нейтральными или анионными лигандами, и комплексы, в которых центральное ядро группы состоит из сложного недиссоциированного катиона, содержащего ион металла типа UO_2^{2+} , VO^{2+} , VO_2^+ и т. д.

Адденд в зависимости от числа атомов, с которыми он координируется, может быть моно-, би- или полидентантным. Примером монодентантного адденда являются галогенный ион и аммиак. Максимальное число аддендов, которое может координироваться центральным ионом металла, равно его максимальному координационному числу. Би- или полидентантные адденды могут соединяться с ионом металла, образуя хелатный комплекс, имеющий большую устойчивость в водных растворах. В хелатных системах величина составляет половину максимального координационного числа металла.

Реакция образования комплексного соединения ВА может быть представлена уравнением



Основой для термодинамического изучения комплексообразования в растворах является предположение о наличии химического равновесия

между комплексами и ионами в растворе. Поэтому количественно устойчивость комплекса выражается константой закона действующих масс, отвечающей реакции образования или диссоциации комплекса:

$$K_{уст} = \frac{BA_n}{B_n \cdot A_n} \quad (103)$$

Величина этой константы устойчивости является количественной мерой тенденции к комплексообразованию или прочности комплекса. В большинстве случаев процессы образования или распада комплексной частицы имеют более сложный характер и, как впервые это показал Я. Бьеррум (1961), происходят ступенчато $B + A = BA_1$, $BA + A = BA_2$ и $BA_{i+1} + A = BA_i$.

Образование отдельных ступеней комплексов выражается соответственно индивидуальными константами образования:

$$K_1 = \frac{(BA)}{(B) \cdot (A)}, \quad (104)$$

$$K_2 = \frac{(BA_2)}{(BA) \cdot (A)}, \dots \dots \dots \text{и} \quad (105)$$

$$K_i = \frac{(BA_i)}{(BA_{i-1}) \cdot (A)} \quad (106)$$

Эти величины связаны с суммарной константой образования уравнением

$$K = K_1 + K_2 + \dots \dots \dots + K_i, \quad (107)$$

в котором, как правило, наибольшее значение имеет первая константа устойчивости, а каждая новая ступень характеризуется все более низкими значениями K .

Изменение свободной энергии образования (ΔG) связано с соответствующей константой равновесия уравнениями (18,31). В соответствии с этим устойчивость комплекса в растворе определяется как природой центрального атома, так и адденда. Наиболее вероятными характеристиками центрального атома, определяющими устойчивость комплексного соединения, являются его размеры, электронная структура и степень окисления. Стабильность комплекса с одноатомным аддендом зависит от таких же характеристик адденда. В тех случаях, когда в виде центрального иона или адденда выступают многоатомные соединения, устойчивость связи в значительной мере зависит от природы атомов, через которые осуществляется связь между центральными ионами и аддендом.

Как показали К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959), существует некоторое оптимальное соотношение размеров реагирующих частиц, при котором комплекс имеет наибольшую устойчивость. Катионы и ионы металлов небольшого радиуса образуют наиболее устойчивые соединения соответственно с небольшими анионами и наоборот. К. Б. Яцимирский (1951) указывал на наличие связи между стабильностью комплексных соединений и положением элементов, образующих центральный ион, в периодической системе Д. И. Менделеева. В частности, он отметил, что максимальной способностью к комплексообразованию обладают элементы VIII группы, а минимальной — нулевой, а также примыкающих к ней главных подгрупп I и VII групп.

На устойчивость комплексных соединений влияет число координационных мест, занимаемых одним из аддендов. Чем оно больше, тем более прочен комплекс.

На основании данных об изменении стандартной энтропии образования катионов и анионов в водных растворах с увеличением температуры Г. К. Хелгесон (1967) пришел к выводу, что многие компоненты при повышении температуры становятся более устойчивыми. Следовательно, высокотермальные растворы ассоциированы в значительно большей степени, чем растворы в стандартных условиях, которые практически совпадают с при-

поверхностными. Естественно, что эта закономерность не распространяется на металлоорганические комплексы, в которых органический адденд имеет тенденцию к разрушению при высоких температурах. В области жидкой фазы воды изменение давления мало влияет на устойчивость комплексов, и лишь в надкритических условиях и газообразующей фазе изменение объема может оказать существенное влияние.

Детальное исследование роли комплексообразования в переносе микрокомпонентов в природных водах было выполнено Г. К. Хелгесоном (1967), изучавшим равновесия в системе $PbS \rightarrow NaCl - HCl - H_2O$ при повышенных температурах. Он показал, что полученные значения растворимости свинца в виде образующихся комплексных соединений вполне достаточны для формирования (возникновения) гидротермальных месторождений галенита. Эти положения хорошо подтверждаются исследованиями Л. М. Лебедева и Ю. Ю. Бугельского, изучавших рудоносные термы Челекена (см. следующий раздел). В то же время Г. К. Хелгесон отметил и значительную сложность определения действительных форм нахождения химических элементов в природных водах, так как для решения системы уравнений, описывающих образование лишь наиболее возможных в данных условиях соединений (Pb^{2+} , Na^+ , H^+ , S^{2-} , Cl^- , HCl , $NaCl$, H_2S , HS^- , $PbCl^+$, $PbCl_2^+$, $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$), а их тринадцать, естественно потребовалось использовать электронные вычислительные машины.

Среди анионов, которые встречаются в природных водах, наиболее существенную роль в комплексообразовании в качестве аддендов играют ионы SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , HSO_4^- , HS^- , S^{2-} , OH^- , а также комплексы CrO_4 , MoO_4^{2+} , WO_4 и др. Следует отметить, что большинство анионов образуют комплексы не со всеми металлами и в зависимости от определенных термодинамических условий. Так, хлоридные комплексы большинства металлов при низких температурах мало устойчивы и в миграции вещества роли не играют. Исключение составляют хлоридные комплексы Au^+ , Tg^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} и Au^{3+} (Брусилковский, 1963). В то же время в гидротермальных условиях образование хлоридных комплексов имеет огромное значение (Хелгесон, 1967) и играет существенную роль при образовании гидротермальных рудных месторождений. В концентрированных хлоридных растворах при повышенных температурах заметное место в растворах начинают занимать комплексы HCl , $NaCl$, KCl , которые почти полностью диссоциированы в стандартных условиях.

Особое место среди комплексных соединений занимают комплексы металлов с органическими аддендами. Как показали С. М. Манская и Т. В. Дроздова (1964), уран, германий, ванадий, молибден, медь и некоторые другие элементы образуют довольно прочные растворимые комплексы с органикой; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах.

Особенно важное значение этот процесс имеет в зоне гипергенеза во влажном умеренном климате с мощным развитием растительности и почвенного покрова. В. В. Щербина (1962) показал большую роль комплексных соединений с органическими аддендами в процессах переноса и отложения химических элементов в зоне окисления рудных месторождений.

Наибольшую роль в миграции химических элементов играют почвенные кислоты: гуминовые (в щелочной среде) и особенно хорошо растворимые фульвокислоты. Гуминовые кислоты (Манская, Дроздова, 1964) представляют собой высокомолекулярные отличающиеся высоким содержанием (52—62 %) углерода соединения, состоящие из ароматических ядер и азотсодержащих групп в углекислых формах или в виде периферических цепочек. Фульвокислоты — это группа высокомолекулярных соединений типа оксикарбоновых кислот, отличающихся меньшим (44—49 %) по сравнению с гуминовыми кислотами содержанием углерода. Элементарный состав этих

соединений, по С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964), следующий (табл. 29).

Гуминовые и фульвокислоты не содержатся в живых организмах и тканях. Они являются продуктом распада и обмена растений, животных и микроорганизмов.

Достаточно высокой способностью к комплексообразованию отличаются аминокислоты, образующиеся при распаде белков. Происходящий ступенчато этот процесс первоначально приводит к образованию аминокислот; а затем аминных, карбоксильных, гидроксильных, сульфогидроксильных, сульфидных и других более простых групп, которые в свою очередь являются весьма энергичными комплексообразователями.

Таблица 29

Элементарный состав некоторых высокомолекулярных органических соединений (%)

Элементы	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты	Элементы	Гуминовые кислоты	Фульвокислоты
С	52—62	44—48	Н	3,0—4,5	4,0—4,5
N	3,6—4,5	1,5—2,5	О	32—39	44—48

Большинство органических комплексов образуются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной среды. Поэтому металлоорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния, в то время как в отсутствие органических соединений большинство металлов не были бы в такой степени подвижны. Особенно большое значение это имеет для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Устойчивость металлоорганических комплексов определяется устойчивостью органических аддендов, которая весьма мала и зависит от целого ряда факторов, в первую очередь от температуры подземных вод и содержания в них кислорода.

С. А. Брусиловским (1963) была сделана попытка дать приближенные критерии оценки роли того или иного комплекса как миграционной формы элемента. Для этого он предлагает пользоваться величиной, представляющей собой отношение равновесной концентрации данного компонента к общей валовой концентрации этого элемента. С. А. Брусиловский полагает, что при решении геохимических задач с комплексообразованием следует считаться, когда не менее 10—20% рассматриваемого элемента мигрирует в форме соединений типа ВА.

О формах миграции рудных компонентов¹ (на примере гидротерм Челекена)

Вопросы о формах нахождения рудных компонентов в гидротермальных растворах до настоящего времени остаются весьма актуальными и во многом решающими в понимании явлений рудообразования. В. В. Щербина (1962), изучая нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов, отметил, что миграция многих элементов возможна в различных формах фтористых или хлористых соединений в

¹ Раздел написан в соавторстве с Н. Н. Барановой.

Химический состав рассолов юго-восточного крыла складки, мг/л

№ пробы	pH	Eh	t, °C	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ni
1	6,00	+150	58,0	620	73430	3232,5	22942	825	18,3	1,17	48,0	0,3
2	5,75	+125	65,0	560	75500	3456,0	21898	750	16,6	3,73	50,5	0,80
3	5,80	+118	70,0	620	79290	3490,0	21660	745	24,0	1,16	43,0	0,46
4	6,00	+120	71,0	560	76430	3426,0	17740	758	22,0	1,83	48,5	0,3
5	6,15	+129	56,0	400	79330	2901,2	22088	814	10,0	1,37	He опр.	2,30
6	5,80	+160	76,0	650	82060	2621,7	18732	585	22,5	1,06	23,0	0,3
7	5,80	+135	69,0	590	84670	2931,4	19410	635	20,0	2,46	10,8	1,0
8	5,95	+142	64,0	580	75430	2755,0	19930	598	11,6	1,32	42,6	0,33
9	6,00	+112	70,0	490	76140	3080,2	19708	636	11,2	2,85	46,5	0,33
10	5,95	+170	75,4	460	67080	2698,6	20200	652	16,7	1,25	42,0	0,33
11	6,00	+150	71,0	390	67290	3502,9	21006	865	7,5	1,92	38,8	0,3

зависимости от их положения в периодической системе. Свинец и цинк при этом располагаются в пределах выделенной им в периодической системе области преимущественной устойчивости хлоридных комплексов. Значение хлоридных комплексов для гидротермальных процессов показано в монографии Г. К. Хелгесона (1967), который расчетным путем доказал вероятность нахождения хлоридных комплексов свинца в гидротермальных растворах и определил их устойчивость в различных термодинамических условиях. В связи с этим исследования по изучению форм миграции свинца и цинка в термальных рассолах Челекенского месторождения представляются весьма важными.

В настоящее время на Челекене в мощной толще песчано-глинистых отложений верхнего отдела красноцветной толщи неогена выявлены и эксплуатируются двенадцать водоносных горизонтов. Подземные воды всех этих горизонтов отличаются хлоридным кальциево-натриевым составом, общей минерализацией 150—290 г/л. Химический состав термальных рассолов десяти водоносных горизонтов приведен в табл. 30. Анализу были подвергнуты пробы рассолов, отобранные на устье скважин, дренирующих строго определенных водоносных горизонты. В целом анализ произведен И. Б. Никитиной; редкие щелочи и стронций определялись Г. Е. Каленчук методом пламенной спектрофотометрии; свинец, цинк и медь — полярографически. Такие компоненты, как HCO_3^- , CO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} и As, определялись у скважин сразу же после отбора пробы.

Существенных изменений в основном солевом составе этих рассолов с глубиной не происходит. И лишь для наиболее глубоких водоносных горизонтов верхнего красновата отчетливо намечается подток хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод, характерных для нижнего отдела красноцветной толщи. В пределах гидрогеохимических аномалий следует отметить резкое повышение в рассолах наиболее глубоких водоносных горизонтов концентраций свинца, достигающих 30, 60, и в отдельных случаях нескольких сотен миллиграммов на 1 л. Кроме того, в любой отдельно взятой скважине в результате осаждения свинца в виде твердой фазы отмечается резкое снижение его концентраций на устье скважины, по сравнению с таковыми на глубине, в области фильтров. Содержание свинца в пробах термальных рассолов, отобранных на устье для различных скважин, колеблется от 0,1 до 30 мг/л. Для цинка не отмечается ни повышения содержания в глубоких горизонтах, ни резких снижений концентрации в рассолах на устьях скважин, содержания его варьируют от 0,1 до 8 мг/л.

Значения pH в рассолах, отобранных на устье скважин, изменяются в незначительных пределах — от 5,75 до 6,50. Значения Eh составляют

Cu	Zn	Cd	Pb	As	Mo	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	H ₂ SiO ₃
1,67	3,06	He опр.	2,54	0,60	0,30	160000	499,0	20,9	370	17,0	74,8	He опр.
2,32	3,60	He опр.	2	0,60	0,025	162000	656,5	23,8	247	18,3	76,0	He опр.
1,83	4,16	0,47	2	0,70	He опр.	160000	618,1	23,2	576	15,8	68,1	1,0
1,99	5,00	1,72	2	0,40	0,050	161000	649,3	23,2	247	15,8	72,3	He опр.
1,33	4,72	0,80	2	0,40	He опр.	160000	506,6	24,1	370	32,0	113,0	He опр.
1,33	4,15	1,60	7,70	0,6	He опр.	165000	622,8	30,5	370	13,7	67,1	1,0
1,33	5,00	1,00	2,10	0,06	He опр.	164000	576,8	29,8	435	18,3	77,0	He опр.
1,33	4,44	0,60	2	0,50	0,015	156000	473,8	30,5	370	31,8	81,5	He опр.
1,41	3,06	1,66	9,20	0,03	He опр.	157000	526,5	31,7	309	31,9	71,0	He опр.
1,67	2,36	4,50	1,07	0,02	He опр.	146000	590,4	26,0	288	25,0	79,5	He опр.
8,34	2,50	1,00	3,08	0,03	He опр.	148000	646,2	25,4	474	34,0	87,0	2,1

обычно +120, +150 мв, что свидетельствует о слабовосстановительной среде. Это подтверждается и газовым составом вод, в котором преобладают углеводороды. В ряде проб в значительных количествах отмечается водород, появление которого связано, очевидно, с глубинными тектоническими разломами. Для всех водоносных горизонтов отмечается высокая температура рассолов: 40—80° С на выходе и до 100° С в самом горизонте.

Ранее Л. М. Лебедевым и Ю. Ю. Бугельским отмечалось, что при смешении поступающих из скважин металлоносных рассолов с рассолами, содержащими значительное количество сероводорода, растворенный свинец обнаруживает исключительную инертность к сероводороду. Подобное его поведение указывает на то, что свинец в природных рассолах мигрирует не в виде простых положительно заряженных ионов Pb^{2+} , а в более сложных формах. Учитывая высокие концентрации солей, способствующие процессам ассоциации ионов, можно предположить, что свинец в рассолах находится в виде комплексных соединений. Проведенные эксперименты по диализу рассолов, с применением целлофановой мембраны толщиной 0,05 мм и с радиусом пор 16—20 Å, показали полное выравнивание концентраций свинца в диализате и исходном рассоле. Последнее исключает возможность миграции свинца в коллоидной форме и делает маловероятной в виде высокомолекулярных металлоорганических соединений, имеющих обычно значительные размеры. Наиболее вероятно, что свинец в исследуемых рассолах находится в виде комплексных ионов с небольшим радиусом. Высокие концентрации хлора, по мнению авторов, предопределяют нахождение свинца преимущественно в виде хлоридных комплексов. Это согласуется с расчетными данными Г. К. Хелгесона (1967), который показал, что для концентрированных растворов хлористого натрия при температурах ниже 200° С наиболее устойчив хлоридный комплекс свинца — PbCl_4^{2-} .

Для проверки высказанного предположения были проведены опыты по разделению отрицательно заряженных комплексов свинца и положительно заряженных ионов с применением ионообменных смол. Для экспериментов были подобраны пары колонок катионитов и анионитов. В качестве катионитов использовались КУ-2 и Дауэкс-50 (в натриевой форме); в качестве анионитов — АВ-17 и Дауэкс-1 (в хлор-форме). Смолы предварительно отмывались 3NНCl от железа (проба роданидом калия) и свинца (проба на дитизон) и далее водой до нейтральной реакции. Катиониты затем переводились в Na-форму путем многократной и продолжительной обработки раствором хлористого натрия также до нейтральной реакции.

Через каждую колонку было пропущено по 50 мл рассолов, отобранных на устье скважин Р-152; Г-18; Э-75; Э-116 и Г-37. Фильтрация рассолов

через колонки с ионитами протекала со скоростью примерно одна капля в 10 сек. В фильтрах рассолов, пропущенных через колонки с катионитами, концентрации свинца почти не изменились по отношению к исходным. Отмечена сорбция свинца в количествах, не превышающих 5—7% от первоначального его содержания в рассолах. В фильтрах же рассолов, пропущенных через аниониты, отмечаются лишь незначительные концентрации свинца. Основные количества его сорбируются анионитами.

Подобное поведение свинца при фильтрации рассолов через ионнообменные смолы свидетельствует о том, что свинец в Челекенских рассолах находится в форме отрицательно заряженных комплексных ионов. (Лебедев, Баранова, Никитина, 1971.)

Данные о концентрациях и анионном составе челекенских рассолов позволяют говорить о возможности нахождения свинца и цинка в них в форме комплексных ионов с Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , OH^- и SO_4^{2-} — в качестве аддендов. На основе данных по константам устойчивости комплексов представляется возможным рассчитать количественные соотношения между всеми комплексными ионами, в форме которых Pb и Zn находятся в растворе. Выбор констант устойчивости для комплексов Pb и Zn с указанными выше аддендами приведен на основе имеющихся литературных данных. Концентрационные условия существования комплексных ионов показывают, что содержания таких ионов, как Cl^- , I^- , Br^- , SO_4^{2-} и OH^- , в исследуемых рассолах обуславливают образование только простейших комплексов как для свинца — PbBr^+ (Кульба и др., 1961), PbI^+ , PbSO_4^0 (Коренман, 1961), PbOH^+ (Olin A., 1960), так и для цинка — ZnBr^+ (Миронов и др., 1965), ZnI^+ (Миронов и др., 1967), ZnSO_4^0 (Izatt R. M. и др., 1969) и ZnOH^+ (Perrin, 1962). Экспериментальные исследования комплексообразования Pb и Zn с HCO_3^- -ионами, при концентрациях последних $3 \cdot 10^{-4}$ г/л, не проводились, и поэтому эти комплексы опущены при общем рассмотрении.

Весьма значительные содержания Cl^- -ионов в рассолах обеспечивают существование большого разнообразия в составе хлоридных комплексов: для свинца от PbCl^+ до PbCl_4^{2-} (Миронов и др., 1963) и для цинка от ZnCl^+ до ZnCl_3^- (Миронов и др., 1964). Поскольку челекенские термальные рассолы имеют весьма высокую ионную силу, равную 6,5, то для тех случаев, когда константы устойчивости комплексов имелись лишь для разбавленных растворов, приведен их пересчет на ионную силу 6,5 по методу В. П. Васильева (1962). Из приведенных расчетов (Лебедев, Баранова, Никитина, 1971а) отчетливо следует, что подавляющая часть общего количества как свинца (93,3%), так и цинка (84,7%) находится в форме анионных комплексов состава PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} и ZnCl_3^- . Остальное количество свинца связано в комплексы PbCl_2^0 (4,7%) и PbSO_4^0 (2,0%), а цинка — в комплексы ZnCl^+ (0,84%), ZnCl_2 (1,9%), ZnSO_4^0 (7,8%) и ZnOH^+ (4,76%).

Изложенные выше результаты экспериментов по разделению комплексов Pb и Zn на ионнообменных смолах и сорбция практически всего количества свинца и цинка анионитами хорошо объясняются проведенными расчетами. На основании приведенных экспериментальных и расчетных данных можно считать установленным, что подавляющее количество свинца и цинка в термальных рассолах Челекена в приповерхностных условиях находятся в форме отрицательно заряженных хлоридных комплексов: PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- и ZnCl_3^- .

Сопоставление данных о содержании свинца на глубине (в пределах водоносных горизонтов) и в пробах, отобранных на устье скважин, показывает, что при движении термальных рассолов по скважине из пласта на поверхность они теряют значительную часть растворенного свинца, который быстро и в больших количествах накапливается в скважинах, отлагаясь в виде самородного свинца. В связи с этим есть основания предполагать при-

сутствие в глубине других, неустойчивых в поверхностных условиях комплексов свинца.

Возможно, что стабильные в поверхностных условиях комплексы $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$ ассоциируют на глубине с другими (преобладающими) комплексами или являются вторичными, возникшими при распаде более сложных комплексов.

Для выяснения форм миграции свинца на глубине были отобраны глубинные пробы из трех скважин, дренирующих различные водоносные горизонты. Сква. Г-37 вскрывает одиннадцатый водоносный горизонт и перфорирована в интервале 1437—1476 м. Давление на глубине 1400 м — 161,6 атм; температура 97,5° С, рН 6,17* и Eh + 65 мв**. Проба отобрана из области перфорации скважины с глубины 1450 м.

Сква. Э-116 дренирует десятый водоносный горизонт, перфорирована в интервале 1360—1429 м. Давление на глубине 1350—146 м — 2 атм; температура 96° С, рН 6,0, Eh + 112 мв. Проба отобрана из области перфорации с глубины 1380 м.

Сква. Э-75 вскрывает рассолы восьмого водоносного горизонта; перфорирована в интервале 1184 — 1246 м. Давление на глубине 1170 м — 136,3 атм; температура 87° С, рН 5,8, Eh + 140 мв. Проба отобрана в области перфорации с глубины 1220 м.

Рассолы глубинных проб немедленно после отбора были пропущены через колонки ионнообменных смол: катионитов — КУ-2 и Дауэкс-50 (в натриевой форме) и анионитов АВ-17 и Дауэкс-1 (в хлор-форме). Через каждую колонку было пропущено по 50 мл рассола, со скоростью одна капля в 8—10 сек. При этом в фильтрах рассолов, пропущенных через катиониты, были зафиксированы практически исходные концентрации свинца. В фильтрах рассолов, пропущенных через аниониты, свинец отмечался, как правило, в виде следов (дитизон) и в отдельных случаях до 0,3—0,4 мг, т. е. практически полностью сорбировался ими (табл. 31, 32). Таким образом, свинец в глубинных условиях также мигрирует в виде отрицательно заряженных комплексных ионов.

Известный интерес представляет собой характер десорбции свинца из анионитов. В ранее проведенных экспериментах (для условий поверхности) по десорбции свинца с анионитов АВ-17 и Дауэкс-1 было установлено, что свинец, сорбированный в формах $PbCl_4^{2-}$ и $PbCl_3^-$, полностью десорбируется тремя-четырьмя фракциями 2N HCl. Десорбция свинца глубинных проб с анионитов АВ-17 и Дауэкс-1 несколько отличается от десорбции свинца из поверхностных проб, хотя и проводилась по одной и той же схеме.

Десорбция свинца глубинных проб проводилась следующим образом. Первые два смыва водой (до 25 мл) были отброшены, так как их целью было вытеснение рассолов из межзернового пространства анионитов; третий смыв водой (10 мл) анализировался. Дальнейшая десорбция проводилась 2N HCl, фракционно по 25 мл. При этом было обнаружено, что интенсивное вымывание свинца происходит при пропускании первых двух фракций 2N HCl, в последующих трех фракциях 2N HCl свинец фиксируется в ничтожных количествах. Процесс десорбции фактически прекращался, несмотря на то, что в смолах оставались еще значительные количества свинца. Продолжение десорбции с применением в качестве десорбента 6N HCl приводит снова к энергичному вымыванию свинца из анионитов (см. табл. 31, 32).

Сопоставление количеств десорбируемого с анионита свинца из скважин Э-75, Э-116 и Г-37 показывает, что десорбция его протекает неодинаково. Свинец, сорбированный из рассолов восьмого водоносного горизонта (сква. Э-75), десорбируется практически полностью (более 90%) 2N HCl,

* рН и Eh измерялись в пробе, поднятой глубинным пробоотборником.

** Значения Eh приводятся по отношению к нормальному водородному электроду.

т. е. аналогично десорбции свинца, сорбированного из проб рассолов, отобранных на устье скважин; и лишь около 8% сорбированного свинца этой пробы десорбируется 6N HCl. Для свинца из рассолов десятого водоносного горизонта (скв. Э-116) наблюдается уже иная картина: 2N HCl десорбируется лишь 60% сорбированного из данной пробы свинца, остальные 40% десорбируются 6N HCl. Свинец, сорбированный из рассолов один-

Т а б л и ц а 31

Сорбция свинца глубинных проб на анионите АВ-17
(аналитик В. М. Степашкина)

Этапы изучения сорбции	Скважина		
	Г-37	Э-116	Э-75
Содержание Pb в исходной пробе (50 мл), мг	3	1,6	1,2
Содержание Pb в фильтрате (50 мл), мг	0,34	0,22	0,40
Сорбировано, мг	2,66	1,33	0,80

Т а б л и ц а 32

Динамика десорбции свинца глубинных проб с анионитами АВ-17
(аналитик В. М. Степашкина)

Десорбент	Фракция	Десорбция		
		Г-37	Э-116	Э-75
H ₂ O		0,044	0,120	0,200
	1	0,30	0,495	0,360
	2	0,06	0,060	0,060
	3	0,09	0,039	0,015
2N HCl	4	0,06	0,048	0,022
	5	0,06	0,048	0,015
	6	0,24	0,150	0,048
	7	1,50	0,150	0,090
6N HCl	8	0,15	0,132	0,045
	9	0,09	0,060	0,015
	10	0,024	0,000	Следы
Всего десорбировано		2,618	1,362	0,870
Сумма положительных и отрицательных форм		2,958	1,582	1,270

наддатого водоносного горизонта, лишь в незначительных количествах десорбируется 2N HCl, а основная часть его (более 80%) десорбируется 6N HCl.

Подобный характер десорбции свинца, сорбированного из проб рассолов, отобранных на глубине, подтверждает присутствие третьего (помимо $PbCl_4^{2-}$ и $PbCl_3^-$), неустойчивого в условиях поверхности комплекса. Учитывая повышенные концентрации CO_2 и HCO_3^- в рассолах на глубине, вероятно присутствие карбонатно-хлоридных $[Pb(CO_3)_2Cl]^{3-}$ и карбонатных $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ комплексов свинца (Баранова, 1968, 1969).

МЕХАНИЗМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МАССОПЕРЕНОСА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Перемещение растворенных в подземных водах природных соединений, находящихся в виде ионов, ионных пар, ассоциаций и комплексов, осуществляется в результате действия двух взаимосвязанных процессов: конвекции и диффузии. В общем виде оно описывается уравнением конвективной диффузии (Патрашев, Аратюнян, 1941; Шестаков, 1963; Голубев, Гарибянц, 1968), согласно которому полный поток вещества

$$J = J_{\text{конв}} + J_{\text{диф}}. \quad (108)$$

Конвекция — это перенос частиц растворенного вещества в жидкости в процессе ее движения. Конвективный поток вещества

$$J_{\text{конв}} = \bar{v}C, \quad (109)$$

где \bar{v} — действительная скорость движения жидкости; C — концентрация вещества.

В наиболее простой форме конвективный массоперенос сводится к схеме поршневого вытеснения; для которого принимается, что все частицы мигрируют с одинаковой скоростью.

Молекулярно-диффузионный массоперенос

Молекулярная диффузия в подземных водах, находящихся в толще водомещающих горных пород, происходит так же, как и в свободной среде, т. е. процесс переноса вещества в системе обуславливается тепловым движением частиц. Последнее в жидкости происходит постоянно и носит название самодиффузии. Однако неоднородность внутри системы и воздействие внешних полей приводят к возникновению направленных диффузных потоков.

Среднее смещение диффундирующих частиц $\bar{\Delta}$, связанное с их кинетическим движением, описывается уравнением Эйнштейна:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2kT\tau}{6\pi\eta r}, \quad (110)$$

где k — постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град), T — абсолютная температура, °К; η — вязкость; r — стоксовский радиус частиц, см; τ — время, сек.

Среднее смещение отдельных ионов было подсчитано А. В. Копелиовичем (1965): $\bar{\Delta}$ для частиц радиусом 1,4 Å при 20° составляет $5,53 \cdot 10^{-3}$ см/сек и при 50°С — $7,13 \cdot 10^{-3}$ см/сек.

Связь среднего смещения частиц с коэффициентом диффузии выражается зависимостью

$$\bar{\Delta}^2 = 2DT, \quad (111)$$

где D — коэффициент диффузии.

Вычисленная по этому уравнению средняя величина смещения отдельных ионов приведена в табл. 33, из данных которой видно, что величины

Значение среднего смещения частиц в результате их самодиффузии за разные интервалы времени (по А. В. Копелиовичу, 1965)

Частицы	Среднее смещение								
	за секунду	за час	за сутки	за год	за столетие	за тысячу лет	за миллион лет	за 10 млн. лет	за 100 млн. лет
	см			м					км
H ₂	0,00553	0,33	1,63	31,02	3,10	9,79	310,23	978,81	3,10
Li ⁺	0,0038	0,23	1,12	21,32	2,13	6,73	213,18	672,60	2,13
Na ⁺	0,0049	0,29	1,44	27,49	2,75	8,67	274,89	867,30	2,75
K ⁺	0,0060	0,36	1,77	33,66	3,37	10,64	336,60	1064,00	3,37
Pb ⁺	0,0066	0,40	1,94	37,03	3,70	11,68	370,26	1168,20	3,70
Cs ⁺	0,0081	0,49	2,38	45,44	4,54	14,34	451,41	1433,70	4,54
Cl ⁺	0,0070	0,42	2,06	39,27	3,93	12,39	392,70	1239,00	3,93
Br ⁻	0,072	0,43	2,12	40,39	4,04	12,74	403,92	1274,40	4,04
J ⁻	0,0074	0,44	2,18	41,51	4,15	13,10	415,14	1309,80	4,15
Mg ²⁺	0,0036	0,22	1,06	20,20	2,02	6,37	201,96	637,20	2,02
Ca ²⁺	0,0045	0,27	1,34	25,24	2,52	7,96	252,45	796,50	2,52
HSO ₄ ⁻	0,0079	0,47	2,32	44,32	4,43	13,98	443,19	1398,30	4,43
SO ₄ ²⁻	0,0044	0,26	1,29	24,63	2,47	7,9	246,84	778,80	2,47
CO ₃ ²⁻	0,0041	0,25	1,21	23,00	2,30	7,26	230,01	725,70	2,30

смещения, значительные в короткие отрезки (до года), во времени растут медленно. Таким образом, наиболее интенсивно диффузия происходит в начальный момент существования системы. В дальнейшем, по мере уменьшения градиента концентрации, она протекает менее энергично. Диффузионный поток $I_{\text{диф}}$ пропорционален градиентам концентрации, температуры и давления и условно может быть выражен уравнением

$$I_{\text{диф}} = I_C + I_T + I_P, \quad (112)$$

где $I_C = -D_C \text{ grad } C$ — концентрационный диффузионный поток (D_C коэффициент молекулярной диффузии, $D_C \text{ grad}$ — градиент концентрации, направленный в сторону уменьшения концентрации).

$I_T = -D_T \text{ grad } T$ — поток термодиффузии ($D_T \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ — коэффициент термодиффузии, $\text{grad } T$ — градиент температуры, направленный в сторону понижения температуры), и $I_P = D_P \text{ grad } P$ — поток бародиффузии ($D_P \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм}$ — коэффициент бародиффузии, grad ; P — градиент давления, направленный в сторону увеличения давления).

Таким образом, в природных условиях, контролируемых средним геотемпературным и нормальным гравитационным полями Земли, перенос вещества осуществляется в противоположных направлениях, причем фактическое результирующее направление диффузии под влиянием этих полей определяется соотношением градиентов.

Исследования С. И. Смирнова (1970), посвященные изучению количественной роли отдельных составляющих диффузионного потока, показали, что поток концентрационной диффузии более чем на порядок превышает по абсолютной величине баро- и термодиффузионные потоки. В седиментационных бассейнах бародиффузия имеет обычно несколько большие значения, чем термодиффузия, но в бассейнах с высоким значением геотермического градиента они могут быть весьма близки.

Следовательно, при $\frac{v}{v} = 0$ концентрационная диффузия играет основную роль в переносе растворенных веществ, и с достаточной степенью достоверности поток молекулярной диффузии может быть выражен уравнением

$$I_D = -D_C \text{ grad } C, \quad (113)$$

которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (114)$$

и представляет собой математическое выражение первого закона Фика.

Коэффициент молекулярной диффузии — это поток растворенных частиц через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации равном единице. Коэффициент диффузии может быть определен по известному уравнению Эйнштейна — Стокса

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (115)$$

которое вытекает из уравнений 110 и 111.

Таким образом, коэффициент диффузии находится в прямо пропорциональной зависимости от температуры и обратно пропорциональной от вяз-

Таблица 34

Коэффициенты диффузии различных солей в водных растворах (по данным справочников)

Диффундирующее соединение	Концентрация, моль/л	t, °C	D, см ² /сутки	Диффундирующее соединение	Концентрация, моль/л	t, °C	D, см ² /сутки
CaCl ₂	0,29	9	0,68	HCl	1,0	25	3,09
CaCl ₂	0,37	9	0,94	NaCl	0,02	25	1,685
CuCl ₂	1,5	9	0,72	NaCl	0,5	25	1,573
CuCl ₂	1,5	10	0,43	NaCl	1,0	18,5	1,385
CuSO ₄	0,10	17	0,39	MgSO ₄	0,5	15,5	0,461
CuSO ₄	0,50	17	0,29	MgSO ₄	1,0	15,5	0,453
CuSO ₄	1,95	17	0,23	Na ₂ SO ₄	1,4	10	0,66
HCl	0,02	25	2,56	ZnSO ₄	0,025	19,5	0,50
HCl	0,2	25	2,57	ZnSO ₄	2,95	19,5	0,33

кости, величина которой в свою очередь уменьшается с повышением температуры. Это приводит к значительному увеличению коэффициентов диффузии при возрастании температуры, значения которого, в зависимости от температуры, по Н. А. Каражанову (1959), следующие:

T, °C	D · 10 ⁵ , см ² /сек	T, °C	D · 10 ⁵ , см ² /сек	T, °C	D · 10 ⁵ , см ² /сек
7	0,35	50	1,04	90	2,85
25	0,58	75	1,96	95	3,23
35	0,79				

Значения коэффициентов диффузии наиболее распространенных соединений в среднем сравнительно (табл. 34) близки друг другу, находясь в пределах одного порядка, и выражаются зависимостью $n \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

В свою очередь для каждого из соединений происходит изменение коэффициентов диффузии в зависимости от концентрации. Примером может служить изменение коэффициента молекулярной диффузии NaCl в зависимости от концентрации раствора при 18° С, которое по данным справочников следующее:

Концентрация, моль/л	D ₀ · 10 ⁵ , см ² /сек	Концентрация, моль/л	D ₀ · 10 ⁵ , см ² /сек	Концентрация, моль/л	D ₀ · 10 ⁵ , см ² /сек
0,05	1,25	2,0	1,29	4,00	1,42
0,40	1,2	3,00	1,35	5,00	1,47
1,0	1,24				

При изучении диффузии в пористых породах необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии. По Д. А. Франк-Каменецкому, он

определяется формулой

$$D' = D_0 \frac{\Omega}{\chi} \quad (116)$$

где D_0 — молекулярный и D' — эффективный коэффициенты диффузии; χ — коэффициент извилистости; Ω — площадь свободного сечения пор на единицу полного сечения ($\Omega = n \frac{\pi h^2}{4}$, здесь n — число пор на единицу площади, h — средний диаметр пор).

Подобное же уравнение для определения эффективного коэффициента диффузии было предложено Л. И. Клинкамбергом (Николаевский, 1959):

$$D' = D_0 \frac{m}{l} \quad (117)$$

где m — пористость среды; l — литологический фактор, характеризующий извилистость и пористость среды. Л. И. Клинкамбергом приведены экспериментальные значения l в зависимости от m (табл. 35).

Т а б л и ц а 35

Экспериментальные значения литологического фактора в зависимости от пористости среды (по Л. И. Клинкамбергу)

Порода	Пористость, m	Проницаемость, $мдарси$	l	Примечание
Белые пески	0,0403	22800	1,6	Не цементированные
Речные пески	0,360	—	1,48	То же
Дюновые пески	0,398	24800	0,61	» »
Белые песчаники	0,260	6050	2,0	Цементированные
Желтые песчаники	0,241	4920	2,66	То же
Известняковые песчаники	0,191	190	4,02	» »
Известняки	0,340	39	3,4	» »
То же	0,114	0,001—0,01	3,7	» »
» »	0,182	0,6—0,8	3,6	» »

Получаемые по уравнению (117) значения эффективного коэффициента диффузии на порядок ниже коэффициентов молекулярной диффузии. Так, для песков эффективный коэффициент диффузии равняется $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. В среднем эффективный коэффициент диффузии большинства встречающихся в подземных водах соединений, получаемый по экспериментальным данным, колеблется в пределах 10^{-5} — 10^{-6} , составляя $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ (табл. 36).

Решение уравнения молекулярной диффузии для различных граничных условий дано многими исследователями (Смирнов, 1971; Голубев, Гарибянц, 1968 и др.). Простейшим случаем является диффузия в бесконечность от плоского пласта, на поверхности которого находится насыщенный раствор слагающей его соли с концентрацией C_s . В этом случае для однородной диффузии уравнение (114) приобретает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (118)$$

Для начальных и граничных условий

$$C = C_s, \text{ при } x = 0 \text{ и } \tau > 0,$$

$$C = C_0, \text{ при } x > 0 \text{ и } \tau = 0,$$

зависимость между концентрацией соли C в пористой водонасыщенной среде и временем τ для точки, находящейся на расстоянии x от поверхности пласта,

Эффективные коэффициенты диффузии в пористых средах, насыщенных водой
(по С. И. Смирнову, 1969)

Среда	Диффундирующее соединение	Температура, °С	Концентрация, моль/л	Пористость	Коэффициент диффузии, $\text{л} \cdot 10^8 \text{ см}^2/\text{сек}$
Стеклянные шарики, $d=0,2 \text{ мм}$	NaCl	Комнат.	1,0	38,5	7,0
3%-ная суспензия бентонита	NaCl	25	—	—	7,39
	CaCl ₂	25	—	—	2,14
Кальцевый бентонит	CaCl ₂	Комнат.	0,075	55	0,95
	CaCl ₂	То же	0,075	74	3,05
Каолинистая глина	NaCl	» »	Насыщ.	58,9	7,64
Монтмориллонитовая глина	NaCl	» »	То же	77,6	7,18
Моренная бескарбонатная глина	CaCl ₂	» »	0,75	—	1,26
Майкопская глина (монтмориллонит + гидрослюда)	NaCl	» »	Насыщ.	48,7	4,17
Хвалынская глина (каолинитгидрослюда)	NaCl	» »	То же	53,4	6,73
Мел чистый	NaCl	» »	» »	46,3	8,12
Мел глинистый	NaCl	» »	» »	51,0	6,03
Современный морской ил, Балтийское море	NaCl	» »	Морская вода	—	2,7
Современный морской ил, Каспийское море	NaCl	» »	Насыщ.	48,8	5,91
Морская глина, Каспийское море, с глубин, м:					
367—373	NaCl	» »	То же	41,1	4,75
415—421	То же	» »	» »	—	4,28
421—431	» »	» »	» »	34,5	2,20
535—544	» »	» »	» »	36,3	2,78
615—623	» »	» »	» »	30,6	0,93
681—688	» »	» »	» »	29,2	1,74
780—787	» »	» »	» »	27,5	1,85
836—843	» »	» »	» »	24,6	1,31
864—871	» »	» »	» »	20,0	1,04
871—878	» »	» »	» »	30,4	1,27
Мергель глинистый, Верхняя Кама	» »	» »	» »	29,6	4,86

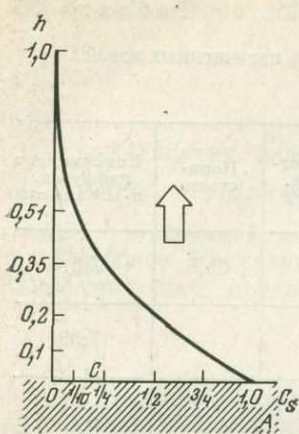


Рис. 25. Распределение концентрации диффундирующей соли по высоте водонасыщенной толщи пористых пород (по С. И. Смирнову, 1971)

C — концентрация растворенного вещества в поровых водах; C_s — концентрация насыщения; h — мощность диффузионной зоны; A — пласт соли; B — пористая водонасыщенная среда; большая стрелка показывает направление диффузии

по С. И. Смирнову (1971), имеет вид:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \text{erf}C(z), \quad (119)$$

где

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$$

а поток продиффундировавшего вещества через единичную площадку, перпендикулярную направлению изменения концентрации, составляет

$$q_{x=0} = 2mC_s \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}, \quad (120)$$

где m — эффективная пористость.

Распределение концентрации диффундирующей соли в вертикальном разрезе водонасыщенной толщи пористых пород показано на рис. 25.

С. И. Смирнов на основании уравнений (119 и 120) приводит расчет, характеризующий мощности молекулярно-диффузионных зон и количество продиффундировавшего NaCl в масштабе геологического времени (табл. 37); этим процессом он объясняет распределение концентрации элементов в водах впадин Красного моря, оз. Ванда в Антарктиде, в пресных водах Ясханской линзы (Каракумы) и в других впадинах, и так же, как и А. В. Копелиович, придает ему исключительно большое значение. В то же время ряд исследователей считают, что диффузионный массоперенос в масштабе геологического времени не может иметь большого значения.

Таблица 37

Диффузионно-молекулярный перенос хлористого натрия в подземных водах седиментационных бассейнов в геологическое время (по С. И. Смирнову, 1971)

Геологический период	Длительность с начала периода, млн. лет	Мощность диффузионной зоны, км		Количество продиффундировавшей соли, т/м ²		Геологический период	Длительность с начала периода, млн. лет	Мощность диффузионной зоны		Количество продиффундировавшей соли, т/м ²	
		пески, $m=0,3$	глины, $m=0,1$	пески, $m=0,3$	глины, $m=0,1$			пески, $m=0,3$	глины, $m=0,1$	пески, $m=0,3$	глины, $m=0,1$
Плейстоцен	2	0,9	0,4	25,5	3,2	Пермь	285	11,5	4,4	302,0	38,4
Неоген	26	3,6	1,3	92,0	11,6	Карбон	340	12,6	4,7	332,0	42,0
Палеоген	67	5,6	2,0	147,4	18,6	Девон	410	13,8	5,2	364,0	46,2
Мел	137	8,0	3,0	210,8	26,7	Силур	440	14,3	5,4	377,0	47,8
Юра	195	9,5	3,6	251,8	31,8	Ордовик	500	15,3	5,8	403,0	51,0
Триас	240	10,5	4,0	279,0	35,2	Кембрий	570	16,3	6,2	430,0	54,4

Конвективно-диффузионный массоперенос

В природных условиях диффузионный массоперенос происходит на фоне постоянного движения жидкой фазы — подземных вод, т. е. перераспределение вещества в этих условиях будет описываться уравнением диффузионно-конвективного массопереноса (108), имеющего в векторной форме вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \Delta C - \bar{v} \operatorname{grad} (C), \quad (121)$$

а в дифференциальной —

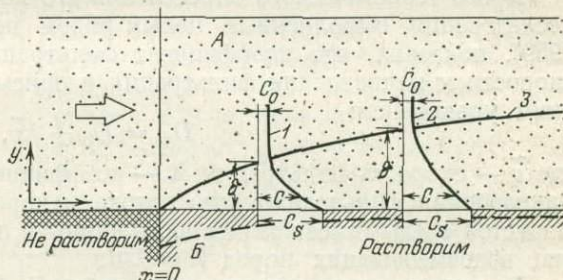
$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (122)$$

Общее уравнение конвективной фильтрационной диффузии является линейным дифференциальным уравнением в частных производных с переменными коэффициентами. Его решение возможно лишь для определенных начальных и граничных условий, в качестве которых обычно задается концентрация на границе области диффузии. Подобные решения даны целым рядом исследователей в связи с изучением процессов выщелачивания солей в основании гидротехнических сооружений, распространения фронта загрязнения (Шестаков, 1961; Патрашев, Аратюнян, 1941; Веригин, Орадovская, 1964) и рассеяния рудных элементов (1969), газов (Голубев, Гарибянц, 1968) и хлористого натрия (Смирнов, 1971).

В качестве примера рассмотрим массоперенос находящихся в подземных водах солей для случая выщелачивания неограниченной поверхности пласта при одномерной фильтрации и установившемся во времени потоке диффузии, нормальном к поверхности выщелачивания (рис. 26). Диффе-

Рис. 26. Фильтрационная диффузия в стандартном потоке, омывающем растворимое тело (по С. И. Смирнову, 1971)

1 и 2 — кривые распределения концентрации в вертикальном разрезе конвективно-диффузионной зоны; 3 — ее верхняя граница; δ — ее мощность. Остальные обозначения: А — пористый пласт; Б — выщелачивающийся пласт; С — концентрация



ренциальное уравнение конвективного диффузионного массопереноса в этом случае имеет следующий вид:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (123)$$

Для граничных условий:

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0, \quad \text{при } y = 0 \text{ и } x < 0;$$

$$C = C_s, \quad \text{при } y = 0 \text{ и } x \geq 0;$$

$$C = C_0, \quad \text{при } y \rightarrow \infty \text{ и } -\infty < x < +\infty$$

его решение, по С. И. Смирнову, имеет вид:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} C \left(\frac{y}{2 \sqrt{D \frac{x}{v}}} \right). \quad (124)$$

Решение характеризует распространение концентрации в стационарном потоке жидкости, омывающей пласт растворенной соли (см. рис. 26). Количество растворенного вещества, выносимого через единицу площади из-

пласта Б в водную фазу А, описывается уравнением, полученным А. Е. Орадовской (1962 г.),

$$q = (C_s - C_0) \sqrt{\frac{Dv}{\pi x}}, \quad (125)$$

где x — расстояние от начала координат.

Общее количество вынесенной соли в единицу времени, по С. И. Смирнову (1971), составляет

$$Q = bL (C_s - C_0) \sqrt{\frac{4Dv}{\pi L}}, \quad (126)$$

где b — ширина растворяющегося пласта; L — протяженность растворяющегося пласта по направлению потока.

Эти уравнения были использованы (Зверев, 1964 г., 1969 г.) при исследовании интенсивности выщелачивания кровли линз гипса в основании действующих гидротехнических сооружений в Предуралье.

Из уравнения (123) следует, что в свободной среде массоперенос по потоку осуществляется по принципу поршневого вытеснения, а в направлении, нормальном потоку, в результате молекулярной диффузии. В отличие от этого в пористой среде вследствие хаотического строения порового пространства и неоднородности внутривязанных полей скорости происходит рассеяние растворенного вещества. Этот процесс находит свое отражение, например, в размывании фронта, разделяющего различные жидкости или растворы солей (гидродисперсия). Существенно возрастает диффузионный перенос и по нормали к направлению движения жидкости. Эти изменения и описываются приведенными выше уравнениями фильтрационной или конвективной диффузии, с введением в них коэффициента фильтрационной диффузии.

Строго теоретического определения его нет. Однако экспериментальные исследования, выполненные целым рядом исследователей (Николаевский, 1959), показали, что коэффициент фильтрационной диффузии зависит от скорости и направления фильтрации и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$D_\phi = D_0 + \lambda \bar{v}, \quad (127)$$

где \bar{v} — скорость фильтрации; λ — коэффициент, зависящий от структуры, направления фильтрационного потока и характера рассеивающих свойств пористой среды; имеет размерность длины и пропорционален диаметру частиц водовмещающих пород $\lambda = \lambda_0 d$.

По данным экспериментальных работ В. А. Баума (1954) λ для мелкозернистых песков равняется 0,1 см (табл. 38). Поскольку в среднем $D_0 = n \cdot 10^{-6}$, то из уравнения (127) следует, что при скоростях движения воды меньших 10^{-5} см/сек коэффициент фильтрационной диффузии становится равным коэффициенту молекулярной диффузии.

В связи с различием массопереноса по направлению течения жидкости и перпендикулярно к нему (последнее в случае наличия градиента концентрации не только по направлению потока, но и нормально к нему) вводятся коэффициенты продольной (D_L) и поперечной (D_\perp) фильтрационной диффузии.

Таблица 38

Значение λ в уравнении коэффициента фильтрационной диффузии (по В. А. Бауму, 1954)

Порода	Пористость, %	λ , см	Порода	Пористость, %	λ , см
Мелкозернистые пески	39	0,099	Модель трещиноватых пород Известняки, $k_f=0,218$, м/сутки Известняки, $k_f=0,688$ м/сутки	5,8	4,76
Гравий	41	0,283			
Модель трещиноватых пород	7	4,3			
				0,3	34
				0,4	30

В связи с различием массопереноса по направлению течения жидкости и перпендикулярно к нему (последнее в случае наличия градиента концентрации не только по направлению потока, но и нормально к нему) вводятся коэффициенты продольной (D_L) и поперечной (D_{\perp}) фильтрационной диффузии.

С. П. Албул (1969) приводит полученные П. Дж. Соффманом следующие теоретические зависимости для коэффициентов фильтрационной диффузии:

$$D_L = \frac{1}{3} v l S^2 \quad (128)$$

и

$$D_{\perp} = \frac{3}{16} v l, \quad (129)$$

где $S = f(v, n, D_0, l, k)$, здесь v — средняя скорость фильтрации; l — длина капилляра; k — проницаемость; n — пористость грунта.

Численные значения коэффициентов продольной и поперечной фильтрационной диффузии в зависимости от скорости фильтрации варьируют

Таблица 39

Коэффициенты продольной конвективной диффузии в пористых средах (по С. И. Смирнову, 1971)

Среда	Диаметр зерен, мм	Пористость, %	Действительная скорость фильтрации, см/сек	Коэффициент продольной конвективной диффузии, см ² /сек
Пески	0,1—0,25	—	10 ⁻²	1,3·10 ⁻³
			3·10 ⁻²	3,3·10 ⁻³
	0,25—0,83	33,9	1,22·10 ⁻²	7,32·10 ⁻⁴
	0,25—0,83	38	7,1·10 ⁻² —1,63·10 ⁻¹	3,22·10 ⁻² —4,48·10 ⁻²
	0,25—0,83	36	4,1·10 ⁻¹ —1,35·10 ⁻¹	9,15·10 ⁻³ —2,05·10 ⁻²
	0,25—0,83	40	1,62·10 ⁻¹ —5,78·10 ⁻¹	3,08·10 ⁻² —4,34·10 ⁻¹
	0,92	40	9,8·10 ⁻³ —1,26·10 ⁻¹	4,9·10 ⁻⁴ —1,03·10 ⁻¹
	0,92	39	8,3·10 ⁻³ —1,24·10 ⁻¹	6,3·10 ⁻⁴ —1,56·10 ⁻³
	0,45	39	9,8·10 ⁻³ —1,28·10 ⁻¹	1,89·10 ⁻⁴ —4,6·10 ⁻³
	0,2	—	3,2·10 ⁻⁴ —2,7·10 ⁻²	2,5·10 ⁻⁵ —2,5·10 ⁻³
Гравий	1,65	39	3,64·10 ⁻² —4,31·10 ⁻¹	5,46·10 ⁻³ —8,32·10 ⁻²

в широких пределах. С. И. Смирнов (1971) приводит обширную подборку экспериментальных значений коэффициента продольной и поперечной фильтрационной диффузии. По его данным, коэффициент продольной фильтрационной диффузии (табл. 39) в интервале скорости движения подземных вод $(3,2—4,13) \cdot 10^{-4}$ см/сек изменяется от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6,0$ см²/сек. Коэффициент поперечной фильтрационной диффузии (табл. 40) меньше продольного, и чем больше скорость, тем эта разница резче выражена. При малых скоростях фильтрации отношение между ними D_L/D_{\perp} составляет обычно несколько единиц (1,5—3); при высоких скоростях фильтрации оно резко увеличивается (50 и более).

Помимо процессов растворения при фильтрации подземных вод через водонасыщенные горные породы происходит, как показано выше, адсорбция растворенного вещества на поверхности последних. Общая задача фильтрации однокомпонентного раствора с учетом адсорбции и ионного обмена рассмотрена В. С. Голубевым и А. А. Гарибянцем (1968). Они приняли, что вещество движется через породу в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Необходимо найти закон распределения концентрации вещества в любой момент времени при условии, что известно

Коэффициенты поперечной фильтрационной диффузии в пористых средах
(по С. И. Смирнову, 1971)

Среда	Действительная скорость фильтрации, см/сек	Коэффициент поперечной фильтрационной диффузии, см ² /сек	$\frac{D_L}{D_{\perp}}$
Пески, $d=0,2$ мм	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2
То же	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	2
» »	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,3
» »	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,3
Упаковка из пластиковых сфер, $d = 0,96$ мм	$2,84 \cdot 10^{-1}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	—
То же	$2,03 \cdot 10^{-1}$	$6,35 \cdot 10^{-4}$	—
» »	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$	15
» »	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$3,84 \cdot 10^{-4}$	17
» »	$6,35 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	14
» »	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	12
» »	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$	—

его начальное распределение (при $\tau = 0$). Авторы дают решение путем использования уравнения материального баланса движущегося вещества и уравнения кинетики адсорбции (ионного обмена). Это уравнение ионного обмена из потока в слой с координатами $(x - dx)$, где d — диаметр зерна, имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \gamma [C - f(q)], \quad (130)$$

где

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}; \quad (131)$$

γ , γ_1 и γ_2 — константы скорости диффузии соответственно суммарной, внешней и внутренней.

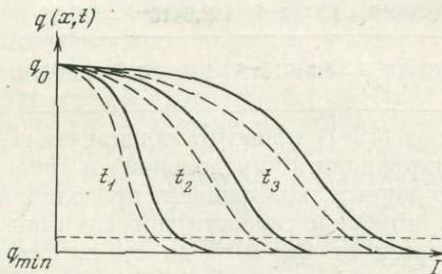


Рис. 27. Распределение сорбированного вещества при фильтрации из постоянного источника (по В. С. Голубеву и А. А. Гарибянцу, 1968)

Уравнение материального баланса для названного выше слоя запишется:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} = \left(\eta D + \frac{ud}{z} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (132)$$

Система этих уравнений описывает фильтрацию растворенного вещества в поглощающей среде при определенных начальных и граничных условиях. Ее решение для граничных условий

$$\begin{aligned} \tau = 0 \quad x > 0, \quad C = 0 \quad q = 0, \\ \tau = 0 \quad x < 0, \quad C = C_0, \\ \tau > 0 \quad x = 0, \quad C = C_0, \end{aligned}$$

имеет вид:

$$C(x, \tau) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{4}{1+k} \cdot t}{2 \sqrt{\frac{D_L \tau}{1+k}}} \right) \right]. \quad (133)$$

На рис. 27 приведено распределение концентраций сорбированного вещества в среде для разного времени. Пунктиром показано распределение растворенного вещества при отсутствии взаимодействия с породами. В итоге образуется размывающий фронт вещества.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОСФЕРЕ

Определение преобладающего режима массопереноса

Существуют два действующих одновременно механизма перераспределения вещества в подземной гидросфере: конвекция и молекулярная диффузия, движущими силами которых, соответственно, являются гидравлический градиент, обуславливающий движение подземных вод и как следствие конвективный массоперенос, и градиент концентрации, контролирующей молекулярную диффузию.

В связи с этим большое значение приобретает изучение проблемы о преобладании того или иного механизма массопереноса различных химических элементов на отдельных участках земной коры, что позволяет более углубленно подойти к рассмотрению важнейших геологических процессов, связанных с перераспределением вещества в жидкой фазе (эпигенез, химическое выветривание, рудообразование, разрушение месторождений полезных ископаемых, карст, формирование химического состава подземных вод и т. д.).

Для определения соотношения между конвективным и диффузионным потоками В. Г. Левич (1952), введя параметры, характеризующие $I_{\text{конв}}$ и $I_{\text{диф}}$, получил из уравнения (108), что

$$\frac{I_{\text{конв}}}{I_{\text{диф}}} = \frac{\bar{v}L}{D_c}, \quad (134)$$

где L — характерный линейный размер, на котором происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения ($\operatorname{grad} C = \frac{C_K - C_0}{L}$).

Безразмерная величина $\frac{\bar{v}L}{D_c}$, носящая название критерия Пекле (Pe), может быть получена и как произведение безразмерных критериев Рейнольдса и Прандля:

$$Pe = Re \cdot Pr. \quad (135)$$

Критерий Рейнольдса показывает характер движения жидкости и равен:

$$Re = \frac{vL}{\nu}, \quad (136)$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости жидкости. Критерий Прандля носит название диффузионного критерия и показывает отношение коэффициента кинематической вязкости к коэффициенту диффузии:

$$Pr = \frac{\nu}{D}. \quad (137)$$

Поскольку величины ν и D для верхней части земной коры являются сравнительно постоянными и каждая из них варьирует в пределах одного порядка, то величина критерия Прандля также сравнительно устойчива — (10^3 — 10^4).

Большое значение числа Прандля физически выражает тот факт (Левич, 1952), что уже при весьма малых скоростях перенос вещества в жид-

кости конвекцией преобладает над переносом его посредством молекулярной диффузии. Таким образом, критерий Пекле контролируется в основном критерием Рейнольдса, при сравнительно малых значениях последнего он становится больше единицы. А по тому, велико или мало число Пекле по сравнению с единицей, можно судить о характере режима переноса вещества. В первом случае можно пренебречь молекулярной диффузией по сравнению с конвективным переносом вещества, во втором, наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим фактором.

Т. Перкинс и О. Джонстон (Perkins, Johnston, 1963) показали, что гидродинамическая дисперсия, т. е. рассеяние растворенного вещества в направлении фильтрации при значениях $Re > 10$, определяется только конвекцией; при $Re < n \cdot 10^{-2}$ — молекулярной диффузией и при $n \cdot 10^{-2} < Re < 10$ массоперенос имеет смешанный характер ($n = 5$). При этом необходимо учитывать, что в каждом конкретном случае рассматривается не механизм переноса всех находящихся в подземных водах химических элементов, а лишь определенного соединения, изменение концентрации которого и происходит на расстоянии, выраженном через параметр L . Поэтому в одной и той же структуре перераспределение различных химических элементов может описываться различными типами массопереноса.

Каковы же значения критерия Пекле в природных условиях? Действительная скорость движения воды и эффективный коэффициент молекулярной диффузии для типичных геологических структур могут быть определены

Таблица 41

Определение типа массопереноса вещества в пределах гидродинамических структур

Зона водообмена	Скорость движения воды, см/сек	Коэффициент диффузии, см ² /сек	Время существования системы, сек	Мощность диффузионной зоны, см	Коэффициент массоотдачи, см/сек	Критерий Пекле	Преобладающий режим массопереноса
Активного	10^{-3}	10^{-5}	$3,15 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-9}$	$10^5 - 10^6$	Конвекция
Сравнительно активного	$10^{-4} - 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,15 \cdot 10^{13}$	$1,75 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-10}$	$10^3 - 10^5$	То же
Замедленного	$10^{-6} - 10^{-7}$	10^{-6}	$3,15 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-11}$	$10^2 - 10^3$	»
Весьма замедленного	$10^{-9} - 10^{-11}$	10^{-7}	$3,15 \cdot 10^{15}$	$5,6 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{12}$	1 - 10	Смешанный

Таблица 42

Определение типа массопереноса вещества в поровом пространстве горных пород при различных гидродинамических условиях

Зона водообмена	Скорость движения подземных вод, см/сек	Порода, наиболее полно характеризующая поровое пространство гидродинамической зоны	Диаметр частиц горной породы, см	Коэффициент диффузии, см ² /сек	Характерный линейный параметр, см	Коэффициент массопереноса, см/сек	Критерий Пекле	Преобладающий режим массопереноса
Активного	$< 10^{-3}$	Пески	10^{-2}	10^{-5}	10^{-2}	10^{-3}	1	Смешанный
Замедленного	$\sim 10^{-7}$	Алевриты	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Диффузионный
Крайне замедленного	$\sim 10^{-11}$	Глины	10^{-4}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-9}	То же

более или менее точно (табл. 41 и 42). Поэтому основное значение имеет выбор параметра L — характерного размера или расстояния, на котором происходит изменение концентрации того или иного соединения. В природных условиях оно может меняться в исключительно широких пределах от долей сантиметра, в случае перемещения растворенного вещества в межпоровом пространстве от одной частицы горной породы к другой, до сотен километров при переносе растворенного вещества в подземных водах артезианских бассейнов от областей питания к участкам разгрузки.

Представляется возможным выделить две противоположные модели массопереноса в геологических условиях земной коры. За максимальный линейный размер, для которого целесообразно определять доминирующий тип массопереноса, следует принять расстояние, на котором могут происходить изменения концентрации под влиянием диффузии за время, прошедшее с начала существования данной геологической структуры или гидрогеологического бассейна. Наиболее объективно эта величина характеризуется мощностью диффузионной зоны (Коллинз, 1964), т. е. расстоянием, на котором произошло бы диффузионное перемещение растворенного вещества при отсутствии движения подземных вод. Если протяженность структуры или бассейна больше мощности диффузионной зоны, то массоперенос вещества от одной его границы к другой может осуществляться только конвекцией. Мощность диффузионной зоны можно определить по уравнению

$$L = \bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (138)$$

из которого вытекает, что мощность диффузионной зоны, а следовательно, и градиент концентрации являются функцией времени, т. е. градиент уменьшается по мере увеличения мощности диффузионной зоны. Мощность диффузионной зоны для различных ионов в зависимости от времени впервые была подсчитана А. В. Копелиовичем (см. табл. 30). Минимальным линейным размером, на котором может происходить перемещение вещества в жидкой фазе, является диаметр частиц или расстояние между двумя соседними частицами горной породы.

Механизм массопереноса для каждой модели следует рассматривать в специфических гидрогеологических условиях. Верхняя часть земной коры (как показано выше) условно подразделяется на основные гидродинамические зоны (активного, сравнительно активного, замедленного и крайне замедленного водообмена), характеризующиеся различной скоростью движения подземных вод, временем существования, особенностями водовмещающих пород и т. д. Каждая зона может быть охарактеризована средними гидрогеологическими параметрами (см. табл. 5, 6, 40 и 41). При этом сделано допущение, что параметры, характеризующие поровое пространство горных пород, находящихся в выделенных зонах различного гидродинамического режима, соответствуют таковым для следующих литологических разностей: песков, алевролитов и глин. Это вытекает из того, что смена гидродинамических зон происходит обычно последовательно от поверхности в глубь земли, т. е. в том же направлении, что и уплотнение горных пород в процессах диагенеза и эпигенеза.

На основании осредненных параметров рассчитаны числа Пекле для выделенных моделей и гидродинамических зон, что дало возможность установить, какой механизм массопереноса осуществляет перераспределение того или иного соединения или элемента в пределах выделенной системы. На основе этих же данных составлена принципиальная схема, на которой выделены поля изменения числа Пекле в зависимости от скорости движения подземных вод и коэффициента массоотдачи $\beta = \frac{I_{\text{диф}}}{\Delta C} = \frac{D}{L}$ (Франк-Каменецкий, 1967), имеющего размерность линейной скорости (рис. 28).

Из таблиц 41 и 42 и рис. 28 следует, что массоперенос вещества в пределах геологических структур, соизмеримых по размерам с мощностью

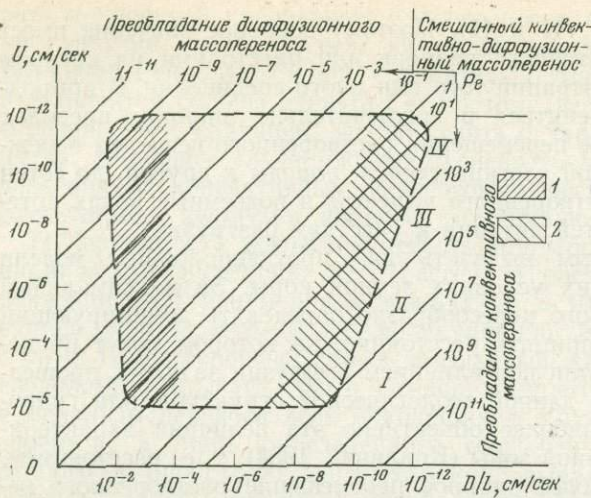


Рис. 28. Схема распределения полей преобладания конвективного и диффузионного режимов массопереноса в координатах: скорость движения подземных вод, V и коэффициент массоотдачи, D/L

1 — поле, характеризующее массоперенос в пределах межпорового пространства горных пород; 2 — поле, характеризующее массоперенос в пределах геологических структур, соизмеримых с мощностью образующейся диффузионной зоны. Гидродинамические зоны: I — активного водообмена, II — сравнительно активного водообмена, III — замедленного водообмена, IV — весьма замедленного водообмена

диффузионной зоны, способной возникнуть за время их существования и находящихся в зонах активного, сравнительно активного и замедленного водообмена, происходит в результате конвекции, т. е. вместе с движущейся жидкостью.

В частности, конвекция полностью определяет подземный химический сток; количественная оценка его (см. ниже) показала, что с территории СССР ежегодно выносится с подземными водами более 270 млн. t растворенных веществ. Лишь в зоне крайне замедленного водообмена для рассматриваемой природной модели конвекция и диффузия становятся соизмеримыми.

Таким образом, в пределах водоносных горизонтов, сложенных сравнительно проницаемыми разностями горных пород, в которых при существующих градиентах скорость движения подземных вод превышает 10^{-7} cm/sec , перераспределение вещества будет происходить в результате конвективного массопереноса. В то же время подобные скорости не могут осуществляться в пределах мощных толщ глинистых пород, в которых уже на глубинах порядка 1000 м массоперенос происходит диффузионным путем. На меньших глубинах скорость движения подземных вод в глинистых породах больше и, следовательно, в них также могут существовать конвективные потоки. Во всяком случае, как показали экспериментальные данные И. А. Брилинг, в глинистых породах при скоростях фильтрации, больших 10^{-6} cm/sec , конвективный массоперенос полностью подавляет диффузию. Эти данные показывают, что выщелачивание глинистых пород может происходить не только диффузионным путем, как это считалось ранее, но и в результате конвективных и диффузионно-конвективных потоков. Вероятно, особенно это имеет место в местах так называемого перетока подземных вод через ослабленные глинистые водоупоры, впервые описанного И. В. Гармоновым, А. В. Ивановым и В. М. Сугробовым (1960) на примере Западно-Сибирского артезианского бассейна.

Более строгое математическое решение подобной задачи дано также В. М. Шестаковым (Боचेвер, Гармонов, Лебедев, Шестаков, 1969) и Р. Коллинзом (1964), которые показали, что в природных условиях микродисперсия (т. е. конвективно-диффузионное перераспределение вещества, при расчете которого используется коэффициент продольной фильтрационной диффузии) может играть заметную роль только в зонах затрудненного водообмена.

Необходимо остановиться на процессах массопереноса в гидротермальных системах, где значение коэффициента диффузии при высоких температурах может увеличиваться на порядок, достигая около $n \cdot 10^{-4}$ cm^2/sec . Это приводит к соответственному увеличению диффузионного потока. Одна-

ко высокие скорости фильтрации, которыми характеризуется гидротермальная зона, способствуют интенсивному конвективному массопереносу, также подавляющему молекулярную диффузию.

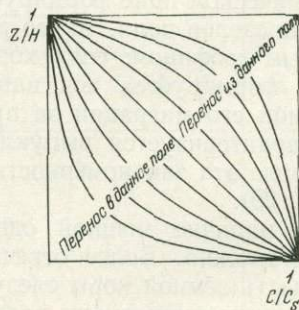
Очаги разгрузки высокотемпературных вод создают значительные градиенты температур, под действием которых на небольших расстояниях могут возникать термодиффузионные потоки, направленные в сторону понижения температур и превышающие по плотности поток молекулярной диффузии. Однако этот процесс может иметь место только в сравнительно глубоких частях земной коры (2 км и более). В верхних же ее частях, как показал В. И. Кононов (1965), наблюдается направленное движение холодных вод к каналам сосредоточенной разгрузки термальных вод, т. е. своеобразная откачка воды паром и высокотермальными водами. В подобных условиях, конечно, будет преобладать конвективный массоперенос, и ставить вопрос о влиянии термодиффузии на перераспределение вещества в верхних частях земной коры при скоростях движения подземных вод порядка 10^{-3} — 10^{-4} см/сек вряд ли целесообразно.

По мере уменьшения линейных размеров геологических объектов (если, например, перейти к рассмотрению зоны диагенеза осадков озер или низинных болот, время нахождения которых в новых гидродинамических условиях сравнительно невелико, или какой-либо иной небольшой геологической структуры) роль диффузии начинает возрастать, и уже в зоне замедленного водообмена диффузионный массоперенос приобретает доминирующее значение.

Переходя к рассмотрению массопереноса в поровом пространстве, можно предположить, что в зоне активного водообмена диффузия должна быть соизмерима с конвекцией, а в зоне сравнительно активного водообмена преобладать над конвекцией.

Это справедливо для начального момента существования системы. В дальнейшем необходимо вводить поправочный коэффициент, равный $\frac{C_H + C_K}{C_H - C_K}$, где C_H — концентрация насыщения для рассматриваемого компонента, C_K — концентрация в противоположной части поры. В результате этого поле, характеризующее тип массопереноса, будет сдвигаться в сторону преобладания конвективного массопереноса, который может играть

Рис. 29. Характерные кривые распределения концентрации i -го компонента в вертикальном разрезе его гидрогеохимического поля при неустановившемся молекулярном переносе в пределах поля и за его пределы (по С. И. Смирнову, 1969)



значительную роль в поровых системах, так как время существования градиента диффузии какого-либо элемента, вызывающего ее в природных условиях, ограничено. Для порового пространства оно, по-видимому, определяется временем выравнивания концентраций какого-либо реакцеспособного соединения или элемента в соседних зернах горных пород, разделенных заполненным водой поровым пространством, или растворением одного из зерен. Рассмотренные выше положения относятся к массопереносу растворенных веществ, происходящему как в направлении движения подземных вод, так и в направлении, нормальном к вектору скорости подземных вод.

В общей схеме, если рассматривать перенос вещества в одномерном потоке при наличии градиента концентрации как в направлении фильтрации, так и перпендикулярно потоку, можно убедиться, что поток поперечной конвекции будет меньше, чем продольной. В первую очередь это вытекает из соотношения между коэффициентами продольной и поперечной конвективной диффузии. В областях малых скоростей D_L и D_{\perp} будут весьма близки. При высоких скоростях движения воды D_L может превышать D_{\perp} в 100 раз и более. Перкинс и Джонстон (Perkins, Johnston, 1963) показали, что при числе $Re \leq 10$ поперечная конвективная диффузия контролируется в основном молекулярной диффузией, а при $Re > 10$ — конвективной.

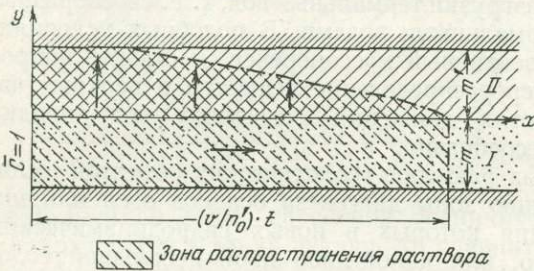


Рис. 30. Схема миграции в изолированном двухслойном пласте по В. М. Шестакову (Боचेвер, Гармонов, Лебедев, Шестаков, 1969)

С. И. Смирнов (1971) для этих значений числа Пекле приводит соотношения между D_L и D_{\perp} , которые, соответственно, имеют вид $D_L/D_{\perp} \leq 0,9$ и $D_L/D_{\perp} > 10$. По С. И. Смирнову, поперечная дисперсия в меньшей степени зависит от скорости фильтрации, чем продольная и влияние молекулярной диффузии в этом случае может проявляться при больших скоростях фильтрации, чем в случае перераспределения вещества в направлении фильтрации.

Рассматривая общую схему перераспределения вещества в верхних частях разреза земной коры ниже зоны активного водообмена, С. И. Смирнов указывает, что вертикальное движение вещества полностью определяется молекулярной диффузией. В качестве основного критерия, характеризующего перераспределение вещества в вертикальном направлении, он предлагает рассматривать особенности графики функции распределения концентраций в координатах L/H и C/C_s . «Если концентрация i -го вещества в гидрохимическом поле формируется за счет молекулярного его поступления из-за пределов поля, то его распределение в последнем характеризуется выгнутым графиком; если концентрация i -го вещества в гидрохимическом поле формируется под влиянием молекулярной или молекулярно-конвективной его миграции за пределы поля, то его распределение в последнем характеризуется выпуклым графиком» (Смирнов, 1969, стр. 52). В общем виде эта закономерность представлена в форме обобщенного графика (рис. 29).

Однако наличие мощной однородной среды в природных условиях вряд ли возможно. Более отвечает действительности схема, по которой верхнюю часть земной коры следует рассматривать как постоянное чередование хорошо проницаемых водоносных комплексов и слабо проницаемых глинистых пластов.

В связи с этим В. М. Шестаков (Боचेвер, Гармонов, Лебедев, Шестаков, 1969) предложил схему движения подземных вод, согласно которой миграция потока происходит по более проницаемым пластам и слоям путем конвективного массопереноса, распространяясь в слабопроницаемых слоях в результате поперечной диффузии с коэффициентом, равным коэффициенту поперечной фильтрационной диффузии. В. М. Шестаков считает, что в качестве расчетной следует рассматривать изолированную двухслойную систему, состоящую из половины песчаного (I) и половины глинистого (II) пластов (рис. 30), пренебрегая (вследствие значительного превышения длины потока над мощностью) диффузией в хорошо проницаемом пласте.

Состав поровых и гравитационных вод мотской свиты Ангаро-Ленского артезианского бассейна, скв. № 11, Тыретский район
(по В. В. Красинцевой и др., 1967)

Характер подземных вод	Интервал опробывания, м	Минерализация, г/л	Содержание ионов, г/л							
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Гравитационные рассолы	2200—2220	377,7	240,7	0,231	0,892	6,78	8,086	3,93	18,06	99,05
Поровые воды из аргиллита	2220,7—2233,6	314,7	188,24	3,395	4,52	4,52	49,5	17,33	7,48	46,26
То же	2236,8—2248	228	176,4	1,669	Мало	4,75	32,64	12,382	11,01	48,64

Состав поровых и гравитационных вод участков прогрессивного выщелачивания горных пород (по Н. П. Затенацкой, 1963)

Характер подземных вод	Глубина отбора образцов, м	Возраст водовмещающих пород	pH	Минерализация, г/л	Содержание ионов, мг/л					
					HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
Поровые воды	3,8	N ₁ ¹⁻²	7,82	1,538	637,6	335,7	106,7	24,8	9,97	422,8
То же	5,5	N ₁ ¹⁻²	7,82	1,945	383,8	701,3	247,1	51,7	11,31	549,7
» »	7,0	N ₁ ¹⁻²	7,73	2,138	401,5	824,2	291,1	60,5	114,6	446,0
» »	12,0	N ₁ ¹⁻²	—	2,764	307,5	233,4	1245,9	90,4	50,7	835,9
Водоносный горизонт	12,8	Pg ₃ ²⁻³	7,5	2,211	525,0	280,0	700,0	82,0	75,0	549,0
То же	15,0	Pg ₃ ²⁻³	7,6	1,303	622,0	125,0	177,0	28,0	29,0	322,0
Водоносный горизонт	20,1	Q ₁₋₂	7,5	0,615	464,0	8,0	4,0	84,0	33,0	22,0
Поровые воды	48,0	Pg ₂₋₃ ³⁻¹	7,46	1,311	403,0	321,0	190,0	50,0	34,0	298,0
То же	67,0	Pg ₂₋₃ ³⁻¹	7,52	1,672	401,0	293,0	433,0	52,0	32,0	433,0
» »	82,0	Pg ₂₋₃ ³⁻¹	6,38	2,166	191,0	211,0	993,0	64,0	40,0	667,0
» »	94,0	Pg ₃₋₁	7,14	2,470	205,0	371,0	1028,0	66,0	52,0	748,0

В этом случае В. М. Шестаковым получены следующие уравнения для распределения концентрации раствора:

в хорошо проницаемом пласте —

$$n_0 m \frac{\partial C}{\partial \tau} + m v \frac{\partial C}{\partial x} + v' C = 0; v' C = -D \frac{\partial C}{\partial y} |_{y=0}, \quad (139)$$

в слабопроницаемом пласте —

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = n'_0 \frac{\partial C}{\partial \tau}, \quad (140)$$

где n_0 и n'_0 — значения активной пористости в хорошо и слабопроницаемых слоях; v и v' — скорости движения воды; m и m' — мощности слоев.

В частном случае, при бесконечно большой мощности слабопроницаемого пласта и граничных условиях $C = 0$, при $\tau = 0$; $\bar{C} = 1$, при $x = 0$ и $\frac{\partial C}{\partial y} = 0$ при $y = m'$ решение имеет вид:

$$C = \operatorname{erf} \xi,$$

где

$$a\xi = \frac{x}{2m \sqrt{\frac{n_0 v}{n'_0 D} \left(\frac{v}{n_0} \tau - x \right)}}. \quad (141)$$

Граница применимости этого уравнения определяется следующим уравнением:

$$m' > 2,2 \sqrt{\frac{D}{n_0 \tau}}. \quad (142)$$

В природных условиях характер и направление движения растворенных солей в толще глинистых пород, находящихся на значительных глубинах (>2000 м), будут определяться направлением градиента концентрации. В случае более высокой концентрации минерализованных пластовых вод диффузионный поток солей направлен в глинистую слабопроницаемую толщу, приводя к засолению поровых вод, что хорошо видно на примере Ангаро-Ленского артезианского бассейна (Пиннекер, 1966), где высококонцентрированные рассолы являются источником засоления поровых вод континентальных глинистых отложений мотской свиты (табл. 43). В свою очередь на участках прогрессирующего выщелачивания горных пород в верхних частях разреза глины, содержащие поровые воды более минерализованные, по сравнению с водами контактирующих водоносных горизонтов, начинают выщелачиваться (табл. 44), и вынос солей, по-видимому, происходит по механизму конвективной диффузии.

Из вышесказанного следует, что при изучении механизма перераспределения вещества в земной коре следует рассматривать тип массопереноса для каждого химического элемента или соединения отдельно, четко выделив конкретные геологические объекты или системы, находящиеся в определенных гидродинамических условиях, характеризующихся специфическими параметрами среды. При этом нужно исходить из фактического времени реализации условий, необходимых для существования диффузионного или конвективного потока какого-либо растворенного в подземных водах вещества.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА И ЕГО РОЛЬ В ОБЩЕМ КРУГОВОРОТЕ ВЕЩЕСТВА

КАРТИРОВАНИЕ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА НА ТЕРРИТОРИИ СССР

В последней статье акад. Ф. П. Саваренского (1948) как одна из важнейших была поставлена проблема изучения химического модуля стока, распределения его по территории СССР и сопоставления с климатическими, геологическими и другими природными условиями. Первыми и, пожалуй, единственными работами, посвященными этой проблеме, являются статья Ф. П. Саваренского, а также монографии Ф. А. Макаренко (1961) и О. А. Алекина, Л. А. Бражниковой (1964). В первых двух работах показано, что основной движущей силой химической денудации и других связанных с ней геологических процессов (выветривание, карст и др.) являются подземные воды. В результате их деятельности происходит химическая мобилизация вещества, которая, как показал Н. М. Страхов (1963), наряду с механической является первым этапом образования осадочных пород.

За последнее время изучение гидросферы Земли достигло весьма значительных успехов. Накоплен огромный фактический материал о химическом составе, расходе водных масс, путях их миграции и других параметрах атмосферных, поверхностных и подземных вод. Эти данные послужили основой для обобщающих работ (Макаренко, 1948; Виноградов, 1967; Алекин, Бражникова, 1964; Щербаков, 1968; Зверев, 1968, и др.) и карт распределения отдельных параметров природных вод на территории СССР (большинство карт опубликовано в Физико-географическом атласе мира, 1964).

В то же время роль отдельных типов природных вод в развитии целого ряда геологических процессов не всегда достаточно правильно оценивается. Так, Ф. Кларк (Clarke, 1924), а за ним А. Полдерварт (1957), О. Я. Алекин (Алекин, Бражникова, 1964) и Д. Ливингстон (Livingstone, 1963) и некоторые другие исследователи считают основным механизмом химической денудации земной коры поверхностный сток. При этом обычно остается в тени входящий в него собственно подземный химический сток, изучение которого имеет большое значение для целого ряда разделов гидрогеологии, динамической и инженерной геологии, литологии и др.

Под подземным стоком понимаются процессы постоянного передвижения гравитационных подземных вод, заключенных в горных породах верхней части земной коры, от областей питания к местам дренирования. Одновременно с огромными массами воды мигрируют находящиеся в растворенном состоянии разнообразные химические элементы, поступающие в подземные воды в результате различных физико-химических и биологических процессов, происходящих в системе горные породы — живое вещество — вода. Эта масса перемещающегося растворенного вещества и определяет собой подземный химический сток. Наиболее полное представление о величинах подземного стока и подземного химического стока дает его картирование.

Особенности картирования

При составлении карты подземного химического стока был использован его модуль, под которым мы понимаем не всю массу перемещающихся с подземными водами солей, а лишь их часть, выносимую подземными водами из толщи земной коры в единицу времени. В районах, дренируемых реками,

мигрирующие вещества в конечном итоге попадают в них и затем выносятся в океан или внутренние водоемы, где и происходит их аккумуляция; в бессточных же районах они накапливаются в приповерхностных частях разреза, часто являясь причиной континентального засоления. Таким образом, подземный химический сток для каждого конкретного региона, выделяемого по общности гидрогеологических условий, может быть выражен следующей формулой:

$$q_{\text{пхс}} = C_{\text{п}} \cdot q_{\text{пс}}, \quad (143)$$

где $q_{\text{пхс}}$ — подземный химический сток; $C_{\text{п}}$ — средняя сумма растворенных солей; $q_{\text{пс}}$ — подземный сток.

От этого уравнения можно перейти к уравнению модуля подземного химического стока:

$$M_{\text{пхс}} = \frac{q_{\text{пхс}}}{F} = C_{\text{п}} \cdot M_{\text{пс}}, \quad (144)$$

где $M_{\text{пхс}}$ — модуль подземного химического стока, $\text{г/сек} \cdot \text{км}^2$; F — площадь выделяемого гидрогеологического региона, км^2 ; $M_{\text{пс}}$ — модуль подземного стока, $\text{л/сек} \cdot \text{км}^2$.

Величина модуля подземного стока в наших расчетах бралась по Карте подземного стока на территории СССР (1964).

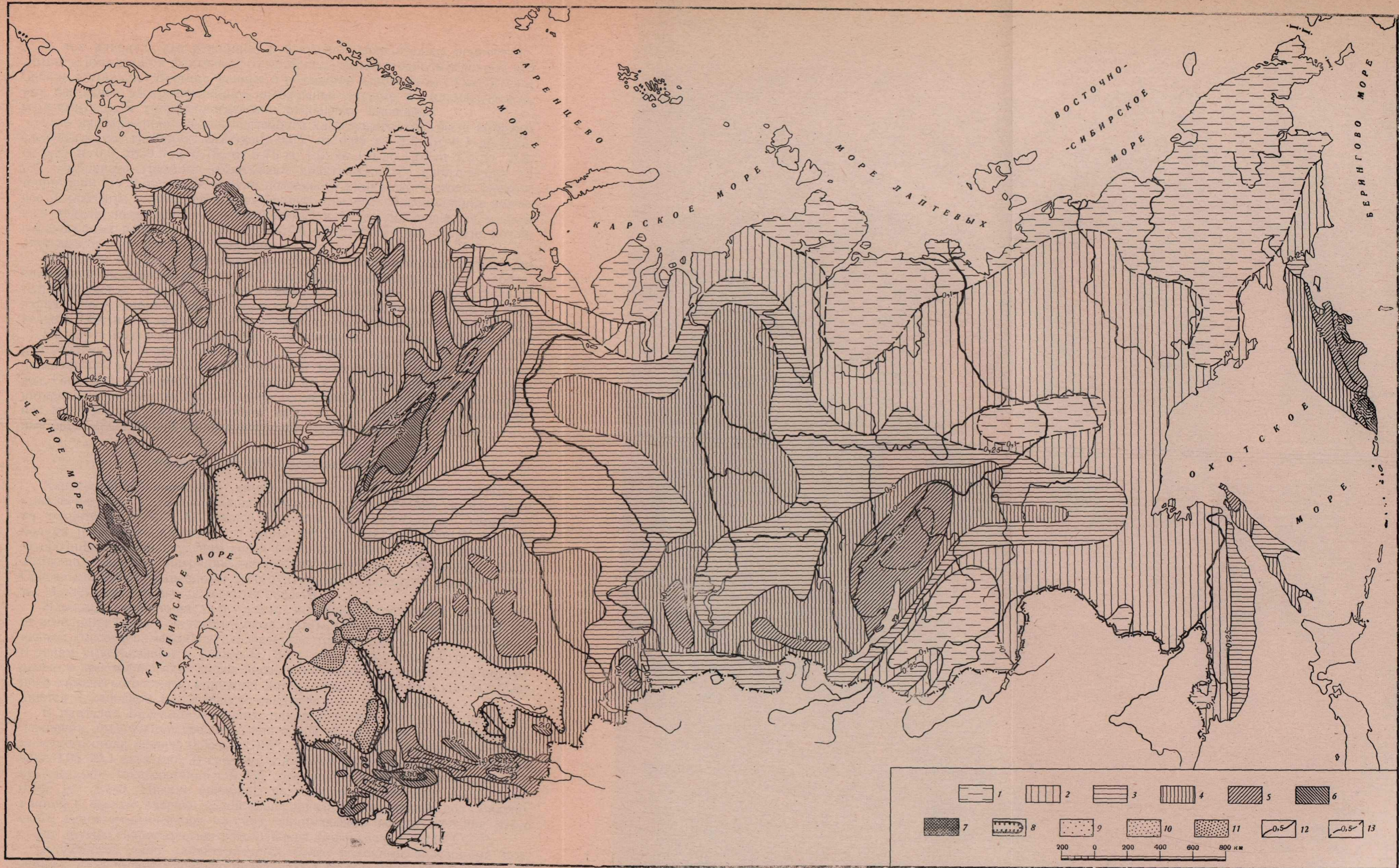
Для определения средней минерализации подземных вод, разгружающихся в местные дрены, была использована установленная Ф. А. Макаренко (1950) закономерность, показывающая, что химический состав многих рек в межень в среднем соответствует составу грунтового и подземного стоков речных бассейнов. Преимущество этого метода состоит в том, что меженный состав рек автоматически суммирует по расходу все составляющие подземного стока как грунтовых, так и разгружающихся вод более глубоких водоносных комплексов.

Обычно при таких расчетах учитывались лишь грунтовые воды. Однако доля подземных вод нижних гидродинамических зон в химическом стоке, несмотря на ничтожную роль в общем водном стоке, в отдельных случаях может быть довольно велика. Исследования В. П. Зверева, выполненные в 1968 г. в Тальшских горах, показали, что доля разгружающихся высокоминерализованных напорных вод в солевом расходе отдельных рек может достигать более 85 %.

Таким образом, средняя минерализация подземных вод каждого характерного бассейна вычислялась как среднее взвешенное меженной солености малых рек по расходу за период от 3 до 10 лет. Общая минерализация и расходы речных вод бралась по данным Гидрологического ежегодника (1936—1966), в выпусках которого (с 1936 г.) сосредоточено несколько десятков тысяч химических анализов многих поверхностных водотоков. Несколько тысяч анализов, приходящихся на межень, были использованы в наших расчетах. Предпочтение отдавалось пробам, отобранным в зимнюю межень, когда в средних и высоких широтах питание рек полностью обеспечивается грунтовым стоком.

Для бессточных районов (Казахстан и Средняя Азия) общая минерализация подземных вод верхней гидродинамической зоны определялась как среднее взвешенное солености грунтовых вод на площади распространения вод различной минерализации.

Рис. 31. Карта подземного химического стока на территории СССР (составили В. П. Зверев, В. И. Кононов, В. Д. Безроднов под редакцией В. П. Зверева и Ф. А. Макаренко)
 1—9 — модуль подземного химического стока, $\text{г/сек} \cdot \text{км}^2$: 1 — $< 0,05$, 2—0,05—0,1, 3 — 0,1 — 0,25, 4—0,25—0,5, 5—0,5—0,75, 6—0,75—1,0, 7—1,0—1,5, 8—1,5—2,0, 9— $> 2,0$; 10—12 — участки со сложными изменениями модуля подземного химического стока в интервалах, $\text{г/сек} \cdot \text{км}^2$: 10—0,05—1,0, 11—0,25—1,5, 12—1,0—2,0; 13 — граница участков со сложными изменениями модуля подземного химического стока; 14 — изолинии равных значений модуля подземного химического стока; 15 — изолинии и границы предполагаемые



В тех районах, где режимные наблюдения сравнительно немногочисленны и имеющегося фактического материала недостаточно (в основном это Сибирь и Дальний Восток), данные о подземном химическом стоке отдельных бассейнов распространялись на большие сходные в климатическом, геологическом и гидрогеологическом отношении площади.

Для картирования модуля подземного химического стока были выбраны следующие его градации, $г/сек \cdot км^2$: 0,05; от 0,05 до 0,1; от 0,1 до 0,25; от 0,25 до 0,5; от 0,5 до 0,75; от 0,75 до 1,0; от 1,0 до 1,5; от 1,5 до 2,0; >2 . Выбранные градации охватывают практически все наблюдаемые на территории СССР значения модуля подземного химического стока. Некоторое исключение составляет выбор верхнего предела. Максимальные значения модуля подземного стока ($3 г/сек \cdot км^2$ и более) наблюдаются в ряде высокогорных районов. Однако принятый масштаб картирования не позволяет ввести более дробные градации.

Изолинии модуля подземного химического стока строились путем приближенной интерполяции значений модуля для выбранных точек с обязательным учетом границ гидрогеологических структур, распространения характерных литологических комплексов, климатической зональности, рельефа местности и ряда других физико-геологических особенностей.

На карте выделены также районы со сложными условиями формирования подземного химического стока, для которых характерна значительная изменчивость модулей подземного стока и химического состава подземных вод. Они показаны специальным знаком, на карте для этих районов указан интервал изменения модуля подземного химического стока. Первоначальное картирование производилось в масштабе 1 : 5 000 000. Окончательный вариант карты выполнен в масштабе 1 : 10 000 000 (рис. 31).

Описание пространственных вариаций

Картирование подземного химического стока позволило подойти к выявлению его основных закономерностей, распределения и вариаций на территории СССР. В основу описания пространственных вариаций модуля подземного химического стока положен геоструктурный фактор, являющийся главенствующим среди комплекса природных условий, определяющих характер миграции химических элементов в подземных водах. Основными рассматриваемыми геоструктурными единицами являются щиты, платформы и горно-складчатые области.

Площадь, занимаемая щитами, невелика и составляет менее 0,5 % от всей территории Советского Союза. Щиты характеризуются распространением бассейнов маломинерализованных трещинных вод, приуроченных к зонам выветривания и разломов. Вследствие значительной промытости древних кристаллических пород щиты имеют наименьшие величины подземного химического стока, вариации которого для различных щитов объясняются в основном климатическо-ландшафтными условиями.

В пределах *Балтийского щита*, находящегося в зоне избыточного увлажнения, выделяются две зоны: для одной из них модуль подземного химического стока меньше $0,05 г/сек \cdot км^2$, а для другой — находится в интервале $0,05—0,1 г/сек \cdot км^2$. В среднем для всей структуры модуль подземного химического стока составляет $0,055 г/сек \cdot км^2$, а полный химический сток $0,545 \cdot 10^6 т/год$. Низкие величины подземного химического стока объясняются в первую очередь малой минерализацией подземных вод Балтийского гидрогеологического массива, занимающего исключительное место среди других гидрогеологических районов Европейской части СССР.

Украинский щит характеризуется более высокими значениями подземного химического стока по сравнению с Балтийским. Это связано как с относительно небольшой мощностью осадочного чехла, так и с распространением сравнительно минерализованных грунтовых вод ($1 г/л$ и более) в связи с развитием в юго-восточной части щита зоны недостаточного увлажнения.

нения. Средняя величина модуля подземного химического стока для Украинского щита составляет $0,168 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, а общий вынос солей подземными водами равен $0,674 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

Для Анабарского щита характерны весьма неблагоприятные условия питания и дренирования подземных вод, связанные с распространением здесь мощных толщ многолетнемерзлых пород. Невысокая минерализация трещинных и трещинно-жильных вод, приуроченных к архейским кристаллическим породам, в сочетании с незначительным стоком привели к тому, что Анабарский щит характеризуется наименьшей ($0,036 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$) величиной модуля подземного химического стока среди всех геологических структур первого порядка на территории СССР.

Алданский щит представляет собой плоскогорье с высотами до 1000—1200 м. Несмотря на развитие многолетнемерзлой зоны (правда, со значительными таликами), он характеризуется довольно высокими значениями особенно подземного стока, превышающими соответствующие показатели для других щитов. Поэтому, несмотря на низкую минерализацию подземных вод, средняя величина модуля подземного химического стока здесь наибольшая для щитов — $0,347 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. Общий подземный вынос растворенных солей с территории массива составляет $2,246 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

В пределах платформ кристаллический фундамент перекрыт мощной толщей осадочных отложений, к которым приурочены системы артезианских бассейнов, характеризующихся сложным чередованием зон различной интенсивности водообмена. Воды верхней зоны, дренируемые местной гидрографической сетью, составляют основную массу подземного стока. В большинстве случаев их химический состав находится в зависимости от климатических условий, изменяясь от маломинерализованных гидрокарбонатных кальциевых вод в зоне избыточного увлажнения до сульфатно-хлоридных натриевых с повышенной минерализацией в засушливых районах. Воды глубоких зон, характеризующихся замедленным водообменом, значительно более минерализованы. Однако их доля в общем подземном стоке невелика, но участие в химическом стоке может быть весьма значительным, обуславливающим локальные гидрохимические аномалии.

Русская платформа, занимающая почти всю территорию Европейской части СССР, характеризуется довольно закономерным изменением подземного химического стока, связанным с четко прослеживающейся здесь климатической зональностью, которая определяет увеличение нормы атмосферных осадков с юго-востока на северо-запад. Это приводит к увеличению водного стока в этом направлении и общей его солености в противоположном. В связи с этим минимальные значения подземного химического стока приурочены к крайним северо-восточным и юго-западным частям платформы, где подземный химический сток составляет $0,05—0,1 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. К югу и северу от этих районов происходит увеличение модуля подземного химического стока до $0,5—0,1 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. В центральных районах платформы одновременное, но не пропорциональное изменение основных определяющих подземный химический сток параметров — водного подземного стока и его минерализации — приводит к снижению модуля до $0,25—0,5 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. Эта имеющая неправильную конфигурацию зона прослеживается почти от среднего течения Урала до северо-западной оконечности Валдайской возвышенности. Такое размещение, по-видимому, связано с тем, что в этом же направлении происходит обратно пропорциональное изменение определяющих подземный химический сток параметров: подземного стока и его солености. На общем фоне выделяется целый ряд аномальных участков, характеризующихся в основном повышенными, по сравнению с фоновым, показателями подземного химического стока. Аномалии связаны с литологическим составом водовмещающих пород (гипсово-соляные отложения Предуралья, в зоне развития которых модули подземного химического стока достигают $1—2 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$; соляные купола Прикаспия, где модуль составляет более $2 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$), разгрузкой высоко-

минерализованных вод, приуроченной к тектоническим нарушениям (Жигулевское поднятие), увеличением собственно подземного стока на возвышенностях (Валдайская), карстовых (Силурийское плато в Прибалтике, модуль подземного химического стока до $1-1,5 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$) и других районах. В среднем модуль подземного химического стока для Русской платформы равен $0,585 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, суммарный вынос солей — $67,517 \cdot 10^6 \text{ т/год}$. В примыкающих к Русской платформе Печорской синеклизе и Тиманском поднятии, относящихся к зоне байкальской складчатости, в общих чертах подтверждаются и продолжают сохраняться закономерности, выявленные для их более крупного соседа.

Скифская плита характеризуется более высокими, чем на Русской платформе, показателями подземного химического стока. В ее границах модуль химического подземного стока изменяется от $0,25$ до $2,0 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, составляя в среднем $1,16 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. В значительной мере это объясняется высокой минерализацией подземных вод, поскольку Скифская плита расположена в зоне сухого климата. В пределах этой структуры выделяется целый ряд крупных артезианских бассейнов (Степного Крыма, Азово-Кубанский, Терско-Кумский) со значительными естественными ресурсами подземных вод. Суммарный подземный сток растворенных солей с территории Скифской плиты составляет $8,344 \cdot 10^6 \text{ т/год}$. Относящаяся, как и Скифская плита, к области палеозойской складчатости *поднятие Донбасса* имеет более высокие показатели подземного химического стока, чем граничащие с ним структуры Русской платформы. Это в значительной мере связано с широким распространением здесь гипсово-соляных отложений и с более высокими абсолютными отметками поверхности. В среднем модуль подземного химического стока в пределах Донецкого поднятия составляет $0,645 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Существенным непостоянством значений подземного химического стока характеризуется территория *Туранской плиты*. Главной причиной этого является чрезвычайная изменчивость показателей собственно подземного стока, свойственная бессточным районам. В пределах Туранской плиты выделяется ряд крупных артезианских систем: Арало-Каспийская, Туранская, Амударьинская и Сырдарьинская. Они содержат довольно значительные запасы маломинерализованных вод, разгрузка которых происходит не только непосредственно в Аральское или Каспийское моря, но и в многочисленные местные депрессии. В этих депрессиях осуществляется накопление солей, что является причиной континентального засоления и возникновения солончаков, солонцов и т. д.

Как было отмечено выше, в районах, характеризующихся сложной картиной пространственного изменения величин подземного химического стока, определение его модуля в масштабе картирования не всегда возможно. Поэтому на карте приведены лишь пределы изменения модуля подземного химического стока, которые для Туранской плиты составляют от $0,05$ до $2,0 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, а в среднем равны $0,525 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. Общее количество солей, перераспределяющееся в результате подземного стока, составляет $24,6 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

Западно-Сибирская плита представляет собой крупнейший в мире сложный артезианский бассейн: ее территория характеризуется сравнительно невысокими и довольно выдержанными значениями модуля подземного химического стока — от $0,01 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$ в северо-восточной части до $0,75 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$ в центральной и южной частях. В целом для Западно-Сибирской плиты характерны приблизительно те же (как и для туранской плиты) закономерности изменения подземного химического стока, обусловленные климатической зональностью. В среднем модуль подземного химического стока в ее пределах составляет $0,439 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, а общий суммарный вынос солей подземными водами — $29,765 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

Сибирская платформа является одним из крупнейших структурных элементов территории Советского Союза. В ее пределах выделяются Ангаро-

Ленский, Якутский, Тунгусский, Котуй-Оленекский и Хатангский артезианские бассейны. Она характеризуется сложными условиями формирования и разгрузки подземных вод, модуль подземного химического стока которых зависит от распространения мощных толщ многолетней мерзлоты. Сравнительно высокими показателями подземного химического стока характеризуется район Средне-Сибирского плато (модуль — $0,5 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$), имеющий, как и все гипсометрически приподнятые участки, повышенные значения модуля подземного стока. Максимальные значения подземного химического стока приурочены к краевому прогибу байкальской горно-складчатой области, совпадающей с долиной р. Лены, где происходит интенсивная разгрузка минерализованных вод кембрийских соленосных отложений. В среднем модуль подземного химического стока Сибирской платформы составляет $0,428 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$. Общий вынос растворенных солей с ее территории равен $50,289 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

На юго-западной окраине Сибирской платформы выделяется мегантиклинорий, образующий Енисейский кряж. Он сложен кристаллическими и сильно метаморфизованными породами. Вследствие этого минерализация подземных вод здесь невелика. Однако сравнительно высокая норма подземного стока приподнятой территории привела к тому, что модуль подземного химического стока здесь даже несколько превышает фоновое содержание по сравнению с окружающими платформенными сооружениями. Его среднее значение равно $0,387 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$.

Рассмотренные платформенные структуры занимают огромные пространства, составляющие почти 60% территории Советского Союза. Вследствие невысокой амплитуды колебания модуля подземного химического стока и выдержанности его в пространстве химический сток с территории платформ равняется почти тем же 60% от его величины для всей территории СССР.

В горно-складчатых сооружениях распространены бассейны трещинных вод и в межгорных впадинах малые артезианские бассейны. В этих гидрогеологических структурах наиболее широко развита зона интенсивного водообмена, в основном определяющая подземный сток. Как правило, на территориях всех горных сооружений подземный сток имеет более высокие значения, чем на окружающих их равнинных пространствах. Поэтому, несмотря на небольшую минерализацию распространенных здесь подземных вод, горно-складчатым областям свойственны сравнительно высокие показатели подземного химического стока, в первую очередь в западных и южных районах СССР. В северных и восточных районах, где широко распространена многолетняя мерзлота, подземный химический сток как в горно-складчатых, так и в платформенных структурах обычно ниже.

Модуль подземного химического стока Урала — наиболее древней горно-складчатой области Европейской части СССР изменяется от $0,05$ до $1,5 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$. Для этой горно-складчатой области характерны различные величины подземного стока на западном и восточном склонах, поскольку для первого норма атмосферных осадков значительно выше и соответственно выше величины подземного химического стока. Минимальные значения подземного химического стока на Урале приурочены к его приполярной части, где широко развиты многолетнемерзлые породы, а максимальные — к западной половине, в которой более широко распространены галогенные породы. Средняя величина модуля подземного химического стока для Урала составляет $0,530 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$, а общий вынос солей — $8,160 \cdot 10^6 \text{ т/год}$.

Высокими показателями подземного химического стока характеризуется *Альпийская складчатая область Европейской части СССР*, которая фактически состоит из трех самостоятельных геоструктурных единиц: Восточные Карпаты, Крым и Кавказ.

В Восточных Карпатах модуль подземного химического стока изменяется от $0,5$ до $1,5 \text{ г/сек}\cdot\text{км}^2$, увеличиваясь в центральных возвышенных

частях сооружений. Сравнительно небольшому Крымскому региону свойственны довольно высокие значения подземного химического стока ($0,75—1,5$ г/сек·км²). Это связано с широким распространением здесь сильно закарстованных известняков, слагающих центральную часть Крымских гор — Яйлу. Наиболее сложным распределением модулей подземного химического стока характеризуется Кавказ. Максимальные значения модуля подземного химического стока отмечаются на Большом Кавказском хребте; здесь они достигают $3—4$ г/сек·км², что является наибольшей величиной для всей территории Советского Союза, за исключением карстовых районов. На Большом Кавказе наиболее четко также прослеживается изменение модуля подземного химического стока с изменением альтитуды местности.

Высокие модули подземного химического стока отмечаются и для Малого Кавказа, а также Рионской и Куринской низменностей. Среднее значение модуля подземного химического стока для зоны альпийской складчатости Европейской части СССР составляет $2,06$ г/сек·км². Общий вынос солей с этой территории равен $17,343 \cdot 10^6$ т/год.

Древнейшими горно-складчатыми сооружениями в Азиатской части СССР являются Центрально-Казахстанская и Саяно-Алтайская геосинклинальные области.

Сложные вариации показателя подземного химического стока характерны для *Центрально-Казахстанской области*, находящейся в условиях сравнительно засушливого климата. В ее пределах модуль подземного химического стока варьирует от $0,25$ до $1,5$ г/сек·км², возрастая на возвышенных участках, где соответственно увеличивается и собственно подземный сток, а также в бессточных депрессиях. Средний модуль подземного химического стока для Центрально-Казахстанской области составляет $0,40$ г/сек·км²; общая масса растворенного вещества, перемещающегося с подземными водами, равна $12,166 \cdot 10^6$ т/год.

Саяно-Алтайская складчатая область, как и все горные области, характеризуется закономерным увеличением подземного химического стока по мере повышения отметок местности. В ее пределах отмечается изменение модуля подземного химического стока от $0,1$ до 1 г/сек·км², причем максимальные значения стока более характерны для западных сравнительно увлажненных склонов. Средний модуль подземного химического стока Саяно-Алтайской области составляет $0,49$ г/сек·км², а суммарный вынос солей подземными водами с ее территории достигает $12,166 \cdot 10^6$ т/год.

Очень высокими показателями подземного химического стока характеризуется древняя, но омоложенная в кайнозойе *Джунгаро-Тяньшанская складчатая область*. Для нее характерно увеличение подземного химического стока не только при повышении отметок местности, но и в пределах межгорных депрессий и долин крупных рек, выполненных мощными толщами пролювиальных и аллювиальных отложений. Таковы, например, Ферганская впадина, долины Амударьи, Зеравшана, Вахша и других рек; здесь модуль подземного химического стока превышает 3 г/сек·км². Среднее значение модуля подземного химического стока для Джунгаро-Тяньшанской области очень велико и составляет $2,14$ г/сек·км². Полный химический сток с ее территории равен $31 \cdot 10^6$ т/год.

Альпийская складчатая область Азиатской части СССР протягивается узкой полосой вдоль южной границы Советского Союза. Наибольших значений подземный химический сток достигает на северном склоне Копетдага и его предгорьях, модуль подземного химического стока здесь достигает 1 г/сек·км². На Памире подземный химический сток намного меньше, всего $0,1—0,5$ г/сек·км². Очевидно, это связано с небольшим количеством выпадающих здесь атмосферных осадков, особенно в восточной части Памира. В среднем модуль подземного химического стока для Копетдага и Памира равен $0,437$ г/сек·км², а общий вынос растворенных веществ с их территории подземными водами составляет $1,266 \cdot 10^6$ т/год.

Горно-складчатые области Востока СССР отличаются низкими значениями подземного химического стока, что связано с широким развитием здесь многолетнемерзлых пород. Наиболее древним складчатым основанием среди них обладает *Байкальская складчатая зона*, состоящая из целого ряда горных хребтов и плато. Максимальные значения модуля подземного химического стока относятся к ее западной, омоложенной в кайнозойе части. Здесь модуль подземного химического стока достигает 1—1,5 г/сек·км². В восточной и особенно в юго-восточной части зоны модули намного меньше, в отдельных межгорных впадинах снижаются до 0,1—0,05 г/сек·км². Средний модуль подземного химического стока Байкальской горно-складчатой области составляет 0,263 г/сек·км². Общий вынос солей с ее территории с подземными водами равен $8,578 \cdot 10^6$ т/год.

Резкий контраст по сравнению с другими горно-складчатыми областями представляют *Таймырская, Амуро-Сихотэ-Алиньская, Верхояно-Чукотская и Охотско-Чукотская складчатые* области, средняя величина модулей соответственно 0,058, 0,0137, 0,1, 0,126 г/сек·км². Для Амуро-Сихотэ-Алиньской геосинклинальной области малые значения подземного химического стока обусловлены большим количеством выпадающих здесь атмосферных осадков и избыточным увлажнением территории, что приводит к высокой проницаемости пород в пределах верхней гидродинамической зоны, и исключительно низкой минерализацией подземных вод. Для остальных перечисленных выше горно-складчатых областей характерно сплошное развитие многолетнемерзлых пород, являющихся существенным препятствием для формирования и разгрузки подземных вод. Следует отметить, что для восточных районов страны наибольшие значения подземного химического стока приурочены к восточным склонам хребтов, ориентированных нормально к источнику увлажнения — Тихому океану.

По величине подземного химического стока резко отличается от других территорий *Курило-Камчатская тектоническая система*, в восточных районах которой широко распространены вулканогенные породы. Обычно площадям развития этих пород свойственны очень высокие показатели собственно подземного стока, что при сравнительно малой минерализации распространенных здесь подземных вод и большой норме атмосферных осадков приводит к высоким значениям подземного химического стока. Модули его достигают 1—2 г/сек·км². На западном побережье Камчатки, где вулканогенные породы отсутствуют и норма атмосферных осадков значительно меньше, модули подземного химического стока составляют всего 0,25—0,5 г/сек·км². Среднее значение модуля подземного химического стока в пределах всей Курило-Камчатской зоны равно 0,566 г/сек·км², а общий вынос солей с ее территории — $10,55 \cdot 10^6$ т/год.

Общие закономерности

Картирование подземного химического стока позволило подойти к выявлению основных закономерностей, обуславливающих изменчивость подземного химического стока на территории СССР. В первую очередь следует отметить влияние геоструктурных условий. Наименьшими значениями модулей подземного химического стока характеризуются территории щитов. Среднее значение модуля подземного химического стока для них составляет 0,418 г/сек·км². Для отдельных структур оно колеблется в сравнительно больших пределах, определяемых климатическими, ландшафтными, геоморфологическими и иными факторами.

На платформах подземный химический сток сравнительно мало изменчив и близок среднему взвешенному — 0,492 г/сек·км². В первую очередь это объясняется значительными размерами большинства платформ (до нескольких миллионов квадратных километров), охватывающих целый ряд климатических и ландшафтных зон. Таким образом, несмотря на значи-

тельную изменчивость подземного химического стока в пределах большинства плит, при осреднении его по подземному стоку получают довольно близкие значения. Это подтверждается на примере Скифской плиты, находящейся целиком в засушливой зоне и имеющей высокие значения среднего модуля подземного химического стока.

Значительно больший разброс модулей подземного химического стока отмечается для горно-складчатых областей. Прежде всего это объясняется

Таблица 45

Подземный химический сток в областях с различным возрастом складчатости

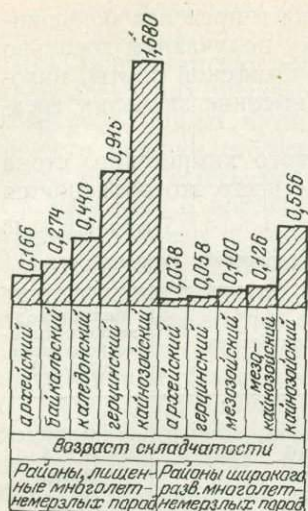
Территория, в пределах которой производится сравнение	Возраст складчатости	Модуль подземного химического стока, г/сек·км ²
Территория СССР, за исключением крайних северных и восточных районов	Архейский	0,166
	Байкальский	0,274
	Каледонский	0,440
	Герцинский	0,915
	Кайнозойский	1,680
Крайние северные и восточные районы СССР	Архейский	0,038
	Герцинский	0,058
	Мезозойский	0,10
	Мезокайнозойский	0,126
	Кайнозойский	0,566

Таблица 46

Подземный химический сток в различных тектонических структурах СССР

Структуры	Площадь, 10 ³ ·км ²	Подземный сток, км ³ /год	Подземный химический сток, 10 ⁶ т/год	Модуль подземного химического стока, г/сек·км ²
Щиты				
Балтийский	314,0	156,55	0,545	0,055
Украинский	143,8	1,8	0,674	0,149
Анабарский	105,0	2,2	0,119	0,036
Алданский	205,3	16,1	1,246	0,337
Платформы, плиты				
Русская	3914,1	173,73	71,209	0,579
Сибирская	3723,4	129,85	50,289	0,428
Скифская	227,0	4,99	8,344	1,162
Западно-Сибирская	2390,0	126,67	27,728	0,368
Туранская	1482,0	14,91	24,601	0,525
Горно-складчатые области				
Байкальская	1032,0	59,35	8,578	0,263
Саяно-Алтайская	784,1	62,5	12,166	0,492
Центрально-Казахстанская	1038,0	13,8	13,105	0,401
Уральская	488,0	28,7	8,160	0,530
Джунгаро-Тяньшанская	471,0	71,2	31,050	2,14
Верхояно-Чукотская	1677,0	55,4	5,232	0,10
Таймырская	198,0	5,1	0,364	0,058
Амуро-Сихотэ-Алиньская	909,6	46,5	4,001	0,137
Охотско-Чукотская	583,2	38,5	2,317	0,126
Альпийская, Европейская часть СССР	268,5	50,38	17,343	2,06
Альпийская, Азиатская часть СССР	92,5	7,19	1,276	0,437
Курило-Камчатская	591,8	116,1	10,551	0,566

Рис. 32. Средневзвешенные по стoku модули подземного химического стока для разновозрастных структур



тем, что отдельные сравнительно небольшие структуры располагаются в различных климатических зонах, и нередко разновозрастные структуры обладают резко отличными модулями подземного химического стока. Тем не менее вычисление средневзвешенных по стoku модулей подземного химического стока для разновозрастных структур (табл. 45, 46, рис. 32) показало, что прослеживается довольно тесная связь между возрастом складчатости и модулем подземного химического стока. Естественно, что его наименьшие значения присущи наиболее древним структурам, а для более молодых структур наблюдается постепенное их увеличение. Особое место занимают кайнозойские структуры, в пределах которых подземный

химический сток имеет максимальные значения. Наблюдаемая зависимость, очевидно, связана со значительной промытостью более древних структур и, возможно, с меньшей подвижностью их на неотектоническом этапе развития. Несомненно, интенсивные неотектонические движения способствовали и способствуют увеличению подземного химического стока, так как в зону активного водообмена вовлекаются все новые объемы горных пород. Если сравнить две герцинские структуры — Урал и Тянь-Шань, то сразу бросается в глаза, что омоложенный в кайнозой Тянь-Шань обладает значительно более высокими модулями подземного химического стока. Интересно отметить, что увеличение подземного химического стока в молодых структурах происходит на участках, характеризующихся как положительными, так и отрицательными направлениями движения земной коры. В областях интенсивных поднятий это связано с увеличением нормы стока за счет больших количеств выпадающих атмосферных осадков, а в областях опусканий — с образованием мощных потоков подземных вод в межгорных артезианских бассейнах, приуроченных к выполненным молассаи впадинам.

Следует остановиться на общей природной зональности, заключающейся в последовательной смене климатических зон и связанном с этим многообразии ландшафтов. С одним из основных показателей климатических особенностей местности — количеством атмосферных осадков, тесно связана величина собственно подземного стока, которая имеет также довольно четкие зональные изменения на территориях Европейской части СССР и Западной Сибири. Помимо величины подземного стока, климатическая зональность определяет и связанную с ней общую минерализацию грунтовых вод, которая для верхней гидродинамической зоны изменяется обратно пропорционально массе воды, участвующей в стоке. Поскольку модуль подземного химического стока определяется как произведение обратно пропорционально изменяющихся величин — модуля подземного стока и солёности, его пространственные вариации имеют довольно сложную зависимость. Так, в Европейской части СССР минимальные значения подземного стока (0,05—0,1 г/сек·км²) приурочены к крайним юго-западным и северо-восточным ее частям; по мере продвижения из этих зон соответственно к северу и югу происходит постепенное увеличение модуля подземного химического стока до 0,5—0,75 г/сек·км², и затем в центральных частях платформы, одновременное, но не пропорциональное изменение названных выше параметров приводит к снижению модуля до 0,25—0,5 г/сек·км². Подобная же картина прослеживается и для Западной Сибири.

В целом для территории СССР довольно четко устанавливается связь величин модулей подземного химического стока с ландшафтной зонально-

Рис. 33. Модуль подземного химического стока в различных ландшафтных зонах, г/сек·км²

стью. Она прослеживается как для равнинных, так и для горных ландшафтов. Минимальные значения подземного химического стока характерны для областей распространения тундрового ландшафта; далее на юг, по мере смены ландшафтных зон средние величины модулей подземного химического стока возрастают, достигая максимума в равнинных и горных субтропических ландшафтах (табл. 47, рис. 33).

Почти повсеместно модуль подземного химического стока возрастает с увеличением абсолютных отметок местности. Эта закономерность устанавливается не только в горных областях (Кавказ, Карпаты, Алтай), но и на равнинных возвышенностях (Валдайская, Тиман и др.). В пределах горных сооружений, ориентированных нормально к преобладающим направлениям движения влажных масс воздуха, наблюдается резкая асимметрия в распределении модулей подземного химического стока: максимальные его значения отмечаются на склонах с наибольшей нормой атмосферных осадков (Урал, Сихотэ-Алинь, Камчатка).

На территории СССР площадь, занятая равнинами, составляет $15 \cdot 10^3 \cdot 10^3 \text{ км}^2$, модуль подземного химического стока для нее равен $0,402 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. Горные сооружения занимают $5600 \cdot 10^3 \text{ км}^2$. Для этой площади модуль подземного химического стока составляет $0,515 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Из уравнения (143) следует, что величина подземного химического стока определяется значениями водного подземного стока и суммой растворенных солей. Аномально высокими значениями подземного стока, а следовательно, и подземного химического стока характеризуются гидрогеологические бассейны: крупных выполненных аллювием долин рек (Волги, Амударьи, Сырдарьи), мощных конусов выноса предгорий Средней Азии, карстовых районов, в пределах которых поверхностный сток практически отсутствует (Крым, Силурийские плато в Прибалтике), вулканических районов, где лавовые и пепловые поля аккумулируют мощные потоки подземных вод (Камчатка, Малый Кавказ). Особенности перечисленных гидрогеологиче-

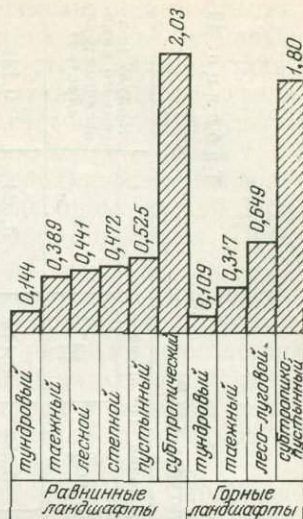


Таблица 47

Подземный химический сток в различных ландшафтных зонах Советского Союза

Ландшафтная зона	Площадь, $10^3 \cdot \text{км}^2$	Подземный сток, $\text{км}^3/\text{год}$	Модуль подземного стока, $\text{л/сек} \cdot \text{км}^2$	Химический сток, 10^6 т/год	Модуль подземного химического стока, $\text{г/сек} \cdot \text{км}^2$
Тундры	2816,0	102,5	1,15	12,893	0,144
Тайги	3592,2	196,19	1,73	44,120	0,389
Лесов	2939	167,22	1,80	40,807	0,441
Степи	2837	71,19	0,80	42,183	0,472
Пустыни	2744	28,8	0,33	45,408	0,525
Субтропиков	74,4	13,3	5,83	4,620	2,03
Горно-тундровая	1243,8	54,1	1,38	4,287	0,109
Горно-таежная	2206,4	172,95	2,48	22,042	0,317
Горно-лесо-луговая	1616,1	151,08	2,96	33,035	0,649
Горно-субтропико-пустынная	548,1	73,5	4,25	31,126	1,80

Таблица 48

Суммарный подземный химический сток в основных тектонических структурах СССР

Структура	Площадь, 10 ³ ·км ²	Подземный сток, км ³ /год	Суммарный вынос солей и ионов, 10 ⁶ т/год							Модуль под- земного хими- ческого стока, г/сек·км ²
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ	
Щиты	768,1	35,65	0,538	0,185	0,146	2,167	0,434	0,114	3,584	0,148
Платформы, плиты	11726,5	450,15	23,299	7,396	20,175	76,820	29,327	25,163	182,170	0,492
Горно-складчатые области	8134,6	554,72	16,037	4,338	10,607	55,080	19,625	8,576	114,263	0,450
В том числе в районах развития многолетней мерзлоты	4400,2	204,85	4,289	0,577	1,509	12,346	2,098	0,730	20,492	0,147
В том числе в районах, лишенных многолетней мерзлоты	4266,4	350,07	11,748	3,761	9,098	43,634	176,527	7,846	93,771	0,698

Таблица 49

Подземный химический сток на территории СССР

Регион	Площадь, 10 ³ ·км ²	Подземный сток, км ³ /год	Суммарный вынос солей и ионов, 10 ⁶ т/год							Модуль под- земного хими- ческого стока, г/сек·км ²
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ	
Европейская часть СССР	4954,7	251,03	14,383	4,167	7,956	47,888	16,560	9,061	100,015	0,641
Сибирь и Дальний Восток	12943,6	693,85	17,654	5,365	12,844	70,187	14,574	14,102	134,725	0,329
Казахстан и Средняя Азия	2837,4	103,9	7,981	2,448	10,234	16,234	18,540	10,736	66,638	0,236
Территория СССР	20735,7	1048,78	11,980	31,034	134,819	49,819	49,674	33,899	301,364	0,461

ских бассейнов определяются как их геолого-геоморфологическим положением, так и литологическим составом водовмещающих пород. Аномально высокие значения модулей подземного химического стока связаны также с участками разгрузки напорных высокоминерализованных вод, где увеличение подземного химического стока происходит за счет высокой солёности этих вод (долины Оки и Камы, Жигулевские поднятия, долина Лены и т. д.) и распространения хорошо растворимых горных пород. Последнее наиболее характерно для мест сосредоточения каменной соли (соляные купола Прикаспия и Предуралья, Донбасс, Сибирская платформа) и гипсов (Предуралье, Алатырско-Горьковские поднятия и т. д.).

На величине подземного химического стока отрицательно сказывается распространение многолетнемерзлых пород, которые препятствуют формированию грунтового стока. Как правило, в районах развития многолетней мерзлоты величина подземного химического стока незначительна и намного ниже, чем в одновозрастных тектонических структурах в районах ее отсутствия. Этим, в частности, объясняются крайне низкие значения модуля подземного химического стока в области многолетней мерзлоты.

Для районов, лишенных многолетнемерзлых пород (площадь $9500 \cdot 10^3 \text{ км}^2$), модуль подземного химического стока составляет $0,635 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$. В районах распространения многолетнемерзлых пород ($11\,200 \cdot 10^3 \text{ км}^2$) модуль подземного химического стока почти в два раза меньше — $0,316 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

В большинстве случаев влияние перечисленных выше факторов тесно переплетается, и не всегда среди них можно выделить ведущий, который лишь в особо благоприятных условиях подавляет остальные, создавая участки с повышенными значениями модулей подземного химического стока.

Количественная оценка подземного химического стока

Карта модуля подземного химического стока позволила подойти к количественной оценке подземного химического стока на территории СССР. Результаты этой оценки в пределах основных тектонических структур регионов на территории СССР сведены в таблицах 48, 49 и Приложении I.

Количественная оценка подземного химического стока показала, что он является основным механизмом перераспределения вещества в толще земной коры и выноса водорастворимых соединений с территории континентов.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ТЕРРИТОРИИ СССР

С геохимической точки зрения величина стока растворенных веществ с суши характеризует конечный результат разнообразных процессов, происходящих в ее пределах. Это было показано О. А. Алекиным и Л. В. Бражниковой (1964), которые дали количественное определение ионного стока с территории Советского Союза и относящихся к ней бассейнов отдельных морей. Однако, как отмечают и сами авторы, эта величина не раскрывает полностью пути формирования ионного состава речного стока и дает лишь представление о темпе химической денудации земной коры.

Общее уравнение гидрогеохимического баланса

Формирование стока с континентов осуществляется в результате перемещения трех основных типов природных вод: атмосферных, поверхностных и подземных. За последние годы накоплен огромный фактический материал о химическом составе, расходе водных масс, путях их миграции и других параметрах. Это дало возможность подойти к количественной оценке ос-

новых составляющих ионного стока растворенных веществ, поступающих с континентов в океан.

Полный ионный сток может быть выражен в виде следующего балансового уравнения (г/сек):

$$Q_{\text{и}} = Q_{\text{подз и}} + Q_{\text{пов и}} + Q_{\text{атм и}} - Q_{\text{акк}}, \quad (145)$$

где $Q_{\text{и}}$ — полный ионный сток; $Q_{\text{подз и}}$ — подземный ионный сток; $Q_{\text{атм и}}$ — атмосферная составляющая ионного стока; $Q_{\text{пов и}}$ — ионный сток поверхностного происхождения; $Q_{\text{акк}}$ — аккумуляция солей в поверхностных горизонтах бессточных районов.

Подземный ионный сток представляет собой сумму химических элементов и соединений, мигрирующих в растворенном состоянии с гравитационными подземными водами, заключенными в горных породах верхней части земной коры, от областей питания к местам дренирования. Атмосферная составляющая ионного стока, в нашем понимании, — это количество солей, содержащееся во всей массе воды, участвующей в стоке и имеющей соленость, равную средней минерализации атмосферных осадков соответствующего бассейна.

Ионный сток поверхностного происхождения — это разность между полным ионным стоком и другими его составляющими. Фактически он является склоновым и почвенным стоком, состав которого формируется в результате вымывания тальми и ливневыми водами солей из почвенных горизонтов, действия разнообразных химических процессов, а в настоящее время — и промышленно-хозяйственной деятельности человека. Эта часть ионного стока, по-видимому, является основным механизмом так называемого химического выветривания, приводящего к изменению приповерхностных частей геологического разреза и образованию кор выветривания. Определенную роль в ионном стоке поверхностного происхождения играет также процесс выщелачивания взвешенного и влекомого материала во время его транспортировки реками, что особенно интенсивно проявляется на равнинах во время паводков, а также в горных районах.

В засушливых районах, лишенных поверхностного стока, широко развиты процессы засоления почв, связанные с аккумуляцией солей при испарении разгружающихся в местных депрессиях подземных вод. Поскольку этот процесс приводит к удалению части солей из общего стока, то в общем балансовом уравнении (145) характеризующая его величина имеет отрицательное значение. Количественное определение входящих в уравнение (145) элементов баланса приводится ниже. Особенно подробно рассмотрена атмосферная составляющая, для определения которой выполнено специальное исследование.

Атмосферная составляющая ионного стока¹

Основными процессами, определяющими химический состав атмосферных осадков, считаются ветровой вынос в атмосферу пыли, поступление в воздух солей с поверхности морей и океанов, современная вулканическая деятельность и искусственное загрязнение атмосферы отходами промышленных предприятий.

Многочисленные исследования, выполненные в районах морских побережий, дают основание заключить, что устойчивое не эпизодическое влияние акваторий на химический состав атмосферных осадков распространяется не далее 200—250 км в глубь континента, а в горных районах — на порядок меньше (Блинов, 1950; Зверев, 1962 а, в). В то же время в атмосферных осадках постоянно присутствует небольшая часть солей океанического происхождения.

¹ Раздел написан в соавторстве с В. З. Рубейкиным.

Как показали последние работы С. В. Бруевича и В. Д. Коржа (1970), перенос солей океанической воды в атмосферу происходит не только при штормовых процессах (пенообразование), но и при испарении со спокойной (штилевой) поверхности океана при обычных температурных условиях. Соли в этом случае поступают в атмосферу в молекулярно-дисперсном состоянии. Количественное изменение ионно-солевого состава в обоих случаях одного порядка, так как испарение при штормах происходит в пограничном слое между океаном и атмосферой. Пылевое загрязнение атмосферы наиболее сильно проявляется в химическом составе атмосферных осадков полупустынь и пустынь, особенно в тех их районах, где интенсивны процессы засоления почв и на участках соляных озер (Блинов, 1950).

Весьма значительная часть суши характеризуется такими климатическими и ландшафтно-географическими условиями, в которых влияние двух отмеченных процессов на состав атмосферных осадков выражено слабее. К подобным территориям, очевидно, следует отнести колоссальные пространства лесной и таежной зон, а также горные области. Разумеется, и здесь нельзя полностью исключать пылевое загрязнение атмосферы и поступление солей с поверхности акваторий. Но в этих условиях их влияние на состав атмосферных осадков можно считать относительно постоянным в пределах весьма обширных площадей. Тем не менее и здесь химический состав атмосферных осадков характеризуется разнообразием и изменением даже на небольших участках. Исходя из этого, естественно предположить, что в определенных условиях химический состав метеорных вод испытывает активное и непосредственное влияние участка земной поверхности, на который они выпадают.

Химический состав осадков формируется в результате совокупности процессов, которые приводят к удалению из атмосферы находящихся в ней веществ. Наибольшую роль в этом играет самая нижняя часть тропосферы (верхняя граница которой располагается на 50—100 м выше земной поверхности), так как приповерхностная часть атмосферы наиболее богата продуктами механических, физико-химических и биологических процессов. Значительную роль при этом играют поступления солей в воздух при транспирации и, как показали последние работы Г. Е. Немерюка, испарение водных растворов из почвы, сопровождающееся выносом в атмосферу некоторых ионов.

Изучение обширного материала по режиму химического состава атмосферных осадков, выпавших в различных пунктах, показывает, что в том или ином пункте земного шара вместе с атмосферными осадками выпадает примерно постоянное количество солей, определяемое прежде всего ландшафтно-геохимическими условиями данного пункта. Таким образом, продуктивность участка поверхности земли, обуславливающая насыщенность нижних слоев тропосферы определенными химическими элементами, и состав выпадающих здесь осадков есть величина постоянная и, вероятно, может быть принята в качестве характеристики физико-географических условий наряду с другими показателями.

Определение среднего химического состава атмосферных осадков было проведено для отдельных зон районов, в пределах которых он формируется в зависимости от постоянных и близких между собой региональных факторов, объединяемых понятием геохимического ландшафта (кора выветривания, почвенный покров, растительность и др.) и обусловленных в первую очередь климатической зональностью. На территории СССР по степени увлажненности выделены провинции, соответствующие климатическим зонам избыточного, достаточного, недостаточного увлажнения и сухой и высокогорной области (Кавказ и Средняя Азия). Зона достаточного увлажнения в свою очередь подразделена на две области — Европейскую и Азиатскую.

Гистограммы распределения частостей минерализации атмосферных осадков выделенных климатических зон и районов довольно однородны

(асимметричное распределение с положительной косостью). Это подтверждает, что формирование химического состава атмосферных осадков в пределах выделяемых зон и районов действительно подчинено общим геохимическим закономерностям. Одновременно определялся и химический состав атмосферных осадков, выпадающих в пределах участков, характеризующихся аномальными условиями их формирования (морские побережья, промышленные районы и районы современного вулканизма); при обобщении регионального характера они не использовались.

Средняя минерализация и содержание отдельных компонентов в атмосферных осадках каждой зоны или области вычислялись как среднее взвешен-

Таблица 50

Химический состав атмосферных осадков, выпадающих на территории СССР, мг/л

Климатические зоны, области	pH	Минерализация	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻
Избыточного увлажнения	5,8	19,85	3,0	0,45	0,8	0,5	4,1	5,0	5,0	0,6	0,4
Достаточного увлажнения											
Европейская часть СССР	5,9	20,2	2,4	0,7	2,0	0,6	1,8	5,7	5,7	0,5	0,8
Азиатская часть СССР	6,0	17,35	1,55	0,7	2,0	0,8	1,5	4,35	5,45	0,2	0,7
Недостаточного увлажнения	6,3	47,7	4,1	0,8	6,0	0,8	3,7	13,6	16,0	2,0	0,7
Сухая	7,1	177,6	21,2*	—	24,2	0,6	38,9	35,8	53,0	3,2	0,7
Высокогорная											
Кавказ	6,1	28,8	2,5	0,65	2,0	0,7	1,5	5,8	13,6	1,6	0,45
Средняя Азия	6,0	32,15	2,4	0,65	4,4	0,5	3,25	5,2	14,2	0,95	0,6
Азональные участки											
Морские побережья	6,5	46,85	5,9*	—	3,8	0,6	6,1	7,75	19,5	2,5	0,7
Промышленные районы	6,45	82,95	8,05*	—	10,2	4,6	11,1	21,6	21,3	4,6	3,0
Вулканические районы	5,24	65,21	16,3	1,26	2,18	He опр.	2,3	32,2	10,3	0,67	He опр.
Средневзвешенное по количеству осадков	6,06	29,47	3,14	0,645	3,37	0,685	3,89	7,24	9,13	0,70	0,67

* Сумма Na⁺ и K⁺.

ное всех химических анализов атмосферных осадков этого региона по пунктам отбора проб (пункты с единичными пробами не учитывались). Всего для расчетов было использовано более 1500 анализов, отобранных в 115 пунктах на территории Советского Союза. Результаты вычислений среднего взвешенного приведены в табл. 50. Они показывают, что повсеместно, особенно в пределах Европейской части СССР, где климатическая зональность выражена наиболее резко, наблюдается закономерное увеличение минерализации атмосферных осадков с севера на юг, т. е. из зоны избыточного и достаточного увлажнения к более засушливым зонам. Одновременно происходит увеличение pH атмосферных осадков и содержания ионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. В то же время концентрации азотистых соединений (NH₄⁺, NO₃⁻) в атмосферных осадках всех климатических зон, за исключением промышленных районов, примерно равны. Это связано с их непосредственным атмосферным происхождением. В горных районах

минерализация атмосферных осадков и концентрация отдельных компонентов значительно меньше, чем в контактирующих с ними климатических зонах (горы Кавказа и зона недостаточного увлажнения, горы Средней Азии и сухая зона).

Средний химический состав атмосферных осадков, выпадающих на территории СССР, впервые был установлен Е. С. Бурксером и М. Е. Федоровой (1955). Проведенные за последние годы многочисленные исследования состава атмосферных осадков дали возможность в значительной мере уточнить эти данные.

Вычисление средней минерализации и концентрации отдельных ионов в атмосферных осадках, выпадающих на территории Советского Союза, проводилось по уравнению

$$a = \frac{\sum a_{Pi} \cdot F_i \cdot h_i}{\sum F_i h_i},$$

где a — средняя концентрация компонента, г/л; a_i — содержание компонента в осадках отдельных зон и регионов, г/л; F_i — площадь региона, км²; h_i — среднее количество осадков, л/год·км².

Настоящий метод определения среднего состава атмосферных осадков позволяет, в отличие от методов других исследователей, отнести этот состав ко всей массе воды, заключенной в выпавших осадках.

Приведенное уравнение легло в основу оценки количества растворенных веществ, поступающих на земную поверхность с атмосферными осадками (табл. 51), которое было определено как произведение объема воды, выпавшей с атмосферными осадками, на среднюю концентрацию компонента в них.

Всего на территорию Советского Союза вместе с атмосферными осадками поступает около 258 млн·т/год растворенных солей. Определено также количество растворенных веществ, выпадающих на единицу площади в единицу времени как для выделенных зон и областей, так и для территории СССР в целом (см. табл. 50). Эта величина, которую мы называем модулем поступления солей с атмосферными осадкам, для территории Советского Союза составляет 12 т/км²·год

Для выделенных климатических зон и областей модуль поступления солей колеблется в довольно широких пределах. Наименьшее его значение (6,1 т/км²·год) характерно для зоны избыточного увлажнения, наибольшее (25—26,4 т/км²·год) — для сухой зоны и гор Кавказа. Близкие значения модуля поступления солей с атмосферными осадками для столь различных климатических регионов объясняются характерной для атмосферных осадков обратно пропорциональной зависимостью между их количеством и минерализацией.

Изучение химического состава атмосферных осадков, выпадающих в районах, где их формирование целиком определяется облачными и атмосферными элементами (Матвеев, 1961), выявило их крайне низкую минерализацию (3 — 5 мг/л). Эти данные так же, как и работы других исследователей, показывают, что доля собственного атмосферного вещества, поступающего с атмосферными осадками на поверхность континентов, повсеместно одна и та же. Часть же их, возрастающая пропорционально увеличению минерализации осадков, имеет земное происхождение. Таким образом, атмосферные осадки являются не только приходной статьей водно-солевого баланса земной коры, но в значительной мере агентом перераспределения вещества земной коры, принимая участие в круговороте кора выветривания — атмосфера — кора выветривания. В то же время неверно было бы думать, что вся масса солей, поступающая на поверхность континентов, участвует в поверхностном и подземном стоках. В действительности дело обстоит намного сложнее, так как большая часть атмосферных осадков испаряется, возвращаясь обратно в атмосферу, и содержащиеся в них растворенные компоненты

Поступление солей с атмосферными осадками на территории СССР

Таблица 51

Климатическая зона, область	Площадь, 10 ³ ·км ²	Осадки		Общее количество растворимых солей, 10 ⁶ т/год	Поступление ионов, 10 ⁶ т/год								Модуль поступ. солей с атм. осадками, т/км·год	
		км ³ /год	мм/год		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻		NO ₃ ⁻
Избыточного увлажнения	4089	1518	372	30,27	4,55	0,68	1,28	0,895	0,805	6,18	7,61	7,65	0,62	6,1
Достаточного увлажнения														
Европейская часть СССР	2896	1578	565	31,94	3,83	1,11	3,19	0,77	0,93	2,9	9,0	9,0	1,21	10,3
Азиатская часть СССР	8426	3792	450	65,66	5,89	2,69	8,04	0,64	2,92	5,64	16,48	20,60	2,76	7,8
Недостаточного увлажнения	2988	1127	377	53,79	4,65	0,92	6,8	2,22	0,89	4,18	15,4	18,0	0,83	17,4
Сухая	2446	366	149	64,82	7,75*	—	8,85	1,16	0,23	14,2	13,08	19,3	0,25	26,4
Высокогорная														
Кавказ	174	151	867	4,36	0,37	0,10	0,31	0,24	0,11	0,22	0,88	2,06	0,07	25,0
Средняя Азия	459	221	482	7,12	0,53	0,14	0,87	0,21	0,11	0,72	1,15	3,14	0,15	15,5
Всего . . .	21477	8753	407	257,96	27,57	5,64	29,44	6,135	5,955	34,04	63,50	79,75	5,89	12,0

* Сумма Na⁺ и K⁺.

Ионный сток атмосферного происхождения

Таблица 52

Бассейны морей	Площадь, 10 ³ ·км ²	Сток воды, км ³ /год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год					Сток растворенных солей, 10 ⁶ т/год	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		Cl ⁻
Баренцева и Белого	1062	345	0,615	0,175	1,100	1,920	1,918	0,702	6,403
Балтийского	596	158	0,320	0,078	0,284	0,901	0,291	0,291	2,165
Черного и Азовского	1324	158	0,539	0,228	0,675	1,970	1,312	0,436	5,160
Каспийского	2226	305	0,909	0,295	1,234	2,934	2,234	0,824	8,430
Карского	5796	1166	2,637	0,453	3,110	7,341	6,113	2,413	22,067
Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского	4659	882	1,351	0,321	2,521	4,650	4,100	2,655	15,308
Берингова, Охотского и Японского	2260	850	1,510	0,241	1,320	4,540	3,400	1,280	12,191
Аральского моря, включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2887	104	0,575	0,123	0,334	1,683	0,809	0,521	3,145
Всего . . .	20760	3968	0,456	1,914	10,678	25,939	20,177	8,832	75,896

задерживаются в самых верхних частях почвенных горизонтов. И лишь меньшая часть атмосферных осадков продолжает свое существование, образуя поверхностный сток и участвуя в формировании подземных вод. С некоторым допущением можно предположить, что для крупных регионов эта величина равна общему водному стоку. Приняв это несомненное допущение и используя приведенные данные о составе атмосферных осадков в различных климатических зонах, с некоторыми уточнениями для отдельных районов, мы подошли к определению ионного стока атмосферного происхождения (табл. 52).

Подземная и поверхностная составляющие ионного стока

Полный ионный сток на территории СССР и относящихся к ней бассейнов морей (табл. 53) с небольшими изменениями взят по данным О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1964). Но в отличие от метода этих авторов нами при определении общей минерализации воды в расчетах учитывалось полное количество находящегося в растворе гидрокарбонатного иона.

Таблица 53

Ионный сток в океаны и внутренние моря на территории СССР
(по О. А. Алекину, Л. В. Бражниковой, 1964)

Бассейны морей	Площадь, $10^3 \cdot \text{км}^2$	Сток воды, $\text{км}^3/\text{год}$	Ионный сток, $10^6 \text{ т}/\text{год}$						Сток растворенных солей, $10^6 \text{ т}/\text{год}$
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	
Баренцева и Белого	1062	345	5,94	1,30	1,58	19,08	5,10	1,72	34,72
Балтийского	596	158	3,07	0,79	0,48	12,70	1,11	0,63	18,78
Черного и Азовского	1324	158	6,86	1,36	2,92	21,52	6,55	2,61	41,82
Каспийского	2226	305	15,30	3,01	5,94	40,26	18,94	5,77	89,22
Карского	5796	1166	21,40	5,02	7,27	72,12	10,29	8,48	124,58
Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского	4659	882	14,75	4,22	12,16	51,52	15,41	15,62	113,68
Берингова, Охотского и Японского	2260	850	6,60	1,74	2,92	25,82	4,94	2,12	44,14
Аральского моря, включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2837104	104	7,14	1,57	4,55	17,49	11,40	5,32	47,47
Всего . . .	20760	3968	81,01	19,01	37,82	260,51	73,74	42,27	514,41

Подземный ионный сток был определен как сумма произведений общей минерализации или солености подземных вод отдельных гидрогеологических бассейнов верхней гидродинамической зоны на объем воды, участвующей в подземном стоке, о чем подробно сказано в предыдущем разделе. Количественная оценка подземного химического стока на территории СССР и относящихся к ней бассейнов отдельных морей приведена в табл. 54.

Как следует из уравнения (145), атмосферная составляющая ионного стока автоматически учитывает растворенные соединения, участвующие в собственно поверхностном и подземном стоках. Поэтому для определения количества солей, имеющих подземное происхождение, из всей массы раство-

Подземный химический сток на территории СССР и относящихся к ней бассейнов морей

Бассейны морей	Площадь, 10 ³ км ²	Сток во- ды, км ³ /год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год						Сток раст- воренных солей, 10 ⁶ т/год
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Баренцева и Белого	1062	66,8	2,574	0,828	0,323	9,086	2,465	0,427	15,703
Балтийского	596	39,25	1,445	0,365	0,254	6,042	0,327	0,179	8,612
Черного и Азовского	1324	52,75	3,434	0,889	1,376	12,325	3,263	0,882	22,119
Каспийского	2226	107,0	7,499	2,296	6,063	22,865	10,803	7,691	57,217
Карского	5796	308,9	10,586	3,263	5,986	42,118	7,786	6,322	76,043
Лаптевых, Восточно- Сибирского и Чукот- ского	4659	159,3	4,197	1,221	4,930	15,899	4,058	6,701	37,006
Берингова, Охотско- го и Японского	2260	210,9	2,260	0,670	1,868	9,740	2,432	1,011	17,981
Аральского моря, включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2837	103,9	7,981	2,248	10,234	16,744	18,540	10,736	66,683
Всего	20760	1048,8	39,958	11,980	31,034	134,819	49,674	88,899	301,364

ренного вещества, участвующего в подземном стоке, необходимо вычесть сумму ионов, имеющую атмосферное происхождение. Последняя величина была определена как произведение концентраций солей отдельных ионов в атмосферных осадках на объем воды, участвующей в подземном стоке на территории СССР. Количественная оценка подземного химического стока, имеющего атмосферное происхождение, приведена в табл. 55. Раз-

Таблица 55

Доля подземного химического стока атмосферного происхождения

Бассейны морей	Площадь, 10 ³ км ²	Сток во- ды, км ³ /год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год						Сток раст- воренных солей, 10 ⁶ т/год
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Баренцева и Белого	1062	66,8	0,119	0,034	0,213	0,371	0,370	0,136	1,243
Балтийского	594	39,25	0,079	0,019	0,071	0,224	0,072	0,072	0,537
Черного и Азовского	1324	52,75	0,180	0,076	0,226	0,659	0,438	0,145	1,724
Каспийского	2226	107,0	0,320	0,104	0,434	1,033	0,785	0,290	2,966
Карского	5796	308,9	0,698	0,120	0,825	1,974	1,620	0,639	5,849
Лаптевых, Восточно- Сибирского и Чукот- ского	4659	159,3	0,244	0,058	0,456	0,840	0,740	0,427	2,765
Берингова, Охотско- го и Японского	2260	210,9	0,375	0,060	0,330	1,125	0,820	0,315	3,025
Аральского моря, включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2837	103,9	0,574	0,122	0,433	1,681	0,9080	0,520	4,138
Всего	20760	1048,8	2,589	0,593	2,988	7,880	5,635	2,544	22,247

ница между общим подземным химическим стоком и его составляющей, имеющей атмосферное происхождение, представляет собой собственно подземный химический сток (табл. 56).

Подземный химический сток без атмосферной составляющей

Бассейны морей	Площадь, 10 ⁶ км ²	Сток во- ды, км ³ /год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год						Сток раство- ренных солей, 10 ⁶ т/год
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Баренцева и Бело- го	1062	66,8	2,455	0,794	0,110	8,715	2,095	0,291	14,460
Балтийского Черного и Азов- ского	596	39,25	1,366	0,346	0,183	5,818	0,255	0,107	8,075
Каспийского	1324	52,75	3,254	0,813	1,150	11,666	2,825	0,687	20,395
Карского	2226	107,0	7,179	2,192	5,629	21,832	10,018	7,401	54,251
Лаптевых, Восточ- но-Сибирского и Чукотского	5796	308,9	9,870	3,143	5,161	40,171	6,166	5,683	70,194
Берингова, Охот- ского и Японского	4659	159,3	3,953	1,163	4,474	15,059	3,318	6,274	34,241
Аральского моря, включая бессточ- ные районы Ка- захстана и Сред- ней Азии	2260	210,9	1,885	0,610	1,583	8,165	1,612	0,696	14,956
	2837	103,9	7,407	2,326	9,801	15,063	17,732	10,216	62,545
Всего	20760	1048,8	37,369	11,387	28,046	126,939	44,021	31,355	279,117

Аккумуляция солей заключается в выводе их из природных растворов в результате испарения и перехода их в твердую фазу. Количество солей, аккумулирующихся в пределах районов, лишенных поверхностного стока, принято равным подземному химическому стоку. Это объясняется тем, что основная, большая часть подземного стока разгружается в пределах местных депрессий. Как показал И. С. Пашковский (1969), в Южно-Аральском артезианском бассейне потери подземных вод на испарение составляют около 85 % от общего стока; остальная их часть разгружается в Аральское море и Амударью. В свою очередь некоторая часть подземного стока этих районов формируется в результате поглощения части транзитного стока рек и, в частности, Амударьи и Сырдарьи. Для бессточных областей подземный сток является основным механизмом, перемещающим растворенные соединения от участков их перехода в жидкую фазу в пределах распро-

Таблица 57

Подземный химический сток без атмосферной составляющей в бессточных районах (величина аккумуляции солей в приповерхностных горизонтах)

Бассейны морей	Площадь, 10 ⁶ км ²	Сток во- ды, км ³ /год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год						Сток раство- ренных аккумуля- ции), 10 ⁶ т/год
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Каспийского	548	5,5	0,95	0,775	0,350	1,304	3,400	5,300	15,049
Карского	732	9,9	0,955	0,417	1,360	3,800	1,140	1,840	9,512
Аральского, включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2273	25,5	2,960	1,180	6,640	4,920	9,850	7,050	32,330
Всего	3553	40,9	4,865	2,172	11,520	10,024	14,120	14,190	56,891

странения водоносных горизонтов к местам разгрузки. Таким образом, в бессточных областях подземный химический сток приводит к накоплению солей в приповерхностных горизонтах. Районами аккумуляции солей являются обширные бессточные пространства Средней Азии и Казахстана (табл. 57), а также засушливые районы бассейнов Каспийского и Карского морей.

Таблица 58

Собственно поверхностный ионный сток на территории СССР

Бассейны морей	Площадь, 10 ⁶ км ²	Сток во- ды, км ³ /год	Ионный сток 10 ⁶ т/год						Сток ра- створи- мых со- лей, 10 ⁶ т/год
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Баренцева и Белого	1062	278,2	2,870	0,331	0,370	8,445	1,087	0,727	13,830
Балтийского	596	118,75	1,384	0,366	0,013	5,564	0,232	0,232	8,450
Черного и Азовского	1324	105,25	3,067	0,319	1,095	7,881	2,413	1,487	16,265
Каспийского	1678	203,5	8,162	1,098	2,597	16,798	10,088	2,845	41,588
Карского	5064	867,0	9,848	1,841	0,359	28,408	0,194	2,224	42,874
Лаптевых, Восточно-Си- бирского и Чукотского	4659	722,7	9,446	2,736	5,165	31,811	7,992	6,981	64,131
Берингова, Охотского и Японского	2260	639,1	3,206	0,899	0,062	12,665	0,028	0,144	16,993
Аральского, включая бес- сточные районы Казах- стана и Средней Азии	564	25,6	2,118	0,301	0,955	5,664	2,439	1,633	13,110
Всего	17207	2960,1	40,100	7,881	10,616	117,656	24,805	16,273	217,331

Следует отметить еще раз, что в общем балансе значения аккумуляции солей приводятся со знаком минус. Используя полученные данные по балансовому уравнению (145), мы определили последний неизвестный его член — собственно поверхностный химический сток (табл. 58).

Особенности гидрогеохимического баланса территории СССР

Приведенные выше расчеты позволили установить общий баланс ионного стока для территории СССР (табл. 59), а также относящихся к ней

Таблица 59

Гидрогеохимический баланс территории СССР

Составляю- щие	Площадь, 10 ⁶ км ²	Сток воды, км ³ /год	Сток раство- ренных ве- рещных ве- ществ, 10 ⁶ т/год	Ионный сток, 10 ⁶ т/год						Составляющие стока, %	
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	вод- ного	хими- ческо- го
Полный сток	20760	514,41	3968	514,41	81,06	19,01	37,82	260,51	73,74	100	100
В том числе											
сток атмос- ферных осад- ков	20760	74,82	3968	8,47	1,90	10,66	25,93	19,03	8,83	100	14,4
поверхност- ных вод	17203	217,37	217,37	40,08	7,90	10,64	117,66	24,82	16,27	74,5	42,3
подземных вод	20760	279,10	1048,8	279,10	37,37	11,38	18,04	126,94	44,01	26,5	54,2
Аккумуля- ция	3553	-56,88	-56,88	-4,86	-2,17	-11,52	-10,02	-14,12	-14,19	-1,0	-10,9

бассейнов морей (приложение II). Общий сток растворенных солей с территории Советского Союза в океаны и внутренние моря равен $514,41 \cdot 10^6$ т/год. На долю подземного стока приходится 54,2% ($278,9 \cdot 10^6$ т) от общего ионного стока; 14,4% ($158,3 \cdot 10^6$ т/год) его формируется за счет атмосферных осадков и 42,3% ($217,331 \cdot 10^6$ т/год) поступает за счет собственно поверхностного стока. Величина, характеризующая аккумуляцию солей в бессточных областях, составляет—10,9% ($56,891 \cdot 10^6$ т/год) от общего стока.

Если сравнивать отдельные составляющие химического стока с аналогичными значениями водного стока, то соотношение между ними окажется иным. Основная масса воды 74,5% расходуется в результате поверхностного стока и лишь 26,5% приходится на подземный сток. Количество подземных вод, расходующихся на аккумуляцию солей в бессточных районах, в относительном выражении незначительно — 1% от общего водного стока с территории СССР. Таким образом, хотя масса воды, участвующая в подземном стоке, сравнительно невелика, перемещается с ней большое количество солей.

Доли отдельных составляющих полного химического стока в бассейны морей далеко не равноценны. Соотношение между ними подчиняется определенным закономерностям, обусловленным путями формирования химического состава природных вод и количеством их, участвующем в стоке. В среднем атмосферная составляющая химического стока на территории СССР равна $3,7$ т/км²·год, изменяясь от $1,5$ т/км²·год в бессточных районах Казахстана и Средней Азии до $6,4$ т/км²·год в бассейнах Белого и Баренцева морей. Атмосферная составляющая общего ионного стока обычно достигает 9—18%. Она довольно закономерно увеличивается от значений для бассейнов в засушливом климате (бессточные районы Казахстана и Средней Азии) к значениям для более увлажненных районов (бассейны Баренцева и Белого морей), достигая максимума на Дальнем Востоке — 30,5%, что обусловлено очевидно влиянием Тихого океана. Несмотря на то что в районах избыточного увлажнения минерализация атмосферных осадков минимальна, общее количество солей, поступающее с ними, сравнительно велико. Оно превышает даже поступление солей в засушливых районах. Выше уже отмечалось, что доля собственного атмосферного и океанического вещества, поступающего с осадками на поверхность континентов, невелика (3—5 мг/л) и повсеместно, по-видимому, одна и та же; большая же часть растворенного в атмосферных осадках вещества, возрастающая пропорционально увеличению их минерализации, имеет земное происхождение. Таким образом, большая часть атмосферной составляющей химического стока формируется в результате денудации поверхности литосферы в основном деятельностью ветра.

Величина подземной составляющей ионного стока в большинстве случаев изменяется обратно пропорционально атмосферной, что в первую очередь связано с климатической зональностью. Наибольшие значения подземной составляющей отмечаются для бассейнов, тяготеющих к зонам с сухим климатом (бассейны Каспийского и южной части Карского морей), где она достигает 56—58% от общего ионного стока, наименьшие — в более увлажненных районах и особенно в районах широкого распространения многолетнемерзлых пород. Это территории бассейнов морей Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского. Здесь доля подземного ионного стока составляет всего 30%.

Абсолютные величины подземного ионного стока, выраженные модулем, в отличие от его доли в общем ионном стоке варьируют значительно более широко и изменяются от $6—7$ т/км² год в районах распространения многолетнемерзлых пород до нескольких десятков тонн с квадратного километра в год в горных районах.

Особо следует остановиться на бессточных районах Казахстана и Средней Азии, где подземный ионный сток превышает полный сток, фиксируемый

по речному. Это объясняется тем, что на обширных пространствах, лишенных поверхностного стока, происходит повсеместное перемещение подземных вод к местным областям дренирования, приуроченным обычно к понижениям рельефа, где и происходит аккумуляция солей. Количество аккумулирующихся солей, определенное по величине подземного стока в этих районах, составляет довольно солидную часть в общем солевом балансе СССР, достигая 11% от полного ионного стока. В отдельных бассейнах эта величина может быть еще больше: так, в пределах бессточной области бассейна Аральского моря она составляет 68,3% от общего стока.

В абсолютном значении аккумуляция солей, отнесенная к площади реализации процесса, также весьма существенна и составляет около $16 \text{ т/км}^2 \cdot \text{год}$.

Собственно поверхностный химический сток с континентов меньше суммы атмосферной и подземной его составляющих. Лишь в бассейнах морей Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского они составляют более половины полного химического стока. Таким образом, собственно поверхностный сток не является важнейшим процессом выноса растворимых соединений из земной коры. Его величина снижается еще и потому, что в нее входят продукты биологической деятельности, продукты отхода промышленности (по возможности автор при расчетах старался уменьшить влияние этого фактора, используя материалы гидрологических исследований за прошлые годы).

Были выполнены балансовые расчеты и для отдельных компонентов, определяющих минерализацию природных вод (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}+\text{K}^+$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ; Приложение II). Распределение стока отдельных ионов в рассматриваемых бассейнах весьма сложно. Хотя в целом атмосферная составляющая ионного стока везде значительно меньше других, в некоторых бассейнах сток отдельных ионов в ней может преобладать. Так, в районах значительного увлажнения (бассейны Баренцева, Белого, Балтийского, Берингова, Охотского и Японского морей), характеризующихся практически полным рассолением зоны гипергенеза, атмосферные осадки являются главным источником ионов Na^+ и Cl^- и частично SO_4^{2-} .

Для большей части территории Советского Союза сток отдельных ионов с подземными водами превышает другие составляющие ионного стока. Однако это характерно для районов с засушливым климатом, в которых сток отдельных ионов в подземных водах преобладает над другими составляющими гидрогеохимического баланса (Прикаспийская синеклиза, южная часть бассейна Карского моря, Туранская плита и т. д.). Это свойственно и бассейнам, на площади которых широко распространены хорошо растворимые горные породы (гипсы, каменная соль); здесь подземный сток является основным источником поступления Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- и Na^+ (Восточное Предуралье, центральная часть Сибирской платформы, Донбасс и т. п.).

Особенности гидрогеохимического баланса бассейнов отдельных морей

В бассейнах Баренцева и Белого морей преобладает подземный химический сток, который служит основным источником поступления в речные воды Mg^{2+} , HCO_3^- и SO_4^{2-} . Большая часть стока ионов Ca^{2+} и Cl^- формируется в результате поверхностного стока, а основная масса Na^+ поступает с атмосферными осадками.

В бассейне Балтийского моря поверхностная составляющая незначительно преобладает над другими составляющими ионного стока; она служит источником поступления главной массы Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- и SO_4^{2-} . Основ-

ные количества Na^+ и Cl^- в полном химическом стоке имеют атмосферное происхождение.

В бассейнах Черного и Азовского морей подземная составляющая полного стока доминирует, поставляя основные массы участвующих в химическом стоке ионов. Исключение составляет Cl^- , главным источником которого в речном стоке является собственно поверхностный сток.

Довольно близкие соотношения между составляющими ионного стока отмечаются для бассейнов Каспийского и Карского морей, значительные площади которых находятся в зоне сухого климата. В балансе этих бассейнов впервые появляется новый член уравнения — аккумуляция солей. В бассейне Каспийского моря происходит в основном аккумуляция ионов Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} ; и соответственно для этой территории характерен хлоридно-натриевый и гипсовый тип засоления. В бассейне Карского моря главным образом накапливаются гидрокарбонаты, натрия и хлор, что соответствует наблюдаемому здесь содовому типу засоления. Следовательно, приведенные балансовые расчеты находят свое отражение в природной обстановке и показывают, что тип засоления в значительной мере зависит от собственно подземной составляющей ионного стока. В рассматриваемых районах основная масса солей перемещается с подземным стоком, преобладающим в балансе всех ионов (исключая Ca^{2+} в бассейне Каспийского моря, основным источником которого является поверхностный сток).

Резко аномальными условиями характеризуются бассейны морей Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского, где преобладает поверхностный химический сток. Даже высокие значения подземного химического стока на Сибирской платформе, обусловленные разгрузкой минерализованных хлоридных натриевых вод, не могут увеличить долю последнего в общем ионном балансе этих бассейнов.

Еще более сложная картина наблюдается в бассейнах Берингова, Охотского и Японского морей, где источники поступления тех или иных ионов в общий сток различны. Так, Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- преобладают в поверхностном химическом стоке, Na^+ — в подземном, а SO_4^{2-} и Cl^- — в атмосферной составляющей.

Совершенно особое место среди других районов занимают бессточные районы Казахстана и Средней Азии вместе с бассейном Аральского моря, на территории которого расположены хребты Тянь-Шаня и Памира. На этой территории резко преобладает подземный химический сток, превышающий по массе перемещаемых солей ионный сток во внутренние водоемы как в целом, так и по отдельным компонентам. Собственно поверхностный сток в этих районах формируется только в горных районах, через равнинные пространства он проходит транзитом, частично расходуясь на подпитывание подземных вод. Среди ионов, аккумулирующихся в бессточных районах, преобладают Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} .

Суммируя все вышесказанное, можно сделать следующее заключение: поступление солей с атмосферными осадками вносит существенный вклад в общий химический сток в районах, тяготеющих к морским побережьям и отличающихся высокой нормой атмосферных осадков (северо-запад Европейской части СССР и Дальний Восток); здесь атмосферные осадки являются источником Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} . В областях распространения многолетне-мерзлых пород и избыточного увлажнения основное поступление ионов в общий солевой сток осуществляется за счет поверхностного стока. Он в большинстве случаев является основным поставщиком Ca^{2+} и HCO_3^- .

В районах достаточного и недостаточного увлажнения в общем балансе растворенных солей на первое место выходит подземный химический сток,

который в сухих зонах становится доминирующим. Подземный химический сток содержит в значительных количествах весь комплекс рассматриваемых ионов, основное место среди которых занимают Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^- . Если в зонах достаточного и недостаточного увлажнения подземный химический сток перемещает те или иные соединения в местную речную сеть и в конечном счете способствует накоплению солей в океанических бассейнах, то в сухих районах он является основным механизмом аккумуляции солей во внутренних водоемах и местных депрессиях. Химический сток на территории Советского Союза представляет собой довольно сложную систему, расшифровка количественной роли составляющих которой позволит более обоснованно подойти к изучению вопроса о мобилизации вещества в пределах континентов.

ОСОБЕННОСТИ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА В ОТДЕЛЬНЫХ РАЙОНАХ СОВЕТСКОГО СОЮЗА

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК В ПЛАТФОРМЕННЫХ ОБЛАСТЯХ

В платформенных областях подземный химический сток складывается из растворенных солей, поступающих с подземными водами зоны активного водообмена, в первую очередь с грунтовыми водами, а также при разгрузке подземных вод более глубоких водоносных горизонтов. Подземный химический сток зоны активного водообмена проявляется повсеместно, дренируясь местной эрозионной сетью.

Вследствие обратно пропорционального соотношения между массой воды, участвующей в стоке зоны активного водообмена, и ее минерализацией величина подземного химического стока для отдельных платформ обычно варьирует в очень небольших пределах, стремясь к средневзвешенному значению для данного региона. Поэтому модули подземного химического стока зоны активного водообмена в большой мере зависят от климатических условий. Существенные отклонения этих модулей от средних значений происходят в местах разгрузки подземных вод и на участках распространения хорошо растворимых пород.

Подземный химический сток зоны замедленного водообмена формируется обычно по всей площади развития крупных гидрогеологических структур, но его разгрузка имеет локальный (долины крупных рек, котловины озер, крупные тектонические нарушения) или рассредоточенный диффузионный характер (через кровлю водоупоров). Специфические особенности подземного химического стока в районах распространения хорошо растворимых горных пород объясняются высокой минерализацией подземных вод, а также характером циркуляции подземных вод в карстовых массивах.

Количественная оценка подземного химического стока и описание его особенностей даны на примере трех отдельных бассейнов Русской платформы.

Подземный химический сток зоны активного водообмена (на примере бассейна р. Медвенки)

Характерным примером условий формирования подземного химического стока в зоне достаточного увлажнения, в пределах платформенной структуры, является бассейн р. Медвенки (правый приток р. Москвы в ее среднем течении). Здесь подземный сток образуется в результате дренирования подземных вод только зоны активного водообмена. Бассейн р. Медвенки (площадь 40 км²) характеризуется умеренным континентальным климатом со средней многолетней годовой температурой 3,9°С и среднемноголетней годовой суммой осадков 530,9 мм.

В геологическом строении района участвуют породы каменноугольной, юрской, меловой и четвертичной систем. Нигде не выходящие на поверхность известняки среднего карбона перекрыты глинами и глинистыми песчаниками оксфордского и нижневолжского ярусов верхней юры. На их размытой поверхности залегают пески нижнего мела. Относящиеся к средне- и верхнечетвертичной эпохам ледниковые отложения представлены чередующимися флювиогляциальными песками и моренными суглинками днепровско-донецкой и московской фаз оледенения. Весь комплекс ледниковых

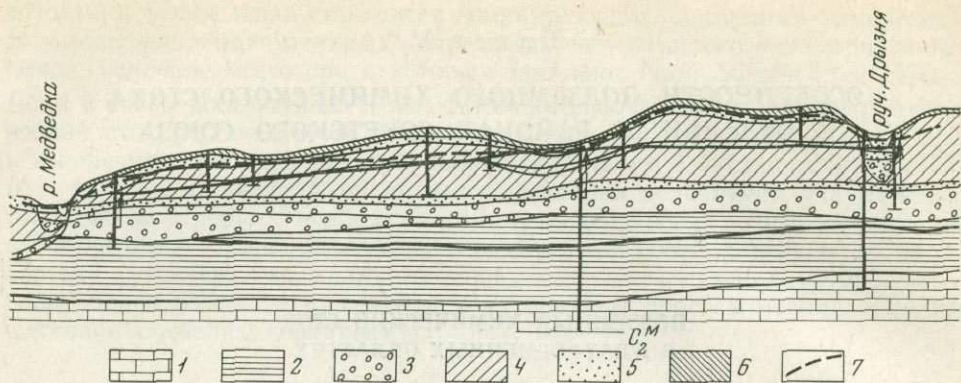


Рис. 34. Схематический разрез вдоль р. Медвенки

1 — известняки среднего карбона; 2 — глины верхней юры; 3 — пески верхней юры и нижнего мела; 4 — моренные отложения; 5 — подморенные и межморенные флювиогляциальные отложения; 6 — покровные отложения; 7 — уровень подземных вод

отложений, достигающий мощности 40—50 м, прорезан долинами Медвенки и ее правого притока Закзы, которые образовались в верхнечетвертичную эпоху и вложены в коренные породы (рис. 34).

Бассейн р. Медвенки характеризуется довольно простыми гидрогеологическими условиями. Грунтовые воды, заключенные во флювиогляциальных песках и моренных суглинках, образуют верхний водоносный комплекс, мощность которого достигает 20—25 м на водоразделах и уменьшается до полного выклинивания по направлению к глубоким эрозионным врезам; в этом же направлении происходит и падение водоупоров. Верхний водоносный комплекс дренируется всеми поверхностными водотоками. Подземный водораздел грунтовых вод почти везде совпадает с поверхностным, и площадь питания грунтовых вод может быть принята в соответствии с границами бассейна Медвенки. Грунтовые воды обычно слабominерализованы (200—400 мг/л) и имеют гидрокарбонатный кальциевый состав.

Тесно связаны с грунтовыми напорные воды так называемого надъяюрского водоносного комплекса, приуроченные к различным по генезису песчаным породам, залегающим на верхнеюрских глинах. Падение кровли этих пород направлено к долине р. Москвы, которая вместе с долинами Медвенки и Закзы дренирует этот водоносный комплекс. Питание как верхнего, так и нижнего водоносных комплексов происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков, выпадающих на территории бассейна. По химическому составу воды нижнего комплекса весьма близки к грунтовым водам, отличаясь лишь несколько повышенной минерализацией. Напорные воды в поролах среднего карбона дренируются глубоко врезанной долиной р. Москвы.

Река Медвенка характеризуется высоким весенним половодьем и низкими летними и зимними меженьями. По характеру режима ее можно отнести к восточноевропейскому подтипу рек по классификации Б. Д. Зайкова (1946). В течение всего года питание реки осуществляется за счет грунтовых вод и вод нижнего напорного надъяюрского комплекса. Лишь во время весеннего половодья, продолжающегося около месяца, подавляющую часть общего стока поставляют поверхностные маломинерализованные воды. Подземный сток в этот период ограничивается напорными водами нижнего горизонта, гидравлически не связанного с рекой.

Путем расчленения гидрографа по методу Б. И. Куделина была определена величина водного подземного стока, оказавшаяся равной $2,08 \cdot 10^9$ л/год. Модуль подземного стока для бассейна р. Медвенки составляет $1,66$ л/сек·км².

Для определения химического состава подземных вод взят средний межженный состав воды р. Медвенки, являющийся итоговым и отражающий все химические изменения, которые претерпевают атмосферные осадки с момента выпадения на дневную поверхность до разгрузки в русло реки.

С целью более точного установления подземного химического стока, формирующегося непосредственно в пределах бассейна, из суммарного подземного стока с территории бассейна было вычтено количество солей, имеющих атмосферное происхождение. Всего с площади бассейна р. Медвенки выносятся солей $740 \cdot 10^7$ г/год, а модуль подземного химического стока составляет $0,59$ г/сек·км².

Для выявления роли подземных вод в перераспределении вещества составлен также гидрогеохимический баланс бассейна (табл. 60). Его анализ

Таблица 60

Гидрогеохимический баланс бассейна р. Медвенки (площадь 40 км²)

Сток	Водный сток 10 ⁹ л/год	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ ионов
Суммарный	6,75	2,01* 13,6** 0,011***	7,64 51,5 0,041	40,1 271 0,217	129,5 875 0,70	20,8 140 0,012	6,76 45,61 0,037	206,71 396,6 1,116
Атмосферного происхождения	6,75	1,39* 9,4** -0,004***	2,90 19,6 0,019	3,02 20,4 0,022	14,22 96,1 0,426	9,93 67,0 0,008	2,12 14,3 0,011	33,5 226,8 0,59
Подземный	2,08	3,9* 5,4** -0,004***	14,73 24,2 0,019	76,10 153,0 0,122	271,64 533,4 0,426	14,68 10,2 0,008	8,73 13,7 0,011	390,08 739,9 0,59
Собственно поверхностный	4,67	— -1,2** —	1,65* 7,7** 0,004***	20,8 97,6 0,078	52,5 246,5 0,196	13,5 62,8 0,050	3,34 17,6 0,014	91,79 429,9 0,344

* Средневзвешенный по стоку химический состав, мг/л.

** Ионный сток, 10⁷ г/год.

*** Модуль ионного стока г/сек·км².

показывает, что подземный химический сток составляет несколько больше половины полного химического стока с территории бассейна (53%), остальная часть которого формируется за счет солей атмосферного (16,2%) и собственно поверхностного (30,8%) происхождения.

Установлен также баланс отдельных ионов, который позволяет определить роль каждой составляющей в выносе растворенных веществ. Так, подземные воды являются основным источником Ca²⁺ и HCO₃⁻, которые в значительной мере образуются в результате растворения карбонатных включений в водовмещающих породах. Большая часть Na⁺ и SO₄²⁻ имеет атмосферное происхождение, что связано с высоким содержанием их в атмосферных осадках вблизи г. Москвы. Основным источником поступления является поверхностный сток; SO₄²⁻ характеризует бытовое загрязнение вод, продукты которого выносятся с собственно поверхностным стоком.

Весьма существенной особенностью гидрогеохимического баланса бассейна р. Медвенки является превышение поступления Na⁺+K⁺ с атмосферными осадками и подземными водами по сравнению с его выносом с территории бассейна. По-видимому, какая-то часть Na⁺, выпадающая с атмосферными осадками, сорбируется в почвенных горизонтах, а K⁺ интенсивно поглощается растениями.

Бассейн р. Медвенки служит характерным примером участков, в пределах которых подземный химический сток полностью формируется водами зоны активного водообмена без какого-либо участия подземных вод зоны более затрудненного водообмена. Модуль подземного химического стока и

соотношения между основными составляющими гидрогеохимического баланса для него близки к средним значениям этих характеристик для Русской платформы.

Подземный химический сток зон активного¹ и замедленного водообмена (на примере бассейна р. Волхова)

Весьма типичным примером формирования подземного химического стока не только за счет дренирования подземных вод зоны активного водообмена, но и разгрузки более минерализованных вод зон сравнительно активного и замедленного водообмена является бассейн р. Волхов, где с давних пор известна ставшая классической разгрузка хлоридных натриевых вод в районе г. Старая Русса.

К бассейну р. Волхов общей площадью около 80 000 км² относится оз. Ильмень, которое дренирует целый ряд рек Приильменской низины. Абсолютные отметки поверхности изменяются от 55—60 м на водоразделах до 18—20 м вблизи уреза озера.

Геологическое строение бассейна, расположенного в пределах главного девонского поля Русской платформы, следующее: четвертичные отложения повсеместно представлены суглинистой мореной мощностью 5—10 м. На отдельных участках морена перекрыта озерно-ледниковыми мелко- и тонкозернистыми песками мощностью 20—45 м. Ниже залегают осадочные породы верхнего и среднего девона, падающие полого на юго-восток. Верхний девон на большей части территории представлен известняками с прослоями глин и мергелей. Мощность пород изменяется от 5—15 м в бассейне р. Равани до 100 м на юго-востоке территории. Еще ниже залегают пески и песчаники подснеговых слоев верхнего девона и лужского горизонта среднего девона. Мощность песков и песчаников также увеличивается с севера на юг от 5—40 до 200 м. Отметки кровли коренных пород изменяются от 40—50 до —5—+5 м (в котловине оз. Ильмень, долине р. Волхов и Грузинской низине).

К моренным отложениям приурочены маломощный горизонт верховодки и грунтовые воды. Карбонатные и песчано-глинистые породы верхнего девона, а в северо-западной части бассейна пески и песчаники подснеговых слоев содержат как свободные, так и напорные воды. По химическому составу это обычно гидрокарбонатные кальциевые воды с минерализацией 150—300 мг/л, иногда до 1—1,5 г/л. В местах распространения чудовского гипсоносного горизонта подземные воды приобретают сульфатный кальциевый состав, минерализация их достигает 2,4 г/л. Питание и разгрузка подземных вод этих горизонтов ограничиваются площадью распространения водовмещающих пород.

Ниже залегают водообильный напорный водоносный комплекс подснеговых и лужских песчаников, содержащий воды хлоридного кальциево-натриевого состава с минерализацией от 1,5—2,8 г/л севернее Новгорода, где они залегают на глубине 15—25 м, до 18—20 г/л в районе Старой Руссы; здесь эти воды опускаются на глубину до 100 м.

Пiezометрическая поверхность вод этого комплекса на большей части территории располагается выше дневной поверхности и наклонена от водоразделов в сторону оз. Ильмень, Грузинской низины и бассейна Шелони. Питание подземных вод этого комплекса, по данным В. Н. Архангельского, осуществляется в пределах Валдайской возвышенности. Кроме того, происходит его подпитывание за счет перетока минерализованных вод из нижележащих ордовикских и кембрийских отложений, которые, по-видимому, являются основным источником солевого состава подземных вод. Отсутствие в кровле подснеговогорско-лужского водоносного комплекса достаточно

¹ Раздел написан в соавторстве с А. И. Коротковым.

надежного водоупора обуславливает интенсивную разгрузку его напорных вод в пределах Приильменской низины.

На довольно интенсивную разгрузку, помимо целого ряда соленых источников, указывает изменение химического состава многих рек бассейна. В районах, где разгрузка напорных минерализованных вод отсутствует, состав поверхностных вод приблизительно одинаков и характеризуется устойчивым гидрокарбонатным кальциевым составом с минерализацией 100—300 мг/л и содержанием хлора от 1—5 до 10—14 мг/л (минимальные цифры характеризуют паводковое содержание, максимальные — меженное). Среднее содержание хлора в грунтовых водах по данным проб из родников и скважин составляет 14 мг/л. Если формирование химического состава поверхностных вод происходило бы без участия артезианских вод, то содержание хлора в первых должно было составлять не более 8—10 мг/л.

Повышенное содержание хлора наблюдается в воде левых притоков р. Волхов, среди которых в первую очередь следует отметить реки Равань и Тигода. В их водах отмечается постепенное возрастание хлора к низовьям: от 20 до 100 и 128 мг/л. В долине Равани встречены многочисленные восходящие родники соленых вод подснеготорско-лужского водоносного комплекса, а в долине Тигоды — водоносного комплекса карбонатной толщи ордовика. Эти данные свидетельствуют о том, что в долинах левых притоков р. Волхов происходит разгрузка артезианских вод.

Давно известны выходы соленых вод в долине Шелони. В настоящее время установлено, что они связаны с подснеготорско-лужским водоносным комплексом. Влияние разгрузки соленых вод отчетливо сказывается на составе вод Шелони, минерализация которых в межень достигает 600—700 мг/л, а содержание в них хлора 160—200 мг/л. Подобные особенности состава характерны и для р. Пóлисть, в бассейне которой разгрузка соленых вод происходит вблизи г. Старая Русса. В бассейне Шелони разгружаются также сульфатные кальциевые воды, связанные с выщелачиванием чудовских гипсов.

Разгрузка напорных соленых вод подснеготорско-лужского водоносного комплекса имеет место также и в котловине оз. Ильмень, на что указывают

Т а б л и ц а 61

Баланс подземного химического стока бассейна р. Волхов

Сток	Подземный сток л/сек. (числитель, м³/год (знаменатель))	Ионный сток, 10³ г/сек (числитель), 10³ т/год (знаменатель)							Модуль подземного химического стока, г/сек·км²
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ ионов	
Зоны активного водообмена	261500 8,3·10 ⁹	0,24 7,57	6,817 214,6	1,058 33,3	0,454 14,45	1,230 38,7	25,372 79,8	35,189 1106,62	0,44
Подземный сток в районе выщелачивания гипсоносных пород бассейна р. Шелонь	300 9,45·10 ⁶	0,02 0,63	0,172 5,48	0,015 0,48	0,001 0,03	0,415 13,2	0,073 2,31	0,678 22,13	0,1*
Зоны замедленного водообмена	3200 10,16·10 ⁶	4,990 157,5	0,911 28,7	0,377 11,78	8,790 277	1,745 55,0	0,585 18,45	17,398 548,43	0,218
Всего	265000 8,4·10 ⁹	5,250 165,7	7,900 248,78	1,45 45,56	9,245 291,48	3,390 106,9	26,030 818,76	53,265 1677,18	0,658

* Подземный химический сток отнесен к бассейну Шелони.

характер пьезометрической поверхности этого комплекса и разница в содержании хлора в приповерхностных и придонных слоях центральной части озера (соответственно — 16—37 и 54—72 мг/л).

Приведенные примеры убедительно показывают, что подземный химический сток рассматриваемого бассейна формируется не только в зоне активного, но и сравнительно активного и замедленного водообмена.

А. И. Коротков (1963) гидрохимическими методами определил количество разгружающихся подземных напорных вод. Он установил, что в среднем для бассейна р. Волхов разгрузка хлоридных натриевых напорных вод с минерализацией 5500 мг/л и содержанием хлора 2800 мг/л составляет около 3200 л/сек. Разгрузка сульфатных кальциевых вод бассейна Шелони равна 300 л/сек.

За полный подземный химический сток с территории бассейна принят минимальный меженный химический сток с территории бассейна. В связи с этим приводимые ниже данные несколько отличаются от полученных ранее А. И. Коротковым (1967), который рассматривал средний меженный сток.

Всего с подземными водами с территории бассейна выносятся $1,67 \cdot 10^6$ т/год растворенных веществ, что составляет 0,658 г/сек·км². Приблизительная количественная оценка отдельных составляющих подземного химического стока приведена в табл. 61.

Большая часть подземного химического стока осуществляется из зоны активного водообмена (67% всей массы выносимых солей). Зона активного водообмена служит основным источником кальция, магния и карбонатов. Подземный химический сток из зоны сравнительно активного и замедленного водообмена составляет 33% всего стока, являясь основным источником натрия и хлора. Подземный химический сток в области распространения гипсоносных пород имеет чисто локальное значение и на общий солевой сток бассейна существенного влияния почти не оказывает.

В бассейне Волхова модуль подземного химического стока изменяется от <0,15 до 0,76 г/сек·км². Пространственно вариации модуля подземного химического стока полностью определяются разгрузкой напорных минерализованных вод, к участкам которой приурочены наибольшие его значения.

Оценка подземного химического стока позволила рассмотреть и общий гидрогеохимический баланс бассейна (табл. 62). Как обычно, мы выделяем

Таблица 62

Гидрогеохимический баланс бассейна р. Волхов

Составляющие подземного стока	Подземный сток, л ³ /год	Ионный сток, 10 ³ г/сек (числитель), 10 ³ т/год (знаменатель)							Суммарный сток, %	
		Na ⁺ + +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σ ионов	водный	химический
Атмосферного происхождения	571000	0,839 26,4	0,217 6,83	0,285 8,97	0,440 13,86	2,170 6,83	1,440 45,4	5,391 169,76	100	6,3
Подземный (за вычетом атмосферной составляющей)	265000	5,25 165,7	7,900 248,78	1,45 45,56	9,245 291,48	3,39 106,9	26,03 818,76	53,265 1677,18	46,5	62,7
Собственно поверхностный	306000	1,101 35,9	5,383 169,39	0,495 15,77	3,665 111,66	0,78 25,8	14,93 480,84	26,354 839,36	53,5	31
Всего	571000	7,19 228	13,5 425	3,23 7,03	13,35 417	6,34 201	42,4 1345	85,1 2686	100	100

в нем сток атмосферного происхождения, который составляет 6,3 % общего химического стока, подземный сток, на долю которого приходится 62 %, и собственно поверхностный сток, поставляющий около 31 % солей. Подземный химический сток является основным источником всех ионов и особенно выносимых из зоны замедленного водообмена натрия и хлора.

Подземный химический сток в районах распространения растворимых горных пород (на примере бассейна р. Камы)

Подземный химический сток в районах широкого распространения хорошо растворимых горных пород имеет целый ряд специфических черт, которые рассмотрены на примере бассейна р. Камы (выше г. Перми). Этот бассейн находится на стыке двух крупнейших геолого-тектонических структур — Русской платформы и Уральской горно-складчатой области, разделенных узким, но глубоким Предуральским краевым прогибом. Поэтому бассейн р. Камы имеет некоторые черты, присущие горно-складчатым областям, хотя мы и рассматриваем его в настоящем разделе.

В верхней части бассейна на большей части площади основанием разреза служит беломорско-карельский кристаллический фундамент, сложенный гнейсами, гранитогнейсами и амфиболитами. Чехол представлен малоизмененными осадочными породами от верхнего протерозоя до кайнозоя включительно, его мощность 1,8—8,0 км. Выше мергельно-карбонатных и терригенных протерозойских толщ распространены песчано-глинистые девонские и карбонатные каменноугольные отложения.

Особо следует остановиться на пермских образованиях, три нижних яруса которых (сакмарский, артинский, кунгурский) в пределах платформы сложены известняками и доломитами, замещаемыми в Предуральском прогибе аргиллитами, песчаниками и конгломератами. Кунгурский ярус нижней перми появляется в разрезе восточнее линии Бородулино — устье Весляны. На платформе он представлен гипсами и ангидритами. В Предуральском прогибе мощность отложений кунгурского яруса возрастает до 1000 м, причем в разрезе появляются пласты каменной и калийной солей. Наибольшая мощность этих пластов по оси прогиба достигает 500 м. Гипсоносные породы кунгурского яруса выходят на поверхность на значительной части рассматриваемой площади, особенно в бассейнах рек Сылвы и Чусовой, где широко развиты проявления карста.

В западной части бассейна Камы распространены верхнепермские отложения, представленные разнообразными карбонатными и терригенными породами; среди них большое значение имеют водообильные плитчатые известняки соликамского горизонта и загипсованные известняково-песчаные породы шешминского горизонта (уфимский ярус). На крайнем западе бассейна выделены триасовые и юрские песчаники, аргиллиты, алевролиты и глины. Кайнозойские отложения как в платформенной части бассейна, так и на Урале, недислоцированы и представлены преимущественно рыхлыми породами континентального происхождения.

Уральская горно-складчатая область отличается от Приуральской части платформы выходом на поверхность дислоцированных пород, от нижнепермских до верхнепротерозойских включительно. Верхнепротерозойские, ордовикские и силурийские отложения представлены здесь комплексом разнообразных метаморфизованных горных пород, прорванных дайками габбро-диабазов. Девонские и каменноугольные породы в большинстве своем состоят из известняков и доломитов, а пермские — из разнообразных обломочных пород.

В гидрогеологическом отношении рассматриваемая часть бассейна Камы относится к северо-восточной части Волго-Камского артезианского бассейна и западному склону гидрогеологических массивов Урала. Как установил А. И. Силин-Бекчурин (1941) и в дальнейшем подтвердили

М. А. Гатальский (1954), В. А. Кротова (1956) и другие исследователи, в палеозойских отложениях Волго-Камского артезианского бассейна выделяют два основных водоносных комплекса, разделенных сульфатно-галогенной толщей кунгурского яруса.

К нижнему докунгурскому комплексу А. И. Силин-Бекчурин относит подземные воды, заключенные в породах додевона, девона, кембрия и нижней перми, для которых характерна высокая минерализация порядка 200—350 г/л. В большинстве случаев они имеют хлоридный натриево-кальциевый тип. Воды такой минерализации и типа встречены непосредственно ниже сульфатно-галогенной толщи. Так, в районе Верхнечусовских Городков в артинских отложениях на глубине около 400 м вскрыты хлоридные кальциево-натриевые рассолы с минерализацией выше 300 г/л. Питание нижнего водоносного комплекса осуществляется в предгорьях и передовых хребтах Урала. В тектонически ослабленных зонах эти воды отжимаются вверх. Кроме того, их разгрузка происходит по долинам Волги и Камы в местах выклинивания или нарушения сульфатно-галогенной толщи.

К верхнему водоносному комплексу относятся воды, заключенные в отложениях уфимского и казанского ярусов перми, а также водоносные горизонты западной части бассейна Камы. Воды этого комплекса вследствие пестроты литологического состава слагающих его пород и чередования отложений различной проницаемости как в вертикальном, так и горизонтальном направлении характеризуются весьма сложными условиями циркуляции. В этом комплексе по литолого-структурным признакам выделяется ряд гидравлически связанных между собой водоносных горизонтов. К основным наиболее водообильным и имеющим региональное распространение горизонтам относятся воды известняково-мергелистой и глинисто-мергелистой толщ соликамской свиты уфимского яруса.

Верхний из основных водоносных горизонтов приурочен к так называемым плитнякам — трещиноватым мергелям и мергелистым известнякам, которые вследствие высокой трещиноватости и проницаемости хорошо промыты; воды этого горизонта имеют низкую минерализацию (0,3—0,6 г/л) и гидрокарбонатный кальциевый состав. Плитняки на водоразделе перекрыты легко фильтрующими атмосферные осадки рыхлыми четвертичными отложениями. Площадь распространения последних, на которой происходит основное питание плитняков, имеет вид широкой полосы, протягивающейся между Камой и западным склоном Урала. Дренаруются воды плитняков долиной Камы. Обычно они имеют характер грунтовых вод, но в ядрах синклиналей приобретают напорный характер.

К нижнему из основных водоносных горизонтов этого комплекса относятся воды, заключенные в загипсованной и засоленной глинисто-мергелистой толще. Минерализация, по сравнению с водами вышележащими, резко возрастает и уже в верхних частях толщи составляет 50—100, а в нижней — 150—300 г/л; состав вод хлоридный натриевый. Все это связано с выщелачиванием верхов мощной галогенной толщи. К востоку от долины р. Камы, ближе к водоразделу и областям питания, мощность нижнего водоносного горизонта невелика; здесь отмечается резкое разграничение высокоминерализованных и почти пресных вод.

Разгрузка вод глинисто-мергелистой толщи осуществляется в основном в долине Камы, где, как установил А. И. Силин-Бекчурин (1941), формируются купола соленых вод (рис. 35), имеющие в зависимости от водопроницающих свойств пород различную крутизну склонов. В породах повышенной водопроницаемости соленые воды образуют крутой купол, а пониженной — более пологий. На разгрузку хлоридных натриевых вод в долине Камы указывает также увеличение с глубиной минерализации воды Камского водохранилища (табл. 63).

В отдельных местах разгрузка соленых вод проявляется в виде небольших источников, выходящих по долинам притоков Камы второго и третьего порядка (Боровица, Вишерка и др.).

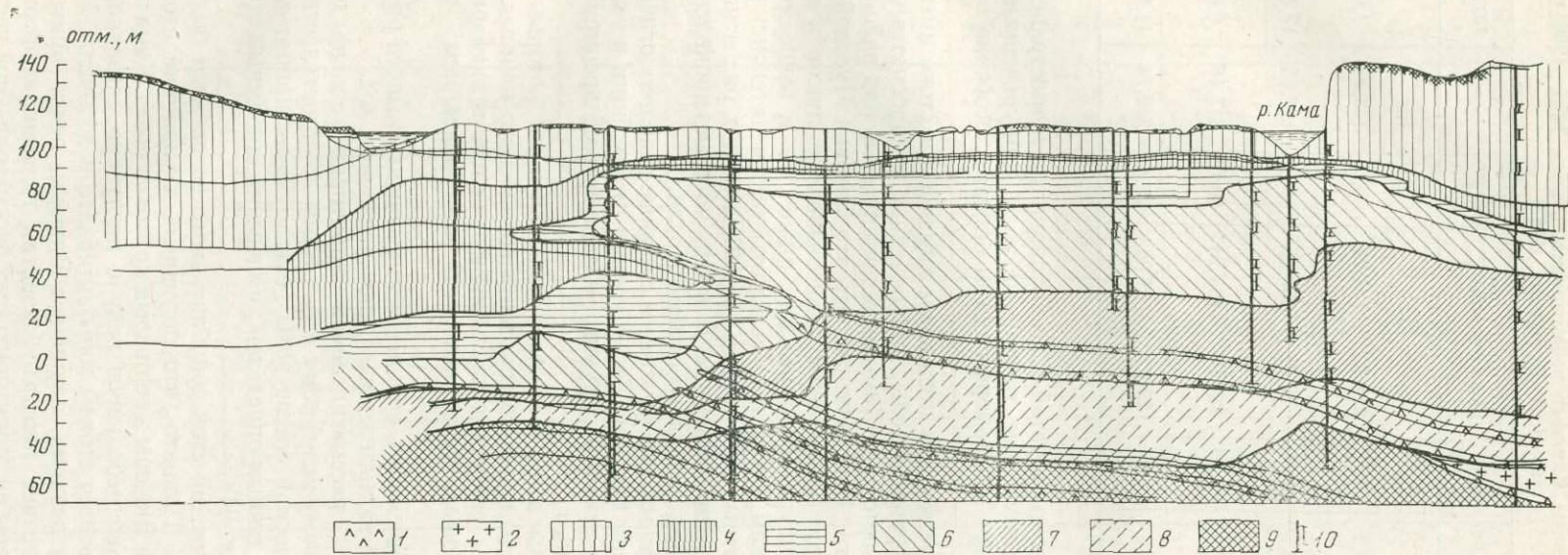


Рис. 35. Гидрохимический разрез по долине Камы выше г. Соликамска

1 — прослой гипса; 2 — линзы каменной соли; 3—9 — минерализация подземных вод, г/л: 3—0—1,0, 4—1,0—10,0, 5—10,0—25,0, 6—25,0—50,0, 7—50,0—100,0, 8—100,0—200,0, 9 — > 200,0; 10 — скважина, вертикальная черта — интервал опробования

Химический состав воды Камского водохранилища, зимы 1959—1960 гг., мг/л
(по И. А. Печоркину, 1963)

Место отбора пробы	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Минерализация
Придонные слои, старое русло Камы, Таман	50,1	9,73	215,05	134,24	48,0	333,3	3,09	793,51
Поверхностные слои, старое русло Камы, Таман	46,39	20,06	72,56	158,65	35,0	127,65	17,54	477,85
Придонные слои, старое русло Камы, Усть-Косьва	50,1	12,16	221,95	134,24	50,0	347,48	6,88	822,84
Поверхностные слои, старое русло Камы, Усть-Косьва	50,1	19,46	129,72	183,06	27,0	212,74	11,0	644,56

В Уральской горно-складчатой области широким распространением пользуются маломинерализованные трещинные воды, приуроченные к разнообразным интрузивным и метаморфическим породам, особенно в зонах выветривания.

Совершенно особое место в подземном химическом стоке имеют широко распространенные карстовые воды, приуроченные к карбонатным и сульфатным породам. К востоку от Камы выделяется целый ряд районов с широким развитием карста. В первую очередь это низовья Чусовой и бассейны Сылвы, где происходит интенсивное выщелачивание гипсов и ангидритов иренской свиты кунгурского яруса как ниже, так и выше местных базисов эрозии. По рекам Чусовой и Сылве отмечается интенсивная разгрузка карстовых сульфатных кальциевых вод, образующих ряд мощных источников. Широко развиты подземные и поверхностные проявления карста в карбонатных породах западного склона Урала.

Все это создает весьма своеобразные и сложные гидрогеологические условия в рассматриваемом бассейне. По условиям циркуляции и составу здесь можно выделить три основных группы подземных вод, дренируемых в конечном итоге Камой:

- а) подземные воды зоны активного водообмена, к которым относятся грунтовые воды и воды верхнего горизонта водоносного комплекса;
- б) карстовые воды районов выщелачивания гипсов и ангидритов;
- в) подземные воды, связанные с выщелачиванием галогенных формаций.

Ниже мы попытаемся дать количественную оценку выноса растворенных веществ для каждого из выделенных типов подземных вод.

Подземный сток с рассматриваемой территории условно может быть принят равным зимнему меженному стоку Камы до строительства Камской ГЭС. Средний химический состав воды реки у Перми принят как результирующий. По этим данным определен химический подземный сток с территории бассейна (табл. 64).

Подземный химический сток зоны активного водообмена был подсчитан следующим образом. Принято, что подземный химический сток бассейна Камы выше впадения Вишеры и ее правых притоков (здесь Кама представляет собой сравнительно небольшую реку с неглубоко врезанной долиной) полностью обеспечивается стоком зоны активного водообмена. То же самое было принято и для верхних, начиная с Вишеры, левых притоков Камы, расположенных восточнее площади развития галогенных формаций. Эти данные распространены на территорию всей рассматриваемой части бассейна

Подземный химический сток бассейна Камы

Таблица 64

Сток	Составляющие подземного стока	Площадь, км ²	Водный сток, м ³ /сек	Ионный сток, г/сек							Суммарный сток, %	
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ ионов	полный	химический
Активного водообмена	Без учета стока из сульфатных пород	168 000	321	12 097	1688	1 345	42 680	2 670	143	60 623	82	22,1
	Из сульфатных пород бассейна Чусовой	46 200	40	22 800	1000	204	12 300	50 700	290	87 294	10,2	30,1
	Итого	168 000	361	34 897	2688	1 549	54 980	53 370	433	147 917	92,2	52,2
Замедленного водообмена	В районе распространения сульфатных пород	46 200	27	15 400	659	83	8 132	33 954	133	58 361	7,0	20,6
	В районе распространения соленосных пород	25 500	3	6 453	1157	23 952	178	7 876	37 723	77 339	0,8	27,2
	Итого	71 700	30	21 853	1816	24 035	8 310	41 830	37 856	135 700	7,8	47,8
	Всего	168 000	391	56 750	4504	25 584	63290	95 200	38 289	283 617	100	100

Химический состав некоторых типов подземных вод сульфатно-галогенных формаций, разгружающихся в долине р. Камы, мг/л Таблица 65

Место отбора пробы	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ ионов
Источник на левом берегу р. Сылвы, ниже д. Кочебахтино	571,0	25,1	5,1	308,0	1262,0	7,2	2178,4
Источник в 0,7 км ниже д. Соляной Завод	182,4	111,3	81,275	128,1	1296,0	12159,1	32004,4
г. Соликамск, скв. 1020 с глубины 96,6 м	684,4	371,9	8169,7	249,0	3059,9	13383,1	26458,0
г. Пермь, скв. 24/366	971,9	766,0	8019,0	100,7	4682,9	12800,0	27340,0

р. Камы. Подземный химический сток зоны активного водообмена составляет $60 \cdot 10^3$ г/сек.

Разность между полным химическим стоком и химическим стоком зоны активного водообмена является подземным химическим стоком нижележащих гидродинамических зон. Последний образуют соли, поступающие в подземные воды в результате их взаимодействия с гипсоносными и галогенными породами.

Химический состав подземных вод, дренирующих галогенные формации, может быть проиллюстрирован на примере состава воды источника у д. Соляной Завод (табл. 65). Для вод, циркулирующих в толще гипсов, содержание Cl^- , как правило, невелико, поэтому можно принять, что весь Cl^- поступает в подземные воды в результате выщелачивания галогенных пород. Приняв среднее содержание Cl^- в подземных водах подобного типа равным ~ 12 г/л, что соответствует содержанию Cl^- в воде упомянутого выше источника и подземных водах, разгружающихся в долине Камы в районе г. Соликамска и г. Перми (см. табл. 65), получим, что объем разгружающихся подземных вод галогенной толщи составляет примерно 3 м³/сек. Тогда подземный сток с площади распространения сульфатных пород должен составить 27 м³/сек. Поскольку химический состав подземных вод, циркулирующих в толще гипсов и насыщенных сульфатом кальция, является большей частью величиной, близкой к постоянной (Зверев, 1967а), то, приняв за исходный состав воды источника ниже д. Кочebaхтино (бассейн Сылвы), можно приближенно определить вынос основных ионов из гипсоносных толщ в бассейне Чусовой.

Так как суммарный химический сток зоны замедленного водообмена был определен ранее, можно вычислить и примерный вынос солей, происходящий в результате выщелачивания соленосных формаций (см. табл. 63). Средний химический состав подземных вод, дренирующих эти породы, близок к фактическому составу аналогичных вод бассейна.

Необходимо иметь в виду, что при анализе разгрузки мы исходим из предпосылки, что средний химический состав хлоридных вод соответствует составу вод, дренирующихся непосредственно на поверхность. Состав этих вод формируется в результате конвективно-диффузионного поступления Cl^- и Na^+ с растворяющейся поверхности галогенных пород в контактирующей с ними водоносный горизонт. Если принять, что подобные воды образовались в результате смешения маломинерализованных вод с концентрированными насыщенными хлоридными натриевыми рассолами, то разгрузка этих рассолов будет крайне невелика и составит $\sim 0,22$ м³/сек, или $\sim 9 \cdot 10^6$ м³/год.

Для карстовых районов, где растворимые горные породы залегают выше местных базисов эрозии, отмечается значительное увеличение водного и соответственно химического подземных стоков во время снеготаяния и летних дождей, так как через трещины и карстовые поноры в массив карстующихся пород поступают значительные количества агрессивных вод, выносящих в местные дрены большие объемы растворенных солей. Определение этих объемов может быть выполнено следующим образом. Из количества сульфатов, полученного как разность между их полным ионным стоком с территории бассейна и атмосферной и межвенной составляющими, вычитается количество сульфатов, выносимых с собственно поверхностным стоком в районах, лишенных гипсов и ангидритов. Объем воды, необходимый для выноса растворимых солей в период паводка, по данным балансового расчета, должен составить ~ 40 м³/сек. Средний химический состав подземных вод, циркулирующих в толще гипсоносных пород, как и раньше, принят аналогичным составу подземных вод, разгружающихся в долине Сылвы. Подземный водный и химический сток, формирующиеся в гипсах, находящихся выше местных базисов эрозии, отнесен к стоку зоны активного водообмена (см. табл. 63).

Определение составляющих подземного химического стока показывает, что подземные воды зоны активного водообмена являются основным механизмом выноса ионов HCO_3^- . Подавляющая масса Ca^{2+} и SO_4^{2-} выносятся из загипсованных пород, причем из толщи, лежащей в пределах зоны активного водообмена, поступает несколько больше растворенного вещества, чем из зоны замедленного водообмена. Наибольшее количество Na^+ и Cl^- выносятся с подземными водами из зоны замедленного водообмена на участках выщелачивания галогенных пород. Mg^{2+} выносятся примерно в одинаковых количествах всеми составляющими подземного стока.

Полученные данные о приближенных величинах подземного химического стока позволили составить общий гидрогеохимический баланс бассейна Камы (выше г. Перми).

Средний химический состав атмосферных осадков взят по данным анализов, собранных Г. А. Максимовичем. Этот состав отнесен ко всей массе воды, участвующей в стоке (табл. 66). Величина собственно поверхностного

Т а б л и ц а 66

Гидрогеохимический баланс верхней части бассейна р. Камы (выше Перми)

Сток	Площадь, к.м ²	Водный сток, м ³ /сек	Ионный сток, г/сек							Суммарный сток, %	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ ион	вод- ный	хими- ческий
Атмосферного происхождения	168000	1670	3090	1170	3420	12850	9040	3760	33330	100	7,9
Подземный	168000	391	56750	4504	25584	63290	95200	38289	283617	23,4	66,9
Собственно по- верхностный	168000	1279	20760	8126	1896	64460	4260	7151	106653	76,6	25,2
В с е г о	168000	1670	80600	13800	30800	140600	108600	49200	423600	100	100

химического стока получена как разность между значениями полного стока вместе с атмосферной составляющей (7,9% от полного стока) и подземного (66,9% от полного стока).

С подземным химическим стоком в главную дрену бассейна поступает основная масса растворенных солей и в том числе Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- , т. е. ионов, связанных с выщелачиванием галогенно-гипсоносных формаций. С поверхностным стоком поступает большая часть HCO_3^- и Mg^{2+} .

Таким образом, широкое развитие галогенных формаций и гипсоносных пород в бассейне Камы накладывает существенный отпечаток на подземный химический сток, увеличивая его модуль до 1,68 г/сек·к.м², что примерно в три раза больше, чем средний модуль для Русской платформы (0,579 г/сек·к.м²).

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК В ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЯХ

Особенности подземного химического стока в горно-складчатых областях во многом связаны с их геолого-структурным и морфологическим строением. Значительная расчлененность территории, густая речная сеть, большие уклоны земной поверхности и уровня подземных вод, большое количество атмосферных осадков и ряд иных факторов увеличивают подземный сток в пределах горных сооружений. Как отмечают Б. И. Куделин и О. В. Попов (Подземный сток..., 1966), в пределах многих горных сооружений происходит увеличение модуля подземного стока по мере повышения местности.

Своеобразен и химизм подземных вод горно-складчатых сооружений. Как правило, в высокогорных районах подземные воды имеют невысокую минерализацию, что объясняется в основном значительными скоростями фильтрации и промытостью водовмещающих горных пород. В то же время в пределах горно-складчатых сооружений, особенно альпийской складчатости (Кавказ) или омоложенных в кайнозой (Тянь-Шань), отмечается разгрузка различных типов минеральных и термальных вод, обуславливающая своеобразие подземного химического стока.

Ниже будут рассмотрены части речных бассейнов, входящих в горные системы Малого Кавказа и Талыша в пределах Азербайджанской ССР, где в 1968—1969 гг. ГИНОм АН СССР и Институтом геологии АН АзССР были совместно выполнены работы по количественной оценке разгружающихся углекислых минеральных и термальных вод.

Подземный химический сток в районах разгрузки минеральных вод (на примере бассейна р. Тутхун, Малый Кавказ)

Бассейн р. Тутхун — левого притока р. Тертер — расположен на северо-восточном склоне Малого Кавказа, на абсолютных высотах 800—2500 м. Площадь рассматриваемой части бассейна, составляющая 350 км², входит в состав сложного в основном мезозойскими и палеозойскими отложениями Севано-аркеванского синклинория Малого Кавказа.

Среди подземных вод бассейна р. Тутхун в первую очередь следует выделить воды зоны активного водообмена, к которым относится вся масса маломинерализованных трещинных вод, циркулирующих выше местных базисов эрозии и дренируемых р. Тутхун и ее притоками. Горная часть Малого Кавказа характеризуется высокой расчлененностью рельефа и мощной зоной выветривания и трещиноватости, а также развитием вдоль склонов элювиально-делювиальных шлейфов мощностью от 1—2 до 15—20 м. Подземные воды, связанные с зоной выветривания, находятся на глубинах до 80—100 м и не имеют строгой приуроченности к определенным стратиграфическим горизонтам. Они образуют практически единый комплекс, водообильность которого зависит от литологического состава и степени выветрелости водовмещающих пород. Дренажное подземных вод, связанных с элювиально-делювиальными, аллювиальными отложениями и зоной выветривания, осуществляется в понижениях рельефа, где наблюдаются многочисленные родники с дебитом 0,1—1,0 и до 2—5 л/сек. Воды обычно гидрокарбонатного кальциевого состава с минерализацией 0,3—0,6 г/л.

В долине р. Тутхун и ее притоков — рек Карасу и Мозчай имеются многочисленные выходы углекислых минеральных вод, среди которых необходимо отметить Готурлинскую, Карасуинскую, Мозчайскую и другие группы. Кроме сосредоточенных, встречается целый ряд отдельных мелких выходов минеральных вод. Наиболее водообильны обломочные и туфогенно-обломочные породы сеномана, представленные конгломератами, туфопесчаниками и туфогравелитами. Хорошая вертикальная трещиноватость мергелистых и нуммулитовых известняков, а также перекрывающих их андезитов способствует довольно интенсивной фильтрации подземных вод и обеспечивает их водоносность.

Впервые детально описали эти источники М. А. Кашкай, В. И. Алиев и А. И. Мамедов (1962), которые подробно рассмотрели геологическое строение районов выхода, условия разгрузки, химический состав и другие особенности шести основных групп источников. Воды этих источников характеризуются гидрокарбонатным кальциево-натриевым составом, имеют минерализацию более 2,5 г/л и температуру 15—24° С.

В последние годы в долине р. Тутхун начато разведочное бурение с целью определения ресурсов минеральных вод. Скважинами на Карасуин-

ском и Мозчайском участках выведены минерализованные (до 6 г/л) воды с температурой до 33° С.

В результате деятельности углекислых источников при нарушении карбонатного равновесия происходит выпадение углекислого кальция и образование травертинов. Выше было подсчитано, что при разгрузке Больших Готурлинских источников из одного литра выпадает примерно 350 мг/л CaCO_3 . Общая площадь травертинов в бассейне р. Тутхун составляет $\sim 10^6 \text{ м}^2$. Мощность травертинов в различных группах источников изменчива, но в среднем составляет около 20 м. Общий объем травертинов $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, вес (при объемном весе 1,5 г/см³) — $3 \cdot 10^6 \text{ т}$. Естественная разгрузка минеральных углекислых вод составляет 9,5 л/сек, а прирост массы вновь образуемых источниками травертинов — 3,4 г/сек, или $10,7 \cdot 10^7 \text{ г/год}$.

На основании этих данных можно приблизительно подсчитать время образования травертинов, составляющее около 25 тыс. лет, при условии, что процессы осадконакопления, зависящие от объема разгружающихся вод, выдержаны во времени.

По данным Б. И. Куделина и других авторов (Подземный сток..., 1966), подземный сток Малого Кавказа имеет резко выраженную высотную зональность, и его модуль изменяется от 1—2 л/сек·км² на абсолютных отметках до 1000 м до 7 л/сек·км² и более на абсолютных отметках > 2000 м. В среднем для рассматриваемого района он составляет 5,6 л/сек·км². Таким образом, общий подземный сток с изученной части бассейна р. Тутхун составляет 1945 л/сек.

Для определения среднего состава подземных вод зоны активного водообмена, а также объема и состава разгружающихся минеральных вод были проведены специальные исследования.

В устойчивую межень 1969 г. авторами настоящего раздела были выполнены определения водного и солевого расходов рек Тутхун, Мозчай и Карасу в районах выхода минеральных вод. Гидрометрические работы заключались в замерах живого сечения и скорости (при помощи вертушки ГР-55) течения реки на выбранных створах. Одновременно на этих же створах были отобраны пробы воды для химического анализа. Место для измерительных гидрологических створов (по два на каждой реке) выбиралось с учетом геолого-структурных особенностей районов так, чтобы в пределах изучаемой территории оказались все возможные очаги скрытой разгрузки минеральных и глубоких подземных вод зоны замедленного водообмена.

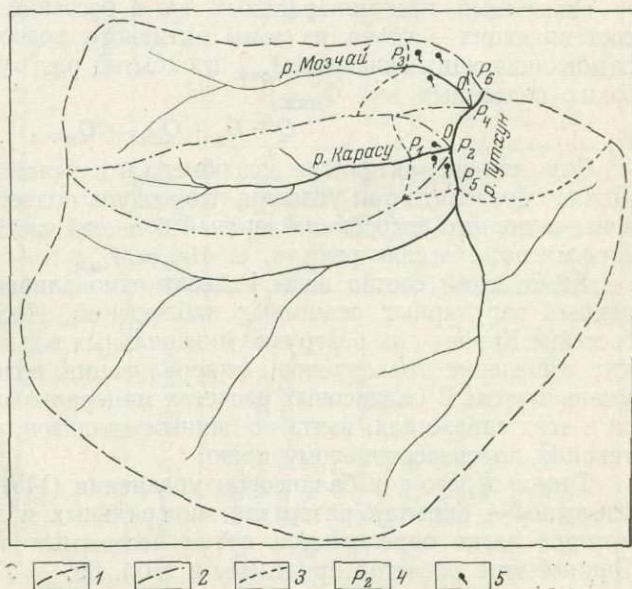


Рис. 36. Схема бассейна р. Тутхун (в границах изученной его части)

1 — граница изученной области бассейна р. Тутхун; 2 — граница бассейнов притоков р. Тутхун; 3 — граница участков, на которых происходит разгрузка минеральных вод; 4 — точки замеров расхода меженного стока рек; 5 — минеральные источники

На реках Карасу и Мозчай гидрологические измерения и отбор проб были выполнены 14 августа 1969 г.; интервал между замерами 1,5 часа. На р. Тутхун замеры проводились 15 августа с тем же интервалом. На р. Тутхун нижний створ расположен несколько выше по течению группы скважин, вскрывших минеральные воды. Это связано с тем, что во время работ здесь бурилась самоизливающая скважина, дебит которой нельзя было измерить.

Расположение измерительных створов на водосборной площади бассейнов рек Тутхун, Карасу и Мозчай показано на рис. 36; результаты определения расходов рек и химические анализы воды приведены в таблицах 67 и 68. Эти данные послужили основой для водного и солевого балансов бассейнов названных выше рек на время замеров расходов и отбора проб; принцип и особенности составления этих балансов объяснены на примере бассейна р. Карасу.

Створ 1 ограничивает верхнюю часть бассейна, водосборная площадь которого определена прямым планиметрированием. Эта территория дренирует в основном воды зоны активного водообмена, что дает возможность определить модуль ее подземного стока. Он вычисляется по следующей формуле:

$$M_B = \frac{Q_B}{F}, \quad (146)$$

где Q_B — расход воды в верхнем створе, л/сек; F — водосборная площадь, км²; M_B — модуль подземного стока зоны активного водообмена, л/сек·км².

Как уже не раз говорилось, меженный расход реки отражает состав и объем подземного стока. Поэтому по результатам гидрометрических замеров можно определить и подземный химический сток $Q_{п.х}$

$$Q_{п.х} = [C] \cdot Q_B, \quad (147)$$

где $[C]$ — минерализация речных вод, г/л.

Фиксируемые в нижнем створе водный и химический стоки определяются суммарным подземным стоком, причем доли его ($Q_{B(н)}$ и $Q_{п.х(н)}$), относящиеся непосредственно к изучаемой части бассейна, равны разности между замерами в нижнем и верхнем створах:

$$\begin{aligned} Q_B &= Q_{B(н)} - Q_{B(в)}, \\ Q_{п.х} &= Q_{п.х(н)} - Q_{п.х(в)} = [C]_{н} \cdot Q_{B(н)} - [C]_{в} \cdot Q_{B(в)}. \end{aligned} \quad (148)$$

Подземный сток минеральных вод в бассейне Карасу складывается из составляющих — стока из зоны активного водообмена Q_a , разгрузки из самоизливающих скважин $Q_{скв.}$ и скрытой разгрузки минеральных и глубоких подземных вод $Q_{мин.}$:

$$Q = Q_a + Q_{скв.} + Q_{мин.} \quad (149)$$

Сток из зоны активного водообмена в изучаемой части бассейна Карасу можно определить при условии, что модуль подземного стока и состав воды зоны активного водообмена верхней большей части бассейна распространяется на весь бассейн реки, т. е. $M_{(в)} = M_{(н)}$.

Химический состав воды и дебит самоизливающих скважин взяты по данным регулярных режимных наблюдений. Необходимо отметить, что в бассейне Карасу при разгрузке минеральных вод из скважин 4 и 6 происходит выпадение травертинов, минерализация воды при этом значительно уменьшается. В балансовых расчетах минерализация воды, разгружающейся в этих скважинах, взята по данным анализов, отобранных после ее протекания по травертиновому полю.

Таким образом, в балансовом уравнении (149) имеется только одно неизвестное — скрытая разгрузка минеральных и глубоких подземных вод, которое легко определяется путем несложных арифметических расчетов. Данные этих расчетов приведены в табл. 69.

Результаты гидрометрических замеров в бассейне р. Тутхун (август 1969 г.)

Место отбора	Время замеров, часы	Площадь бассейна, км ²	Скорость течения, м/сек		Расход воды, л/сек	Место отбора	Время замеров, часы	Площадь бассейна, км ²	Скорость течения, м/сек		Расход воды, л/сек	Место отбора	Время замеров, часы	Площадь бассейна, км ²	Скорость течения, м/сек		Расход воды, л/сек
			min	max					min	max					min	max	
р. Карасу верхний створ нижний створ	10,00	39,20	0,11	0,22	74,1	р. Мозчай верхний створ нижний створ	14,00	55,6	0,16	0,58	188,1	р. Тутхун верхний створ нижний створ	9,00	218,0	0,53	1,12	1729,0
	12,00	40,14	0,097	0,256	90,7		16,00	64,1	0,21	0,43	223,5		11,30	345,64	0,09	1,50	2116,2

Химический состав природных вод бассейна р. Тутхун, г/л

Место отбора пробы	Дата опробования	pH	Eh	Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Общая минерализация
р. Карасу верхний створ нижний створ	14.VIII 1969	8,5	+435	0,0287	0,0600	0,0148	0,0106	0,0856	0,0360	0,1342	0,3699
	То же	8,4	+455	0,1288	0,0915	0,0236	0,0319	0,1547	0,0120	0,4630	0,9055
Скв. № 22	28.VII 1968	6,3	+315	0,2862	0,3130	0,0511	0,0840	0,2259	Не опр.	1,5372	2,46
р. Мозчай верхний створ нижний створ	14.VIII 1969	9,25	+385	0,0540	0,0086	0,0131	0,0071	0,0230	0,360	0,1220	0,2638
	То же	8,5	+425	0,0531	0,0400	0,0157	0,0106	0,0240	0,240	0,2440	0,4121
Скв. № 28	28.VII 1968	6,4	+305	0,5149	0,2573	0,1241	0,0910	0,2308	Не опр.	2,3180	3,7707
р. Тутхун, верхний створ нижний створ	15.VIII 1969	8,55	+385	0,0157	0,0572	0,0096	0,0071	0,0362	0,0180	0,1708	0,3146
	То же	8,8	+445	0,0267	0,0600	0,0087	0,0106	0,0280	0,0240	0,1952	0,3532
Скв. № 8	27.VII 1968	9,1	+170	1,0191	0,5660	0,0026	2,5340	0,0041	0,0240	0,244	4,394
Большой Готурлинский источник	27.VII 1968	6,4	+345	0,2531	0,3538	0,0461	0,0700	0,3386	Не опр.	1,4274	2,5872

Водный и химический баланс подземных вод верхней части бассейна р. Тутхун на 14—15 августа 1969 г.

Река	Составляющие баланса	Площадь бассейна, км ²	Расход воды, л/сек	Модуль подземного стока, л/сек·км ²	Минерализация, г/л	Расход солей, г/л	Модуль химического стока, г/сек·км ²	Содержание Cl ⁻ , г/л	Расход Cl ⁻ , г/сек
Карасу	Сток зоны активного водообмена в верхней части бассейна	39,20	74,1	1,89	0,37	27,4	0,7	0,011	0,82
	Сток зоны активного водообмена в нижней части бассейна	0,94	1,77	1,89	0,37	0,7	0,7	0,011	0,02
	Искусственная разгрузка минеральных вод	—	10,2	—	2,46	25,1	—	0,084	0,86
	Скрытая разгрузка минеральных вод	—	4,63	—	6,21	28,8	30,6	0,260	1,20
	Всего	40,14	90,7	—	0,905	82,0	2,05	0,032	2,9
Мозчай	Сток зоны активного водообмена в верхней части бассейна	55,6	188,1	3,38	0,264	49,6	0,89	0,007	1,32
	Сток зоны активного водообмена в нижней части бассейна	8,5	28,6	3,38	0,264	7,4	0,89	0,007	0,20
	Искусственная разгрузка минеральных вод	—	3,3	—	3,77	12,4	—	0,091	0,630
	Скрытая разгрузка минеральных вод	—	3,5	—	6,4	22,6	2,66	0,143	0,50
	Всего	64,1	223,5	—	0,41	92,0	1,44	0,01	2,23
Тутхун (без Карасу и Мозчай)	Сток зоны активного водообмена в верхней части бассейна	218	1729	7,93	0,314	543	2,4	0,007	12,3
	Сток зоны активного водообмена в нижней части (без притоков)	23,4	70,5	3,04	0,315	22,2	0,95	0,009	0,6
	Искусственная разгрузка минеральных вод	—	0,1	—	4,28	0,4	—	2,5	0,2
	Скрытая разгрузка минеральных вод	—	2,4	—	3,08	7,4	0,32	1,22	2,93
	Всего	345,64	211,62	—	0,353	747	2,17	0,0106	21,16

Аналогичные балансовые расчеты выполнены также для бассейна р. Мозчай и для изучаемой части бассейна р. Тутхун. В последнем случае имелись некоторые отличия от описанной методики, заключающиеся в следующем. Расходы воды и солей в нижнем створе брались как разность между соотв етствующими величинами, замеренными в створе 6 и створах 2 и 4. Поскольку верховья р. Тутхун и многих его притоков имеют значительные абсолютные отметки и характеризуются высокой нормой стока, модуль подземного стока, определенный для выделенной территории, нельзя распространить на нижнюю часть бассейна. Для этой части модуль подземного стока и зоны активного водообмена принят равным среднему модулю стока бассейнов рек Карасу и Мозчай, находящихся примерно в тех же гидрогеологических условиях, что и изучаемая часть бассейна р. Тутхун. Для контроля солевого баланса составлен также баланс Cl^- , который мало вступает в природные химические реакции, что делает его наиболее объективным индикатором. Этот баланс также приведен в табл. 69.

Полевые работы, а также последующие балансовые расчеты позволили сделать следующие выводы. В бассейне р. Тутхун большая часть подземного стока во время проведения исследований формировалась в результате подземного стока зоны активного водообмена — 83% в бассейне р. Карасу и 99% в изученной части бассейна р. Тутхун (табл. 70).

Таблица 70

Соотношение между составляющими водного и солевого балансов подземных вод в бассейне р. Тутхун

Составляющие баланса	р. Карасу				р. Мозчай				р. Тутхун (верхняя часть бассейна)			
	водный баланс		солевой баланс		водный баланс		солевой баланс		водный баланс		солевой баланс	
	л/сек	%	л/сек	%	л/сек	%	л/сек	%	л/сек	%	л/сек	%
Сток из зоны активного водообмена	75,9	83,9	28,1	34,7	216,7	97,1	57,0	61,9	1799,5	99,86	565,2	98,63
Искусственная разгрузка минеральных вод	10,2	11,3	25,1	30,6	3,3	1,4	12,4	13,5	0,1	0,006	0,4	0,07
Разгрузка вод из глубоких горизонтов	4,6	4,8	28,8	35,1	3,5	1,5	22,6	24,6	2,4	0,134	7,4	1,3
Всего	90,7	100	82,0	100	223,5	100	92,0	100	1802,0	100	573,0	100

Общий дебит самоизливающихся скважин невелик. Его доля для всего бассейна составляет 0,65%, увеличиваясь до 11% в бассейне р. Карасу. Величина разгрузки глубоких подземных вод соизмерима с дебитом скважин, достигая нескольких литров в секунду. Следует отметить, что в глубинную разгрузку входит и дебит действующих источников. Можно отметить некоторое увеличение глубинной разгрузки с юга на север (бассейны рек Карасу и Мозчай).

В бассейне Карасу поступление солей с каждой из трех составляющих примерно одинаково (по 30—35%). Зная расход воды и солей, можно вычислить значение минерализации глубинных вод, которая по нашим расчетам достигает 6,2 г/л. Это вполне реальная величина, так как воды с подобной минерализацией уже вскрыты несколько ниже по течению р. Тутхун (скв. 34). В то же время баланс Cl^- дает несколько повышенное (0,260 г/л) по сравнению с отмечающимися в скв. 34 (0,160 г/л) содержание. По-видимому, это связано с дополнительной разгрузкой хлоридных

натриевых вод зоны замедленного водообмена, подобных подземным водам, вскрытым в скв. 8. Об этом также говорит и повышенное содержание в воде Карасу (нижний створ) Na^+ (см. табл. 67).

В бассейне р. Мозчай основным источником солей служит сток зоны активного водообмена, достигающий 60% от полного химического стока. На долю разгрузки подземных вод из глубоких горизонтов приходится примерно 25%. В соответствии с балансовыми расчетами средняя минерализация разгружающихся в долине р. Мозчай глубоких вод должна составлять 6,4 г/л, что близко к величине минерализации подземных вод из скв. 28.

В бассейне р. Тутхун подавляющая масса солей (98,5%) поступает из зоны активного водообмена. Разгрузка же глубоких вод и количество солей, поступающее с ними, незначительны — 1,8%; большая часть вод поступает из Большого Готурлинского источника. Расходы воды и солей этого источника составляют соответственно 1,6 л/сек и 4,2 г/сек. Остаточная часть — 0,8 л/сек воды (3,2 г/сек солей) приходится на долю собственно глубинного стока, минерализация глубоких вод порядка 4,6 г/л, а содержание Cl^- около 2,5 г/л. Эти цифры почти полностью соответствуют составу воды, поступающей из скв. 8, т. е. подтверждают, что сток в рассмотренной части бассейна р. Тутхун осуществляется за счет подземных вод зоны замедленного водообмена.

Изучение водного и солевого балансов бассейна р. Тутхун позволило установить ряд закономерностей разгрузки и распространения подземных вод глубоких горизонтов. Разгрузка этих вод на поверхность приурочена к системе разломов северо-западного простирания, осуществляясь как в виде отдельных, порой крупных источников, так и в скрытой рассредоточенной форме. Объем разгружающихся минеральных углекислых вод увеличивается от долины р. Тутхун в районе Больших Готурлинских источников на северо-запад к долине Карасу. В этом же направлении происходит и увеличение общего содержания солей в минеральных водах. В то же время увеличение разгрузки хлоридных натриевых вод зоны замедленного водообмена идет в обратном направлении. В долине р. Мозчай разгрузка не отмечается, в долине Карасу она незначительна, а далее к югу существенно возрастает.

Общая величина подземного стока зоны активного водообмена вычислена на основании модуля подземного стока, равного 5,6 л/сек·км². Средний химический состав подземных вод зоны активного водообмена определен как средневзвешенный по химическому составу воды рек Тутхун, Мозчай и Карасу (выше зоны разгрузки минеральных вод).

Расход минеральных вод и вод зоны замедленного водообмена принят стабильным в течение года и взят по приведенным выше балансовым расчетам, а состав этих вод принят эквивалентным средней минерализации. Расходы воды и солей, поступающих в р. Тутхун и ее притоки, определены на основании фактических данных. Количество карбоната кальция, выпадающего при разгрузке углекислых минеральных вод, рассматривается как отрицательная составляющая гидрохимического баланса. В окончательном виде гидрохимический баланс подземных вод бассейна р. Тутхун приведен в табл. 71.

Подавляющая масса подземного стока (99,5%) формируется в результате стока зоны активного водообмена; эта зона служит также и источником 91% выносимых подземными водами солей. Остальная часть подземного химического стока складывается из разгрузки углекислых минеральных вод, в результате чего выносятся соединения, вовлеченные в миграцию вследствие взаимодействия углекислоты с водовмещающими породами.

Разгрузка хлоридных натриевых подземных вод зоны замедленного водообмена в бассейне р. Тутхун незначительна, что связано с высоким гипсометрическим положением его поверхности. В результате разведочного бурения в бассейне р. Тутхун искусственно выведены на поверхность и вовле-

Гидрохимический баланс подземных вод бассейна р. Тутхун

Составляющие	Расход воды, л/сек	Вынос солей, г/сек (числитель). Средняя минерализация, мг/л (знаменатель)	Вынос ионов, г/сек (числитель), среднее содержание ионов, мг/л (знаменатель)						Соотношение между составляющими, % (числитель), водный химический (знаменатель)
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Сток зоны активного водообмена	1935	607,5	99	18,1	34,9	378	60,3	17,2	99,50
		313,35	51	9,35	18,0	195	31,1	8,9	91,2
Естественная разгрузка минеральных вод	9,5	57,86	3,65	2,37	8,78	40,20	1,41	1,45	0,49
		6,103	385	250	926	4240	149	153	8,67
Выпадение карбоната кальция при образовании травертинов	9,5	-3,38	-1,36	—	—	-2,02	—	—	0,53
		346	143	—	—	213	—	—	—
Разгрузка подземных вод зоны замедленного водообмена	1,0	4,397	0,57	0,003	1,02	0,27	0,004	2,53	10,01
		4394	566	2,6	1019	268	4,1	2534	0,66
Суммарная естественная разгрузка подземных вод	1945,5	666,38	101,86	20,47	44,7	416,45	61,71	21,18	100
		342,55	52,3	10,55	23,0	214	31,8	10,8	100
Искусственная разгрузка минеральных вод разведочных скважин	13,5	38,46	4,39	0,62	5,23	23,0	4,1	1,25	—
		2860	325	45,5	381	1710	304	93	—
Искусственная разгрузка подземных вод зоны замедленного водообмена (скв. № 8)	0,1	0,44	0,06	0,0003	0,1	0,03	0,0004	0,25	—
		4394	566	2,6	1019	268	4,1	2534	—

ченны в активный водообмен массы минеральных вод, соизмеримые с современной естественной их разгрузкой. По-видимому, до бурения естественная разгрузка углекислых минеральных вод в долине р. Тутхун несколько превышала современную, и при дальнейшем возрастании объема бурения она будет соответственно снижаться.

Оценка водного и химического подземного стоков позволила подойти к составлению общего гидрогеохимического баланса бассейна р. Тутхун. Общий водный и химический сток с рассматриваемой территории вычислен при допущении, что сток р. Тертер, для которого ведутся регулярные гидрометрические замеры, формируется более или менее равномерно по всей водосборной территории. Атмосферная составляющая химического стока определена для всей массы воды; химический состав атмосферных осадков взят по данным определений среднего его состава для горной части Большого и Малого Кавказа (Зверев, 1968).

Таким образом, определен ориентировочный гидрогеохимический баланс бассейна (табл. 72), который показывает, что основная масса водного и химического стоков в высокогорных районах формируется в результате

Гидрогеохимический баланс бассейна р. Тутхун

Сток	Водный сток, 10^9 л/год	Химический сток, 10^3 т/год	Ионный сток, 10^3 т/год						Модуль химического стока, г/сек·км ²	Соотношение между составляющими стока, %	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		водный	химический
Атмосферного происхождения	97,5	1,62	0,14	0,06	0,17	0,66	0,42	0,17	—	100	5,7
Естественный подземный	61,7	21,03	3,27	0,64	1,41	1,31	1,94	0,66	1,93	63,4	73,8
Собственно поверхностный	35,8	5,88	0,15	0,64	0,57	4,46	-0,05(?)	0,11	—	36,6	20,5
Всего	97,5	28,53	3,56	1,35	2,14	18,22	2,31	0,95	—	100	100

подземного стока, составляющего здесь 63,4% водного и 73,8% химического стоков. На долю стока солей атмосферного происхождения приходится 5,7%, а на собственно поверхностный сток — 20,5%.

Подземный химический сток в районе разгрузки термоминеральных вод (на примере бассейна р. Велишчай, Азербайджанская ССР)

Река Велишчай берет начало в центральной части Талышских гор и впадает в Каспийское море на севере Ленкоранской низменности. Верхняя, большая часть бассейна относится к горам. Мы рассмотрим часть ее, ограниченную с северо-востока створом у с. Шихляр, где уже много лет ведутся регулярные гидрологические наблюдения.

Талышские горы сложены вулканогенными и осадочными породами палеогена и миоцена. Они образуют несколько продольных гряд, понижающихся с юго-запада на северо-восток. Поскольку направление гидрографической сети не совпадает с простираем хребтов, рельеф Талышских гор резко расчленен.

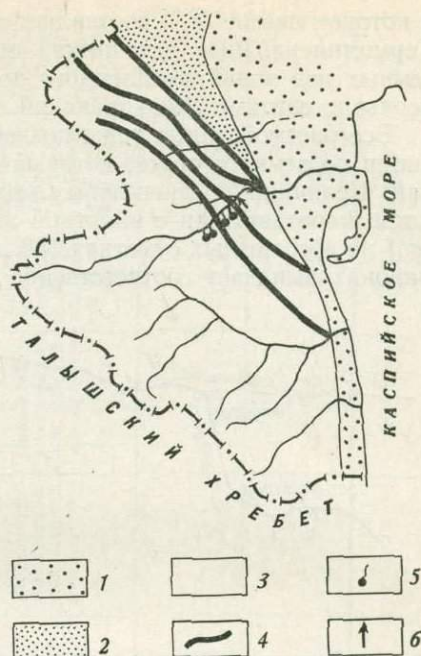
В геолого-структурном отношении Талышский массив представляет собой антиклинорий того же названия, сложенный вулканогенно-терригенной толщей палеогена. Его основные структуры имеют общекавказское простираем, круто погружаясь к востоку и полого к западу. Талышский антиклинорий состоит из нескольких структур второго порядка, среди которых следует отметить Ярдымлинский синклинорий, занимающий центральную часть Талышских гор и сложный мощный песчано-глинистыми толщами олигоцена и низов миоцена. С востока к горам примыкает Ленкоранская низменность, отделенная от него серией тектонических нарушений.

В горной части развиты трещинные и трещинно-жильные подземные воды, а в пределах низменности — пластово-поровые грунтовые и напорные воды. Аллювиальные и делювиальные отложения горной части Талышских гор маловодны, и основное подземное питание речной системы осуществляется в результате дренирования подземных вод коренных отложений.

В верховьях р. Велишчай дренируется водоносный комплекс олигоцена — низов среднего миоцена, заключенный в прослоях песчаников и туфопесчаников, залегающих в мощной толще глин. Он питает Ярдымлинскую группу источников, приуроченную к сети трещин северо-западного и поперечного к нему направлений. Это холодные малодобитные сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые воды.

Рис. 37. Схема геологического строения Талышских гор (Атлас Азербайджанской ССР, 1963)

1 — современные континентальные отложения новокаспийского яруса, Q; 2 — морские карбонатистерригенные, континентально-аллювиальные и вулканогенные формации, N; 3 — терригенные, карбонатные, вулканогенные и вулканогенно-осадочные формации, Pg; 4 — линии тектонических нарушений; 5 — Массалинские термоминеральные источники; 6 — участок балансовых гидрогеохимических наблюдений



К линии сопряжения предгорной части Талыша и Ленкоранской низменности, которая представляет собой сравнительно узкую зону тектонических нарушений северо-западного простирания, приурочена разгрузка термоминеральных вод (рис. 37). В местах пересечения этой зоны с глубокими эрозионными врезами и наблюдаются выходы гидротерм, которые повсеместно приурочены к туфогенно-осадочным породам эоцена. Большинство источников хорошо изучено и неоднократно описывалось в литературе (Кашкай, Кенгерлинская, Тагиев, 1969; и др.), однако их роль в подземном химическом стоке до сих пор не оценивалась.

Наиболее мощной системой термоминеральных вод Талышско-Ленкоранского района является Массалинская группа источников, расположенных в долинах р. Велишчай и ее притоков. Здесь отмечено три крупных (Аркеванский, Донгуз-Утен, Готурсу) и целый ряд мелких источников. Это мощные сосредоточенные выходы вод с температурой 50—64° С, хлоридного натриево-кальциевого состава; минерализация их достигает 17 г/л (табл. 73). Все источники характеризуются выделением спонтанного газа,

Таблица 73

Гидрогеохимическая характеристика термальных и минеральных источников долины р. Велишчай

Источник	T, °C	pH	Eh	Минерализация, г/л	Формула солевого состава
Аркеванский	49,4	8,0	+45	17,42	$\frac{Cl_{199}}{Na_{71} Ca_{28}}$
Донгуз-Утен	63,2	7,80	-25	17,23	$\frac{Cl_{199}}{Na_{68} Ca_{30}}$
Готурсу	63,7	7,85	-25	14,35	$\frac{Cl_{199}}{Na_{69} Ca_{29}}$
Мешарсу	43	7,22	+25	11,79	$\frac{Cl_{199}}{Na_{70} Ca_{29}}$
Вергядюзский	17	—	—	2,8	$\frac{SO_4 80 HCO_3 18}{Ca_{52} Na_{26} Mg_{21}}$
Оджакеранский	17	—	—	6,5	$\frac{SO_4 50 HCO_3 49}{Ca_{47} Na_{37} Mg_{16}}$

в котором свыше 80 % составляет метан, а остальное — азот и сероводород. Термоминеральные источники, по-видимому, связаны с разгрузкой подземных вод зоны замедленного водообмена, контактирующих с нефтегазонасыщенными свитами Ленкоранской низменности.

Все рассмотренные типы подземных вод принимают участие в формировании подземного стока, который в конечном итоге дренируется р. Велишчай. Величины среднегодовых модулей подземного стока Талыша изменяются в соответствии с высотной климатической зональностью и варьируют от 1 на абсолютных отметках 350 м до 3 л/сек·км² на отметках 800 м, в этих районах выпадает соответственно 600—800 и 1700 мм осадков в год. При

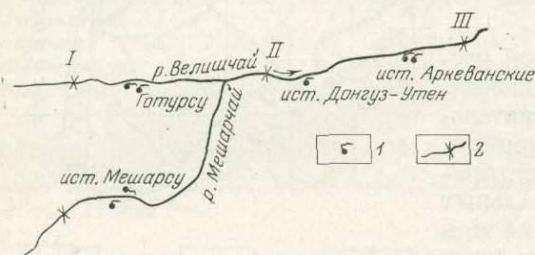


Рис. 38. Схема расположения термоминеральных источников бассейна р. Велишчай

1 — термоминеральные источники;
2 — гидрометрический створ и его номер

дальнейшем увеличении высоты местности (более 1000 м) на Талышском массиве, в отличие от других горных систем Кавказа, происходит постепенное убывание количества выпадающих атмосферных осадков до 300—400 мм в год. Это в значительной мере влияет и на подземный сток, который на высотах 1200—1400 м уменьшается до 0,7 л/сек·км². Средний модуль подземного стока в Талышском массиве составляет 1,2 л/сек·км².

С целью определения водного и химического подземного стока проведены специальные исследования. Для этого в бассейне р. Велишчай выполнены измерения расходов реки и ее притоков с одновременным отбором проб воды на химический анализ. Гидрометрические работы заключались в измерении живого сечения реки и скорости ее течения с помощью вертушки ГР-57. Они были выполнены в устойчивую летнюю межень (7—9 сентября 1968 г.) до начала осенних дождей.

Измерительные створы (рис. 38) расположены так, чтобы верхний и нижний створы (I и III) ограничили зону тектонических нарушений, с которой связана разгрузка гидротерм. В результате стало возможным установить количество подземных вод, разгружающихся в пределах выделенного участка долины. Для большей точности и детальности расчетов был организован также третий (промежуточный) створ (II), который позволил разделить зону разгрузки на два самостоятельных участка. В первый вошли источники Готурсу и Мешарсу, а во второй — Донгуз-Утен и Аркеванский (см. рис. 38). Результаты полевых определений динамических параметров р. Велишчай по всем трем створам приведены в табл. 74, из которой видно, что на участках разгрузки термоминеральных вод происходит значительное

Таблица 74

Результаты замеров динамических параметров р. Велишчай
(7—9 IX 1968 г.)

Створ	Площадь водосбора, км ²	Температура воды, °С	Расход воды, л/сек	Минерализация, мг/л	Расход солей, г/сек
I (верхний)	715	18	490	226,5	111,0
II (средний)	742	23	592	924,4	547,0
III (нижний)	748	25	650	1709,4	1110,0

увеличение минерализации речных вод и соответственно солевого расхода, возрастающего примерно в 10 раз; наблюдается и заметное увеличение температуры речных вод (с 18 до 25° С).

Створ I ограничивает верхнюю часть бассейна р. Велишчай, водосборная площадь которого, как и обоих балансовых участков, оконтурена на карте и определена прямым планиметрированием. Для определения модуля подземного стока зоны активного водообмена в пределах участка разгрузки гидротерм были проведены дополнительные гидрометрические измерения на р. Мешарчай — правом притоке р. Велишчай (створ IV). Модуль подземного стока верхней части бассейна р. Мешарчай (площадь 9 км²), равный 2,03 л/сек·км², принят нами как модуль стока зоны активного водообмена для балансовых участков долины р. Велишчай, ограниченных створами I и III.

На основании модулей подземного и химического стоков вычислены водный и химический подземные стоки верхней гидродинамической зоны активного водообмена для выделенных участков бассейна р. Велишчай. Таким образом, появилась возможность определить водный и химический подземный стоки термоминеральных вод. Результаты подсчета водносолевого баланса сведены в табл. 75, дающей представление о всех исходных и конечных параметрах.

Для части бассейна р. Велишчай, ограниченной створами I и II, подземный сток из нижней гидродинамической зоны составил 42,7 л/сек. С ним выносятся 431,8 г/сек растворенных солей. Для нижнего балансового участка бассейна р. Велишчай (между створами II — III) водный и

Таблица 75

Водный и химический подземные стоки бассейна р. Велишчай

Территория	Площадь, км ²	Подземный сток, л/сек	Модуль подземного стока верхней зоны, л/сек·км ²	Подземный сток верхней зоны, л/сек	Подземный сток нижней зоны, л/сек	Модуль подземного стока верхней зоны, г/сек·км ²	Подземный химический сток, г/сек	Подземный химический сток верхней зоны, г/сек	Подземный химический сток нижней зоны, г/сек	Средняя минерализация подземных вод нижней зоны, г/л	Действительная минерализация выходов подземных вод нижней зоны, г/л	Минимальные естественные ресурсы термоминеральных вод, л/сек
Часть бассейна, ограниченная створами I и II	27	98	2,03	55,3	42,7	0,155	436	4,2	431,8	10,1	14,3	30,2
Часть бассейна, ограниченная створами II и III	6	58	2,03	12,5	45,5	0,155	563	1,0	562,0	12,4	17,3	32,5
Всего	33	156	2,03	67,8	88,2	0,155	999	5,2	993,8	11,3	17,3	57,5

химический подземные стоки из нижней гидродинамической зоны составляют соответственно 45,5 л/сек и 562 г/сек.

В результате разгрузки глубоких термоминеральных вод в бассейне р. Велишчай в реки выносятся 993 г/сек растворенных химических соединений, что составляет 89% всего подземного химического стока. В то же время объем воды, поступающей в реку в результате разгрузки этих вод, равен 13,5% от полного подземного стока.

При составлении водного и гидрохимического балансов подземного стока бассейна было принято, что в межень водный и химический стоки осуществляются только за счет подземных вод. В связи с этим появилась возможность по разности между полным межненным стоком и разгрузкой термоминеральных вод Массалинской группы источников определить разгрузку вод и вынос солей подземными водами зоны активного водообмена (табл. 76).

Таблица 76

Гидрохимический баланс подземных вод бассейна р. Велишчай

Разгрузка вод	Расход воды, л/сек	Вынос солей, 10 ³ т/год	Вынос ионов, 10 ³ т/год						Модуль химического стока, г/сек·км ²	Соотношение между составляющими стока, %	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		водный	химический
Термоминеральных Подземных, иного типа	88	34,86	2,78	0,07	9,95	0,11	0,15	21,80	—	8,8	62,7
	940	20,67	3,86	0,28	2,87	4,95	6,70	2,01	—	91,2	37,3
Всего	1028	55,53	6664	0,35	12,82	5,06	6,85	23,81	0,87	100	100

На долю термоминеральных вод приходится 8,8% водного и 62,7% химического стока. Остальная часть воды и солей поступает за счет разгрузки и других типов подземных вод, к которым в первую очередь относятся воды, дренирующиеся из делювиально-аллювиальных отложений, и воды майкопской свиты, характеризующиеся сравнительно высокой минерализацией и содержанием сульфатов. Составленный по этим данным примерный гидрогеохимический баланс бассейна р. Велишчай включает атмосферную, подземную и собственно поверхностную составляющие (табл. 77).

Таблица 77

Гидрогеохимический баланс бассейна р. Велишчай

Сток	Водный сток, 10 ⁶ л/год	Химический сток, 10 ³ т/год	Ионный сток, 10 ³ т/год						Модуль химического стока, г/сек·км ²	Соотношение между составляющими стока, %	
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		водный	химический
Атмосферного происхождения	129	6,73	0,41	0,62	0,80	3,40	0,77	0,73	—	100	6,25
Подземный	34,2	55,53	6,64	0,35	12,82	5,06	6,85	23,81	2,34	25,5	51,5
Собственно поверхностный	94,8	45,19	9,97	0,84	1,57	14,89	13,09	4,83	—	74,5	51,5
Всего	129	107,45	17,02	1,81	15,19	23,35	20,71	29,37	4,55	100	100

Химический состав атмосферных осадков принят по результатам анализа проб, отобранных нами в пос. Гафтони в сентябре 1969 г.:

	мг/л		мг/л		мг/л
Ca ²⁺	3,2	HCO ₃ ⁻	18,6	Cl ⁻	5,7
Mg ²⁺	4,8			Минерализация	43,5
Na ⁺ + K ⁺	6,2	SO ₄ ²⁻	6,0		

На долю химического стока атмосферного происхождения приходится $6,73 \cdot 10^3$ т/год, что составляет 6,25 % от общего химического стока. Количество солей, выносимое с подземными водами, составляет больше половины (54,5 %) всего химического стока бассейна, хотя доля подземных вод в общем водном стоке сравнительно невелика — 25,5 %.

Подводя итог исследованию особенностей подземного химического стока в горно-складчатых областях, можно отметить его резкие изменения по площади, что связано с чрезвычайной сложностью геолого-структурного строения территории и резкой сменой развитых здесь литологических разностей, с одной стороны, и крайне быстрым изменением водного режима в зависимости от высоты местности и ориентации склонов — с другой.

Весьма своеобразные черты накладывает на химический сток разгрузка минеральных вод различных типов, хотя в большинстве случаев в общем водном и химическом балансе она существенной роли не играет, тем не менее может приводить к образованию специфических отложений, связанных обычно с выходами углекислых подземных вод.

ПОДЗЕМНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СТОК В СПЕЦИФИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

В бессточных аридных районах (на примере Центральной части пустыни Кызылкум) ¹

В Центральных Кызылкумах верхнемеловые межпластовые воды образуют несколько малых и средних артезианских бассейнов: Мынбулакский, Тубелекский, Бузаубайский, Угузакский. Эти бассейны выделены в основном по структурному признаку, на отдельных участках они разделены выходами кристаллических пород, слагающих низкогорные сооружения Букантау, Алтынтау, Кокпатас, Тамдытау и Аумизатау. На остальной территории воды названных бассейнов в той или иной мере гидравлически связаны. Рассматриваемые артезианские бассейны находятся в пределах Центрально-Кызылкумского поднятия, где вследствие приподнятого положения палеозойского фундамента нижнемеловые и другие более древние мезозойские породы обычно отсутствуют. Поэтому региональным распространением в пределах поднятия пользуется только сенон-верхнетуронский водоносный горизонт. Водовмещающими породами для него служат пески и слабые песчаники с прослоями и линзами глин и алевролитов. Мощность горизонта изменяется от 10—20 до 200 м, закономерно увеличиваясь во все стороны от района гор Кокпатас — Тамдытау. Кровлей горизонта является мощная, имеющая региональное распространение, толща глин палеогена, подошвой — обычно глины нижнего турона, в которых довольно часто вскрываются маломощные водоносные горизонты, приуроченные к линзам и прослоям песков и песчаников. Под глинами нижнего турона по периферии поднятия залегают сеноманский горизонт. В Тубелекском и Угузакском бассейнах мощность водоносных пород сеномана обычно не превышает 10 м, в Мынбулакском и Бузаубайском она несколько увеличивается, достигая в их западной части 40—60 м.

Трещинные воды палеозойского фундамента, выходящие на дневную поверхность в пределах низких гор, в центральных частях бассейнов погружены на глубины до 500—900 м. В кровле горизонта трещинных вод

¹ Раздел написан А. В. Ивановым.

залегают сеноманские отложения, а ближе к центру поднятия — нижнетуронские и даже сенонские водоносные породы. Перечисленные выше горизонты на большей части территории являются напорными, свободной поверхностью они обладают лишь в краевых частях бассейнов, где водоупорные породы выходят на дневную поверхность.

Отличительной особенностью данной группы артезианских бассейнов является то, что они структурно, морфологически и гидродинамически отделены от краевых областей питания и разгрузки артезианских вод пустыни Кызылкум в целом. Первые, по общепринятым представлениям (Ахмедсафин, Авров, 1965; Бедер, 1964; Бурак, 1968; Фомин, 1964), располагаются в отрогах Тянь-Шаня и Каратау, а также на отдельных участках в долине Сырдарьи, в ее среднем течении. Все эти области располагаются по южной и восточной окраинам пустыни Кызылкум. Региональной областью разгрузки для Кызылкумов является котловина Аральского моря.

Система артезианских бассейнов Центральных Кызылкумов с севера, востока и юго-востока ограничена упомянутыми выше низкогорными сооружениями, отделенными от краевых областей питания обширными равнинными пространствами. Западной границей рассматриваемой группы бассейнов служат Таскудукская брахиантиклиналь и ее южное продолжение, за которыми располагается приаральская группа артезианских бассейнов. Южные части Бузаубайского бассейна структурно и морфологически не отделены от соседнего Калаатинского бассейна. Угузкакский бассейн расположен в котловине между горами Кульджуктау и Аумизатау. Он открыт на запад в прилегающие части Тубелекского и Калаатинского бассейнов и на восток — в Каракатинский бассейн.

Таким образом, из всей группы артезианских бассейнов Центральных Кызылкумов Мынбулакский и Тубелекский наиболее обособлены от краевых областей питания, подземный сток в них имеет замкнутый характер. В то же время гидрогеологическая обстановка этих бассейнов изучена достаточно полно, поэтому, принимая условия формирования подземных вод здесь типичными для названного района, ограничимся рассмотрением только этих двух бассейнов.

О направлении движения артезианских вод в региональном плане можно судить по пьезометрической поверхности вод сенон-верхнетуронского водоносного горизонта, которая показывает, что воды рассматриваемых бассейнов, несмотря на их гидравлическую связь, образуют обособленные потоки в каждом из бассейнов. Пьезометрическая поверхность имеет наклон от окраин бассейнов (максимальные отметки до 250 м на востоке Тубелекского бассейна), где водоносные породы или выходят на поверхность, или сочленяются с палеозойскими, к глубоким бессточным котловинам. В Мынбулакском и Тубелекском бассейнах эти котловины разделяет лишь невысокий и узкий водораздел. Вблизи них пьезоизогипсы замыкаются, отметки уровней здесь порядка 80 м — минимальные для данного района. Обе котловины оконтурены изолинией 83 м.

В соответствии с формой и отметками пьезометрической поверхности вод сенона можно заключить, что они получают питание в краевых частях бассейнов и разгружаются в крупных, замкнутых, бессточных котловинах.

Гидрогеологические условия, характерные для зон питания равнинных областей, наблюдаются в Таскудукской брахиантиклинали (западная часть Мынбулакского бассейна) и на южном продолжении Алтынтаусской брахиантиклинали, разделяющей Мынбулакский и Тубелекский бассейны. Эти районы представляют собой невысокие возвышенности, где на дневную поверхность выходят водоносные верхнемеловые отложения. Глубина свободных уровней подземных вод колеблется от нескольких до 50—60 м. Палеозойские породы или не выходят на дневную поверхность или обнажаются на ограниченных площадях.

Гидрогеологические условия равнинных областей могут быть охарактеризованы на примере Таскудукской брахиантиклинали, которая изучена

наиболее детально (Зильберштейн, 1966). Здесь, в зоне выхода сенонских пород на дневную поверхность, наблюдается нормальное (Мятнев, 1947) для областей питания соотношение уровней вод водоносных горизонтов. Пьезометрическая поверхность имеет выпуклую, куполовидную форму. Напор вод уменьшается сверху вниз от верхних горизонтов к нижним и от кровли пласта к подошве, в том числе и для наиболее мощного сенон-верхнегуронского водоносного горизонта, т. е. для рассматриваемого района характерны нисходящие токи воды. Увеличение минерализации воды здесь наблюдается сверху вниз в вертикальном разрезе и вниз по потоку.

Детальная изученность Таскудукской брахиантиклинали, а также других участков, характеризующихся прямым атмосферным питанием подземных вод, позволила по расходу подземного потока определить величину атмосферного питания. Для трех обособленных наблюдательных участков были получены весьма близкие величины атмосферного питания — 5—7% от общего количества атмосферных осадков (100 мм), выпадающих в области питания, т. е. в среднем около 6 мм/год. Нужно отметить, что В. Н. Чубаров (1965), исследуя процессы влагопереноса в зоне аэрации в аналогичных условиях песчаной пустыни Каракум, оценил интенсивность современного пополнения запасов грунтовых вод в областях питания весьма близкой величиной — 6,8—6,9 мм/год.

В предгорьях гор Кокпатас, Тамдытау и Аумизатау, т. е. по всей восточной окраине Тубелекского артезианского бассейна, водовмещающие верхнемеловые породы несколько приподняты относительно остальной части района. Свободная поверхность подземных вод обычно залегает здесь на больших глубинах (до 150—200 м), поэтому при пологом залегании расстояние по горизонтали между границей обводненных пород и местом выхода на поверхность тех же сухих пород иногда достигает нескольких километров.

Гидрогеологические условия, характерные для этого района, детально изучены на одном из участков предгорной равнины к западу от гор Тамдытау, где палеозойский фундамент и песчаные породы верхнего мела погружаются под глины палеогена. Несмотря на то, что этот участок, судя по отметкам и форме пьезометрической поверхности, относится к области питания, характерной для него чертой являются восходящие токи воды. Об этом свидетельствует соотношение напоров вод развитых здесь водоносных горизонтов: наиболее высоко устанавливаются уровни вод палеозоя, несколько ниже — вод верхнего мела и еще ниже — вод среднего олигоцен (небольшой пластовый горизонт в толще глин палеогена). Восходящие потоки часто концентрируются по разломам, большинство из которых прослеживается по простиранию пород. В горизонтальной плоскости поток повсюду направлен от предгорий к центру бассейна. Со схемой движения подземных вод хорошо согласуется изменение их минерализации, в вертикальном разрезе минимальные ее величины характерны для вод палеозоя, максимальные — для вод палеогена.

Наблюдаемое в этом районе соотношение уровней вод пластовых горизонтов, а также практическая изоляция их от атмосферных вод в зоне выклинивания, где пьезометрические уровни имеют свободную поверхность, свидетельствует о том, что питание артезианских вод происходит за счет притока из пород палеозойского фундамента. Однако величина притока вполне сопоставима с возможным подземным стоком с местных водосборных площадей в прилегающих горах, сложенных трещиноватыми палеозойскими породами, и можно считать, что региональный сток краевых областей питания в нее не входит. Действительно, расход всех горизонтов (51,9 л/сек) на рассматриваемом участке, отнесенный к площади водосбора в прилегающих горах Тамдытау, дает величину подземного стока, равную 0,210 л/сек·км² или 6 мм/год·км². Величину подземного стока в 6% от атмосферных осадков следует признать вполне реальной.

Подземный сток с гор, сложенных трещиноватыми известняками, определен также в районе родника Ирлир (южная часть гор Букантау). Этот родник дренирует отдельно стоящий массив известняков, которые слагают небольшую возвышенность, окруженную со всех сторон практически непроницаемыми породами. В таких условиях коэффициент подземного стока равен 5,2% от суммы осадков, или 5,5 мм/год.

По своим гидрогеологическим условиям обширные районы предгорий Букантау и Алтынтау занимают промежуточное положение между двумя крайними типами окраинных зон артезианских бассейнов.

Эти условия можно детально охарактеризовать на примере Алтынтауской брахиантиклинали, изученной достаточно подробно. В схеме гидродинамическую обстановку здесь можно представить следующим образом: пьезометрическая поверхность всех горизонтов имеет наклон от гор к ближайшим бессточным котловинам. В вертикальном разрезе изменения напора от одного горизонта к другому также значительны, почти везде напор уменьшается снизу вверх, минимальные отметки уровней повсеместно наблюдаются для сенонского горизонта. Однако в самом сенонском горизонте, там, где он выходит на поверхность, и в прилегающей зоне уменьшение напора происходит сверху вниз. В соответствии с изменением уровней в плане и разрезе схема движения подземных вод здесь представляется в следующем виде. Вода движется от окраин бассейнов к бессточным котловинам, одновременно повсеместно имеется тенденция к перетоку вод из нижних горизонтов в верхний — сенон-верхнетуронский. Переток осуществляется по зонам разломов. На участке выхода сенонского горизонта на дневную поверхность отмечаются нисходящие токи воды. Судя по гидродинамическим условиям, можно считать, что питание подземных вод здесь комплексное — атмосферное и подземное. Последнее обеспечивается стоком с прилегающих гор, сложенных трещиноватыми палеозойскими породами. Поэтому к областям питания подземных вод следует отнести прилегающие участки гор Алтынтау и Букантау, а также наклоненные предгорные равнины, где водоносные породы выходят на дневную поверхность.

Любопытно, что с такой довольно сложной схемой движения подземных вод полностью согласуется распределение минерализации воды по вертикали. Полученные методом математической статистики средние величины минерализации вод растут в направлении движения воды снизу вверх от палеозойских толщ до кровли нижнего турона — подошвы верхнего турона, а далее вверх по разрезу вновь существенно уменьшаются к кровле сенонского горизонта.

Основными областями разгрузки рассматриваемых бассейнов, как свидетельствует карта пьезоизогипс (рис. 39), являются Мынбулакская и Тубелекская котловины, к которым направлен подземный поток, начиная от самых отдаленных окраин этих артезианских бассейнов. На этом фоне можно отметить несколько мелких местных зон разгрузки, их дренирующее влияние распространяется на небольшие расстояния, в пределах которых повсеместно отмечается восходящее движение подземных вод за счет увеличения напора от кровли сенонского горизонта к его подошве и далее к сеноману и палеозою. Так, в центральной части Тубелекской котловины абсолютные отметки уровней увеличиваются от 78 м в кровле сенонского горизонта до 98 м в палеозое. Разгрузка в котловинах обуславливается значительным превышением уровней подземных вод над поверхностью земли, оно местами достигает 90 м, на больших площадях составляет 60—30 м. Разгрузка подземных вод очевидно концентрируется по разломам, где наблюдаются восходящие источники, или интенсивные выцветы солей. Местами отмечается разгрузка за счет испарения со свободной поверхности межпластовых водоносных горизонтов в местах их выхода на дневную поверхность. Такие условия наблюдаются, в частности, на невысоком водоразделе, разделяющем Мынбулакскую и Тубелекскую котловины. Здесь глубина свободных уровней вод сенона небольшая, местами до 1 м. На

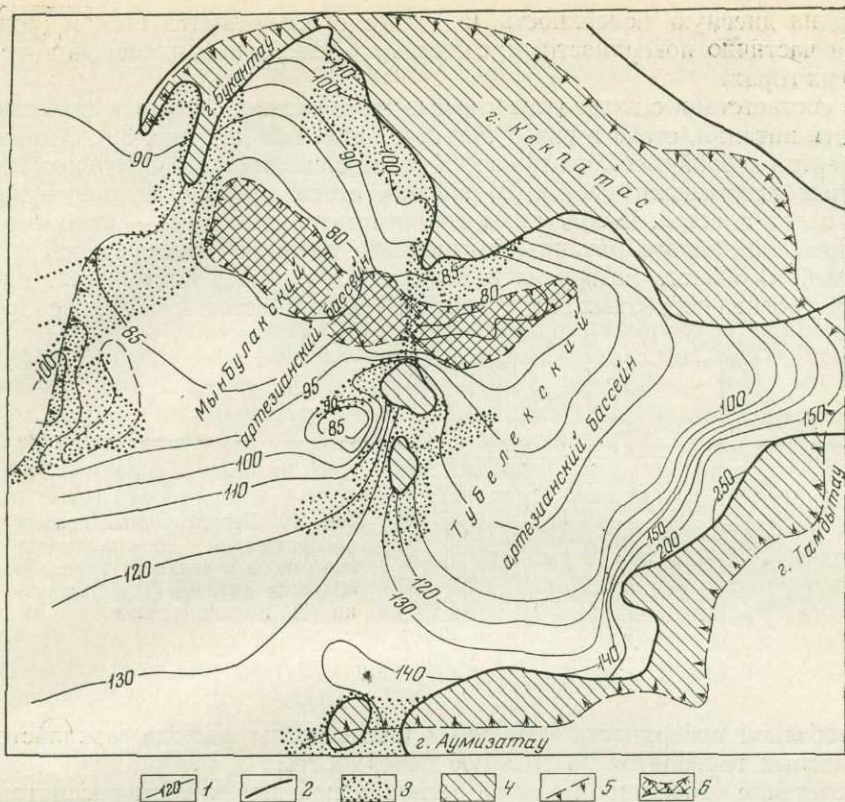


Рис. 39. Области питания и разгрузки Мынбулакского и Тубелекского артезианских бассейнов

1 — пьезоизогипсы сенон-верхнетуронского водоносного горизонта; 2 — граница выклинивания сенон-верхнетуронского водоносного горизонта; 3 — область выхода на поверхность и атмосферного питания сенон-верхнетуронского водоносного горизонта (безнапорная зона); 4 — выход на дневную поверхность нижнетуронских и палеозойских пород — площади водосбора подземного стока; 5 — линия водораздела стока подземных и поверхностных вод; 6 — основная зона разгрузки (Мынбулакская и Тубелекская котловины)

таких участках характерно резкое увеличение минерализации воды до 17 г/л по сравнению с 2—4 г/л на прилегающих площадях.

Значительная роль в питании артезианских вод, по современным представлениям (Бедер, 1964; Бурак, 1968; Плотников, 1955; Фомин, 1964), отводится региональному стоку по зонам разломов. В частности, именно этим иногда объясняют наличие пресных и слабоминерализованных вод в пластовых горизонтах.

По геологическим картам со стороны краевой области питания (Нура-тинские горы) можно проследить две ветви региональных разломов. Обе они кончаются в горных массивах, ограничивающих рассматриваемую территорию, и не прослеживаются непосредственно в описываемых бассейнах. Разница в высотах дневной поверхности по направлению, противоположному предполагаемому направлению движения воды на территории, прилегающей к Центрально-Кызылкумскому поднятию, составляет 100—200 м. Обратные уклоны наблюдаются также и для пьезометрической поверхности вод сенона — верхнего турона. В связи с этим региональный сток по зонам разломов, вероятно, не играет сколько-нибудь заметной роли в питании артезианских вод Центральных Кызылкумов. Это со всей очевидностью подтверждается и формой пьезометрической поверхности вод сенона, на которую в региональном плане зоны разломов не оказывают никакого влияния. Питание подземных вод происходит в зоне выхода водоносных

пород на дневную поверхность, а также обеспечивается стоком (подземным и частично поверхностным) с местных водосборных площадей в прилегающих горах.

В соответствии с изложенным выше, на изученной площади выделяются области питания, стока и разгрузки подземных вод (см. рис. 39). Характерной чертой первой и последней из них является наличие значительных вертикальных перемещений воды. В районах стока преобладает перемещение воды вдоль пластов. В областях питания выделяются зоны — атмосферного питания, подземного питания, смешанного питания (атмосферного и подземного). В области разгрузки выделяются зоны разгрузки за счет превышения уровней подземных вод над дневной поверхностью и за счет испарения

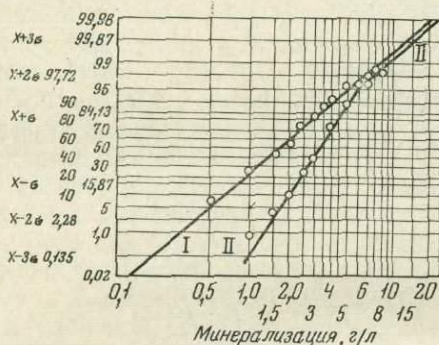


Рис. 40. Вероятностный график распределения минерализации вод сенона и верхнего турона в областях питания (I) и разгрузки (II) подземных вод

со свободной поверхности подземных вод в местах выхода межпластовых водоносных горизонтов на дневную поверхность.

Сочетание удовлетворительной региональной изученности рассматриваемого района с наличием ряда детально разведанных участков позволило провести балансовые расчеты для Мынбулакского и Тубелекского артезианских бассейнов. Как отмечалось ранее, величина атмосферного питания в указанных областях оказалась равной слою воды примерно в 6 мм в год, или 0,19—0,2 л/сек·км². Приблизительно такой же оказалась и величина стока с прилегающих гор. Площади областей прямого атмосферного питания и водосбора в прилегающих горах для Мынбулакского и Тубелекского бассейнов соответственно составляют 2000 и 5400 км² (рис. 40). Следовательно, приходная статья баланса артезианских вод этого района составляет 1380 л/сек, или 1,38 м³/сек, в том числе за счет атмосферного питания — 0,38 м³/сек, а 1,0 м³/сек в основном за счет подземного стока с прилегающих гор.

Величина разгрузки сенон-верхнетуронского водоносного горизонта была оценена по расходу потока к основной области разгрузки, т. е. к котловинам Мынбулак и Тубелек. Она оказалась равной 1,30 м³/сек. Приток вод других горизонтов к областям разгрузки, как было установлено на детально разведанных участках, вблизи Тубелекской котловины на полтора — два порядка, а вблизи Мынбулакской — как минимум — на порядок меньше расхода сенон-верхнетуронского горизонта. Поэтому полученную цифру 1,3 м³/сек следует увеличить примерно на одну десятую часть (0,13 м³/сек), и тогда она будет характеризовать расходную часть баланса артезианских вод рассматриваемых бассейнов — 1,3 + 0,13 = 1,43 м³/сек.

Определенные величины питания и разгрузки подземных вод практически совпадают. Это в какой-то степени подтверждает правильность проведенных балансовых расчетов и разработанной гидродинамической схемы рассмотренных артезианских бассейнов, одновременно это говорит и о предполагаемом незначительном подземном притоке в бассейны из краевых областей питания.

Воды Мынбулакского и Тубелекского артезианских бассейнов в основном слабосоленоватые; в соответствии с результатами статистической обработки

среднее значение минерализации вод сенона — верхнего турона составляет 3,4 г/л; 99,7% всех возможных значений минерализации попадают в интервал 0,5—23 г/л.

Химический состав вод типичен для аридных областей континентального соленакопления и выдерживается по площади; в основном это хлоридные или хлоридно-сульфатные воды, среди катионов всегда преобладает натрий.

Пресные пластовые воды вскрываются редко, по результатам статистической обработки вероятность их залегания в породах сенона — верхнего турона составляет 3%. Эти воды формируются, как правило, в областях питания, в тех случаях, когда зона аэрации сложена хорошо проницаемыми породами, а подземным водам обеспечен интенсивный сток, что обычно наблюдается при близком расположении зоны разгрузки.

Так как значительных изменений в химическом составе артезианских вод в плане не отмечено, рассмотрим, как изменяется величина минерализации вод при их фильтрации от области питания к области разгрузки. С этой целью было статистически обработано более 200 значений минерализации вод сенона — верхнего турона из указанных областей (см. рис. 40). Средняя величина минерализации составляет в областях питания 1,6, разгрузки 3,1 г/л. В соответствии с двумя видами разгрузки на вероятностном графике для данной области выделяются два прямолинейных участка; верхний, выделенный для больших (более 7 г/л) значений минерализации, характерен, очевидно, только для мест, где разгрузка происходит за счет испарения со свободной поверхности подземных вод.

Характерно, что почти для всего графика разница между величинами минерализации вод областей питания и разгрузки составляет 1—1,5 г/л. Отсюда можно сделать вывод, что большая часть солей попадает в воду уже в области питания и при дальнейшем движении вод по пластам их минерализация увеличивается незначительно и в общем на одну и ту же величину для разных по минерализации вод. Из этого можно заключить, что химический состав и минерализация артезианских вод в данном районе определяются в основном условиями их формирования в областях питания и в меньшей мере зависят от гидрогеологической и геохимической обстановки в центральных частях артезианских бассейнов. Небольшая разница между величинами минерализации вод областей питания и разгрузки лишней раз свидетельствует об интенсивности водообмена в рассматриваемых артезианских бассейнах.

Зная величину разгрузки и среднее значение минерализации вод в Мынбулакской и Тубелекской котловинах, можно оценить количество солей, выносимых подземными водами с рассматриваемой территории. При средней минерализации вод 3,1 г/л и расходе их 1,4 м³/сек за сутки в котловинах выносятся 370 т солей, а за год 135 000 т.

Таким образом, только за современную эпоху подземными водами через Мынбулакскую и Тубелекскую котловины было вынесено около 2·10⁹ т солей, объем которых составит около 1 км³. Все это количество солей, однако, не накапливается в котловинах, а по большей части развеивается ветром и поступает в атмосферу. Разгрузка подземных вод в названных котловинах происходит в основном рассредоточенно (дебит родников составляет малую долю от общего расхода разгрузки), поэтому разгружающиеся воды обычно испаряются из приповерхностного слоя, слагающего дно и борта котловин. Соли в этом слое содержатся обычно в виде многочисленных мелких кристаллов или аморфных вкраплений, которые разрыхляют вмещающую породу. Рыхлый же верхний слой легко развеивается ветром.

Следовательно, артезианские воды в Центральных Кызылкумах являются важным фактором выветривания. Они вымывают соли из пород на возвышенных частях территории (области питания), переносят их на значительные расстояния и откладывают в бессточных котловинах, засоляя их; оттуда соли развеиваются ветром, способствуя росту этих котловин.

Подземный химический сток в акватории морей и океанов

Проблема подземного стока в моря до настоящего времени является одной из малоизученных в гидрогеологии и гидрологии, хотя ее большое научное и практическое значение в последние годы становится все более очевидным (Куделин и др., 1971).

Сток в Балтийское море¹

Известно небольшое количество работ, в которых в той или иной степени рассматривались вопросы подземного стока в Балтийское море. М. А. Гатальский (1954) впервые обосновал положение о том, что в северо-западной части Русской платформы, несмотря на падение слоев к востоку и югу — к центру Среднерусской синеклизы, движение подземных вод происходит на запад и север, т. е. в сторону Балтийского моря. А. И. Силин-Бекчурин (1958), характеризуя гидродинамические и гидрохимические закономерности формирования подземных вод на территории Прибалтики, отмечает, что подземный сток гдовского водоносного горизонта происходит в Финский залив, вокруг которого можно очертить депрессионную воронку, открытую в сторону Балтийского моря, куда и происходит общий сток подземных вод кембрийских отложений. Глубокие подземные воды силура движутся в северной части Прибалтики в двух направлениях: на западе — к Рижскому заливу, на востоке — к Чудскому озеру, что подтверждается характером распределения пьезометрических уровней. В нижнем же водонасыщенном комплексе среднего девона движение подземных вод направлено с востока, юго-востока и юга в сторону Рижского залива. Однако А. И. Силин-Бекчурин отмечает, что несмотря на ясно выраженный подземный сток в нижней части разреза в сторону Балтийского моря, по берегам заливов выклинивание подземных вод в виде естественных родников отсутствует; следовательно, разгрузка подземных вод происходит вне береговой зоны заливов. Он высказывает предположение, что гряда приподнятых пород, протягивающаяся в северо-западном направлении через центральную глубоководную часть Рижского залива, представляет собой одну из возможных зон разгрузки подземных вод.

Количественная оценка подземного стока в Балтийское море впервые была выполнена И. С. Зекцером и Б. И. Куделиным (1965). Более подробные расчеты подземного стока в Рижский залив проводились И. Л. Дзилна и В. Я. Стапренсом (Дзилна и др., 1965; Дзилна, 1970).

Подземный сток в Балтийское море формируется из двух ярусов водоносных комплексов: верхнего, с преимущественно пресными водами зоны интенсивного водообмена, и нижнего, состоящего из отдельных глубоких водоносных горизонтов, содержащих в основном воды повышенной минерализации.

Подземный сток верхнего яруса водоносных комплексов может быть определен следующим образом. На основании анализа карт гидроизогипс и гидроизопьез основных водоносных горизонтов верхнего яруса определена общая площадь водосбора, подземный сток с которой направлен непосредственно в Балтийское море. Эта площадь состоит из отдельных участков, расположенных вдоль берега моря и характеризующихся различными гидрогеологическими условиями. Она включает северную часть Предглинтовой низменности, западную часть силурийско-ордовикского плато, северо-западную окраину Рижской приморской равнины, прибрежную территорию Курляндского полуострова и о-вов Сааремаа и Хийумаа, а также западные части бассейнов рек Борта, Миния, Неман и Преголя. Общая величина водосборной площади, сток с которой направлен непосредственно в Бал-

¹ Раздел написан И. С. Зекцером и И. Л. Дзилна.

тийское море (минуя реки), в пределах Советской Прибалтики составляет около 14 000 км². Для всех основных водоносных комплексов зоны интенсивного водообмена Прибалтики известны среднемноголетние значения модулей подземного стока, рассчитанные комплексным гидролого-гидрогеологическим методом расчленения гидрографа рек (Зекцер, 1968). Значения этих модулей могут быть распространены и на аналогичные по гидрогеологическим условиям водосборные площади, сток с которых направлен непосредственно в море. Умножая средние значения модуля подземного стока (за многолетний период) основных водоносных горизонтов на соответствующие площади прибрежной зоны Балтийского моря, можно определить величину подземного стока непосредственно в Балтийское море зоны интенсивного водообмена по отдельным географическим районам (табл. 78).

Расчеты показывают, что наибольший сток в море из верхних водоносных комплексов характерен для приморской зоны силурийско-ордовикского плато и территорий о-вов Хийумаа и Сааремаа, отличающихся значительной трещиноватостью и закарстованностью распространенных на их площади карбонатных пород и повышенными модулями подземного стока (средний модуль среднемноголетнего подземного стока составляет 3,2 л/сек·км²).

Из данных табл. 79 видно, что наибольшая величина подземного стока в море в зоне интенсивного водообмена характерна для четвертичного и ордовикского водоносных комплексов (11,5 и 8,4 м³/сек), наименьшая — для верхнепермского и кембро-ордовикского водоносных комплексов (соответственно 0,2 и 0,7 м³/сек).

Приведенные результаты расчетов (см. табл. 78) показывают, что подземный сток непосредственно в Балтийское море из зоны интенсивного водообмена с территории Прибалтики составляет примерно 35 м³/сек, или около 1,1 км³/год. Если учесть, что сток всех пресных вод зоны интенсивного водообмена для Прибалтийского артезианского бассейна характеризуется

Т а б л и ц а 78

Подземный сток в Балтийское море зоны интенсивного водообмена

Район	Водоносный комплекс	Площадь водосбора, км ²	Среднемноголетний модуль, л/сек·км ²	Подземный сток в море, м ³ /сек
Побережье между реками Нарва и Кейла	Четвертичный, Кембро-ордовикский	1400	1,6	2,2
Приморская часть силурийско-ордовикского плато (побережье между реками Кейла, Пярну, включая о-ва Сааремаа и Хийумаа)	Четвертичный, Силурийский, Ордовикский	4900	3,2	15,7
Побережье между реками Пярну и Зап. Двина	Четвертичный, Верхнедевонский, Среднедевонский	1200	2,6	3,3
Побережье между реками Зап. Двина и Вента	Четвертичный, Верхнедевонский, Среднедевонский	1700	2,4	4,0
Побережье между р. Вента и северной границей бассейна Немана	Четвертичный, Верхнепермский, Верхнедевонский	2100	2,3	4,3
Западная часть бассейна Немана	Четвертичный, Меловой,	2000	2,0	4,0
Побережье между южной границей бассейна Немана и государственной границей СССР	Четвертичный, Палеогеновый	700	1,6	1,1
Всего		14000		35,1

Подземный сток в Балтийское море из основных водоносных комплексов зоны интенсивного водообмена

Водоносный комплекс	Площадь водосбора, км ²	Средний районный модуль, л/сек·км ²	Подземный сток в море, м ³ /сек	Водоносный комплекс	Площадь водосбора, км ²	Средний районный модуль, л/сек·км ²	Подземный сток в море, м ³ /сек
Четвертичный	11 500	1,0	11,5	Среднедевонский	2800	1,2	3,4
Палеогеновый	700	0,5	0,4	Силурийский	3900	1,5	5,8
Меловой	2 000	1,2	2,4	Ордовикский	4900	1,7	8,4
Верхнепермский	250	0,8	0,2	Кембро-ордовикский	1400	0,5	0,7
Верхнедевонский	2 100	1,1	2,3				

величиной порядка 530 м³/сек (Зекер, 1968), то подземный сток в море из верхних водоносных комплексов составляет 6,5% от этой величины.

Рассмотрение общих геоструктурных и гидрогеологических условий Прибалтийского артезианского бассейна показывает, что глубокий подземный сток в Балтийское море формируется за счет вод гдовского водоносного горизонта, опресняющегося на территории Эстонии через так называемые гидрогеологические окна, а также за счет высоконапорных сильноминерализованных вод, приуроченных к палеозойским и мезозойским отложениям. Количественная оценка глубокого подземного стока в море может быть дана только после проведения специальных исследований.

Как указывалось выше, в последние годы были выполнены исследования по оценке подземного стока в Рижский залив и Балтийское море с территории Латвии (Дзилна, 1970). Расчет подземного стока проводился путем определения расхода потока гидродинамическим методом на основании данных о гидрогеологических параметрах основных водоносных горизонтов.

На побережье Рижского залива в зоне интенсивного водообмена выделяются два основных водоносных комплекса: четвертичный и швентойско-старооскольский (D₂ — D₃). На восточном побережье развит также пярнуский водоносный горизонт (D₂), а на южном — амальско-саргаевский (D₃). Швентойско-старооскольский водоносный комплекс, характеризующийся хорошей проницаемостью и значительной мощностью, имеет основное значение в формировании подземного стока в Рижский залив. Величина подземного стока из этого комплекса (около 250 тыс. м³/сутки) составляет более половины общего подземного стока пресных вод в Рижский залив. Суммарный подземный сток в Рижский залив из зоны интенсивного водообмена, рассчитанный по гидрогеологическим параметрам швентойско-старооскольского, амальско-саргаевского, пярнуского и четвертичного водоносных комплексов составляет около 300 тыс. м³/сутки. Однако в общем водном балансе Рижского залива подземный сток из зоны интенсивного водообмена играет крайне незначительную роль (менее 1% от стока поверхностных вод).

Разгрузка подземных вод непосредственно на дне акватории Рижского залива определяется главным образом геологическим строением и тектоническими условиями. На большей части акватории отложения девона, содержащие напорные воды, перекрыты мореной, мощностью 8—15 м, выше которой распространены глинисто-алевритовые осадки (Горшкова, 1963; Матисоне, 1968). На значительном протяжении побережья залива эти отложения прикрыты рыхлыми, преимущественно песчаными осадками

Участок	Подземный сток в море, тыс. м ³ /сутки	Содержание ионов в воде, мг/л						Общая минерализация воды, мг/л	Ионный сток, т/сутки						Ионный сток, т/год
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
Четвертичный водносный комплекс															
Восточное побережье р. Кабли — пос. Саулкрасти	3,4	8	50	17	202	21	17	315	0,03	0,16	0,06	0,67	0,07	0,06	400
Южное побережье пос. Саулкрасти — устье Даугавы	4,4	12	33	10	127	20	18	220	0,05	0,15	0,04	0,56	0,09	0,08	350
устье Даугавы — с. Каугури	4,0	38	103	29	365	73	55	663	0,15	0,41	0,17	1,44	0,28	0,22	970
с. Каугури — пос. Плиеньциемс	2,6	6	78	22	270	50	16	442	0,02	0,2	0,06	0,7	0,13	0,04	420
Юго-западное побережье пос. Плиеньциемс — пос. Колка	3,5	21	61	7	205	30	17	341	0,07	0,21	0,03	0,72	0,1	0,06	450
Всего									0,32	1,1	0,4	4,1	0,7	0,5	2 600
Швентойско-старооскольский и амулкий вгавесодоносные комплексы															
Восточное побережье пос. Кайбылы — пос. Саулкрасти	100,0	5	67	23	308	13	7	424	0,5	6,7	2,3	30,8	1,3	0,7	15 400
Южное побережье пос. Саулкрасти — устье Даугавы	27,0	12	53	24	247	30	16	382	0,32	1,43	0,65	6,67	0,81	0,43	3 800
устье Даугавы — с. Каугури	10,0	18	89	34	356	83	15	595	0,18	0,89	0,34	3,56	0,83	0,15	2 200
с. Каугури — пос. Плиеньциемс	49,0	6	182	33	369	270	12	872	0,29	8,91	1,62	18,08	13,23	0,58	15 600
Юго-Западное побережье пос. Плиеньциемс — пос. Колка	75,0	7	64	21	286	11	9	398	0,52	4,9	1,57	21,45	0,83	0,68	10 900
Всего									1,8	22,7	6,5	80,6	17,0	2,5	47 900
Пярнуский водоносный комплекс															
Восточное побережье р. Кабли — пос. Саулкрасти	33,6	8	61	31	260	1	1	462	0,3	2,0	1,0	12,2	0,03	0,03	5 700
														Общий химический сток	56 200

современного моря, мощностью от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров (в южной части залива). Вдоль восточного берега залива, в прибрежной части акватории, морена обнажается на дне. Можно предположить, что разгрузка вод швентойско-старооскольского водоносного комплекса имеет здесь площадной характер и происходит путем перетекания через морену. Местом разгрузки является побережье акватории шириной 3,5—5 км.

Выход на дне залива пресных вод пярнуского горизонта, прикрытого относительно водонепроницаемыми отложениями наровского горизонта, вероятно, приурочен к полосе крутого погружения девонских отложений на запад. По данным геофизических исследований, здесь простирается зона тектонических нарушений в фундаменте. Можно ожидать, что в отложениях девона, в том числе и наровского горизонта, ей будет соответствовать зона повышенной трещиноватости и дробления, расположенная от берега на расстоянии 12—15 км. В районе восточного побережья залива пярнуский горизонт перекрывается 100-метровой толщей наровских мергелей с прослоями глин, что затрудняет условия разгрузки вод этого горизонта на дне залива.

Вдоль юго-западного берега Рижского залива условия разгрузки пресных вод примерно такие же. Солончатые воды поднаровского водоносного комплекса разгружаются на значительном удалении от берега, наиболее вероятно в пределах неотектонически активной зоны, являющейся продолжением Калнциемской зоны разломов на суше (Ульст и др., 1963).

Имеющийся фактический материал позволяет ориентировочно оценить вынос солей подземными водами в Рижский залив. Химический состав подземных вод основных водоносных комплексов определялся на основании данных более двухсот анализов. Установлено, что содержание гидрокарбонатов в подземных водах водоносных комплексов во много раз превышает содержание других компонентов минерализации. Результаты расчетов показывают, что в Рижский залив выносятся с подземными водами следующее количество солей (*т/сутки*): из швентойско-старооскольского и амальско-саргаевского водоносных комплексов около 130, из пярнуского около 15 и из четвертичного водоносного комплекса около 7. Ежедневно в Рижский залив подземными водами зоны интенсивного водообмена выносятся: 96,9 *т* гидрокарбонатов, 25,7 *т* кальция, 17,7 *т* сульфатов, 7,9 *т* магния, 3 *т* хлора и 2,4 *т* натрия и калия. Общий химический сток в Рижский залив из зоны интенсивного водообмена составляет около 56 200 *т/год* (табл. 80). Это количество солей, безусловно, незначительно, чтобы оказать сколько-нибудь существенное влияние на химический состав морской воды и солевой баланс залива.

Следует отметить, что дальнейшие исследования подземного стока в Балтийское море должны проводиться по следующим направлениям: количественная оценка глубокого подземного стока; выявление очагов разгрузки подземных вод в акватории моря на основании изучения температурных и геохимических полей донных отложений; оценка выноса солей в море из нижних гидродинамических зон; изучение и количественная оценка выноса тепла с подземными водами; изучение гидродинамических и гидрохимических условий взаимодействия пресных подземных и соленых морских вод в прибрежных территориях.

Подземный химический сток в Черное море (на примере Адлерской низменности)¹

Адлерская низменность представляет собой аккумулятивную равнину, окаймленную с юго-востока, северо-востока и северо-запада холмистыми предгорьями, а с юго-запада омываемую морем. Она образована конусами

¹ Раздел написан А. Н. Павловым.

выноса горных рек, сочлененных с широкими морскими террасами, а также древними лагунами, отшнурованными от моря и выполненными песчано-глинистыми отложениями, илами и торфом.

Общая стратиграфо-литологическая и структурная ситуация территории, в пределах которой находится рассматриваемая низменность, может быть охарактеризована следующим образом. Тектоническая впадина средних размеров, ограниченная серией поднятий, выполнена терригенными отложениями палеогена и неогена. Депрессия несколько усложнена периклинальными окончаниями ограничивающих поднятий с образованием структур третьего порядка.

Переход от карбонатных толщ мела, слагающих дно впадины, к песчано-глинистым отложениям палеогена и неогена выражен мергелями палеоцена и эоцена. Низы олигоцена более песчаные, чем верхняя его часть, представленная почти полностью глинами. Со стороны моря толща палеоген-неогеновых пород охвачена шлейфом песчано-галечных и глинисто-иловатых морских, лагунных и аллювиальных отложений, которые и сформировали низменность. Почти вся площадь сверху прикрыта элювиально-делювиальным и делювиально-пролювиальным чехлом супесей, суглинков и глин.

В пределах низменности и обрамляющих ее территорий наиболее широкое развитие получили воды гидрокарбонатного кальциевого типа, в меньшей степени распространены воды сульфатные кальциевые и довольно редкими являются хлоридные натриевые воды. Существенно представлены воды переходных составов от гидрокарбонатных к сульфатным, часто с повышенным содержанием Cl^- . Наиболее минерализованными являются сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные воды; содержание солей в них в среднем составляет около 1,8, достигая на отдельных участках 3 г/л. Гидрокарбонатные кальциевые воды относятся к пресным со средним содержанием солей порядка 0,4—0,5 г/л, которое на отдельных участках изменяется от 0,1 до 0,8 г/л. В ряде случаев эти воды становятся натриевыми, и тогда их минерализация поднимается выше 1 г/л. Воды хлоридного состава содержат резко различные количества солей: или более 1 или менее 0,1 г/л. При этом первые встречены в прибрежной полосе, а вторые — на отметках 150—300 м.

Наиболее минерализованные воды связаны с породами верхнего олигоцена и отложениями высоких морских террас, а наименее минерализованные — с отложениями неогена и нижней толщей аллювиально-морских галечников и песков. Кроме того, низкой минерализацией отличаются воды нижнего олигоцена и аллювиальных отложений главных рек. Повышенная минерализация присуща водам среднего олигоцена и отложений, выполняющих прибрежные долины.

Относительные содержания хлора низки в пределах всей депрессии, но, как и минерализация, распределены неравномерно. При этом распределение хлора общей минерализацией не контролируется. Повышение относительных его количеств наблюдается в водах прибрежных долин, высоких морских террас и отложений неогена. Такое распределение хлора позволяет говорить о современном солевом влиянии моря на грунтовые воды береговой зоны и о заметном сохранении морского комплекса солей в образованиях высоких морских террас.

Долины рек представляют собою устойчивые гидрохимические зоны, в пределах которых в течение года минерализация грунтовых вод не претерпевает существенных изменений. Водораздельные площади и прибрежные участки низменности, а также приустьевые участки речных долин выделяются в подвижные гидрохимические зоны, где в течение года минерализация грунтовых вод испытывает существенные колебания. При этом на водораздельных площадях в течение лета минерализация увеличивается, а в зимний период вновь уменьшается. Такой характер изменения минерализации можно назвать годовым гидрохимическим циклом. Грунтовые воды

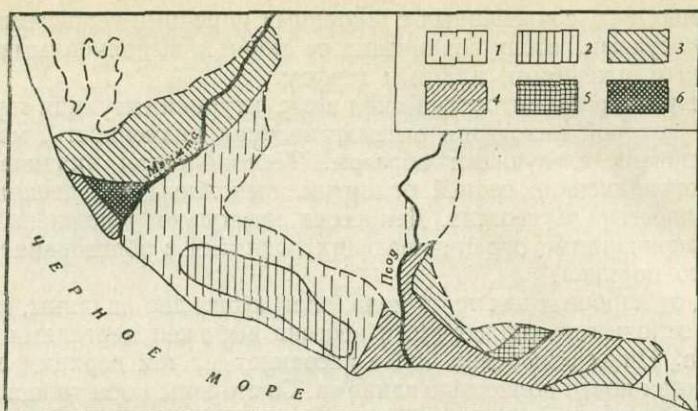


Рис. 41. Схема ионного стока грунтовых вод Адлерской низменности за период весна 1961 г. — весна 1962 г.

1 — бессточные области; 2—6 — величина ионного стока, $t/km^2 \cdot год$: 2—0—100; 3—100—250; 4—250—500; 5—500—600; 6 — > 600

прибрежных участков низменности претерпевают годовые изменения тоже в виде циклов, только противоположного направления. В течение лета минерализация грунтовых вод здесь уменьшается, а зимой увеличивается. Существование в пределах рассматриваемой территории двух противоположных циклов гидрохимического режима и одного цикла уровневого режима создает различные взаимоотношения между ними.

Рассмотрение характера химического режима подземных вод Адлерской низменности и прилегающих к ней территорий показало его прямую зависимость от условий водообмена и степени удаленности от моря. Достаточно интенсивный водообмен обеспечивает относительную стабильность химического состава вод, изменение интенсивности водообмена влечет за собой изменение химического состава вод. Кроме того, гидрохимический режим подтверждает существенную роль в формировании состава вод процессов концентрирования и разбавления, а в прибрежной полосе говорит о солевом влиянии моря.

Основное питание грунтовые воды Адлерской низменности получают за счет атмосферных осадков. Поэтому можно считать, что величина инфильтрационного питания достаточно полно характеризует подземный сток. Оценка этой величины была выполнена гидрохимическим методом (Павлов, 1967) на период весна 1961 г. — весна 1962 г. Используя данные режимного гидрохимического опробования за этот же период, были получены характеристики химического стока грунтовых вод (рис. 41).

Величина ионного стока $Q_{и}$ в пределах низменности варьирует от значений меньше нуля (отсутствие стока) до значений, превышающих $700 t/km^2 \cdot год$. Отрицательные значения величины $Q_{и}$ сосредоточены в центральной части Имеретинской долины и свидетельствуют не только об отсутствии ионного стока, но и об интенсивности процесса засоления, обусловленного ежегодным поступлением атмосферных ($60 t/km^2 \cdot год$) и промышленных (удобрения) солей в почву. На различных участках процесс засоления проявляется по-разному. В ряде случаев атмосферные и промышленные соли почти полностью попадают в грунтовые воды и резко увеличивают их минерализацию, что связано, по-видимому, с неглубоким залеганием последних. Иногда атмосферные и промышленные соли преимущественно остаются в почвах, уровня грунтовых вод достигает только небольшая их часть, в результате чего минерализация грунтовых вод изменяется очень мало. Второй случай может быть связан с более глубоким залеганием зеркала грунтовых вод.

Процесс засоления развивается не только на участках с отрицательным значением величины $Q_{и}$, но и там, где ионный сток меньше $60 \text{ т/км}^2 \cdot \text{год}$, т. е. меньше интенсивности поступления атмосферных солей.

Формирование ионного стока тесно связано с формированием химического состава и минерализацией грунтовых вод, а последние — с химическим составом и степенью засоления вмещающих горных пород и перекрывающих их почв, через которые происходит инфильтрация атмосферных осадков, питающих водоносный горизонт. Поэтому резонно полагать, что размещение зон ионного стока (см. рис. 41) обусловлено особенностями литолого-почвенного строения соответствующих участков низменности. Величина общего химического стока грунтовых вод Адлерской низменности в Черное море составляет около 5200 т/год (приблизительно 240 т/год на 1 км береговой линии).

Подземный химический сток в условиях аномального термического режима недр¹

Интенсивность подземного химического стока зависит от целого ряда факторов, среди которых определенное место занимает и геотермическая обстановка. Говоря о ней, следует иметь в виду два аспекта: геохимический (влияние температуры на растворение горных пород) и гидродинамический (влияние температурного режима на условия движения вод). Ниже мы кратко коснемся второго аспекта и проиллюстрируем его конкретным примером.

Известно, что движение подземных вод в водонапорных системах зависит от распределения пластовых давлений. Увеличение или уменьшение пластовых давлений происходит под влиянием изменения гипсометрического положения водонапорной системы, а также в результате изменения объема порового пространства и объема самих подземных вод. Объем породы и заключенных в ней флюидов может изменяться, в частности при вариациях температуры, благодаря температурному расширению или сжатию.

Если обозначить изменение объема изолированного блока породы ΔV , изменение объема его скелета $\Delta V_{с}$, объема пор $\Delta V_{п}$ и объема находящейся в порах воды $\Delta V_{в}$, то, очевидно, условие изменения давления воды в таком блоке можно записать:

$$\Delta V_{п} = \Delta V - \Delta V_{с} \neq \Delta V_{в}. \quad (150)$$

При изменении температуры это неравенство реализуется всегда, что обусловлено, с одной стороны, различием коэффициентов температурного расширения воды и породы, а с другой — ограниченными возможностями изменения объема единичного блока породы в массиве (имеется по существу только одна степень свободы — вверх по вертикали, в результате чего ΔV в массиве породы уменьшается против ΔV в свободном объеме втрое).

Разница между правой и левой частями неравенства (по абсолютной величине правая часть всегда будет больше) должна компенсироваться упругим расширением или сжатием и соответствующим изменением давления. Нагревание породы (при неизменности других условий) всегда будет приводить к увеличению давления, а охлаждение — к уменьшению.

Принимая во внимание изложенное, можно заключить, что территории, в недрах которых ныне происходит повышение температуры, при прочих равных условиях, должны отличаться и довольно большим выносом веществ подземными водами по сравнению с территориями, геотермически стабильными. Следует ожидать, очевидно, что такие различия будут наиболее ярко проявляться в выносе вещества из относительно глубоких горизонтов, так как неглубоко залегающие воды характеризуются обычно лучшей гидравлической связью с поверхностью, вследствие чего в формировании их напоров ведущая роль принадлежит гипсометрическому плану, а влияние температуры оказывается сравнительно незначительным и малозаметным.

¹ Раздел написан Г. Д. Гинсбургом и Г. А. Ивановой.

Пример такого рода дает изучение Приенисейского севера. В геологическом отношении эта территория включает части двух различных регионов: северо-западную окраину Сибирской платформы (правобережье Енисея) и северо-восточную часть Западно-Сибирской плиты (левобережье и бассейн Пясины). Выполненные в пределах этой территории геотермические исследования обнаружили существенные различия в геотермическом режиме северной и южной ее частей. Так, на левобережье Енисея, на Костровской (бассейн р. Турухан) и Ермаковской (вблизи с. Ермаково) площадях установлен безградиентный ход температурной кривой в мерзлой зоне, имеющей мощность 250—350 м и температуру, близкую к 0° С. Эти факты, безусловно, свидетельствуют о современной деградации мерзлоты. На севере, в Усть-Енисейском районе, и далее на северо-востоке, в бассейне Пясины, температура мерзлой зоны значительно более низкая (от —4 до —10° С). Различен характер мерзлой зоны и на правобережье, в пределах Сибирской платформы. В северной ее части, в Норильском районе, мерзлота имеет преимущественно сплошное распространение по площади, и мощность ее достигает 500 м (в горах), а на юге, в Туруханском районе (бассейны рек Сухой и Нижней Тунгусок), мерзлота встречается «островами» при мощности менее 10—12 м. По-видимому, в южной части района на правобережье Енисея, в отличие от левобережья, мерзлота уже успела деградировать. И действительно, плотные палеозойские породы, в мерзлом состоянии слабо льдонасыщенные, должны оттаивать в несколько раз быстрее, чем высокопористые (сильно льдонасыщенные) меловые песчаники. Деградация мерзлоты сопровождается повышением температуры пород — в настоящее время здесь идет «прогревание» геологического разреза сверху. Этот вывод получает косвенное подтверждение и в результатах геотермических измерений в зоне положительных температур: в разновозрастных и сходных по составу породах Туруханского района геотермические градиенты ниже, чем в породах Норильского (например, в верхнепалеозойских отложениях тунгусской серии — в среднем соответственно 1,3 и 2,8° С/100 м).

С характером геотермического режима вполне согласуются гидродинамические условия водоносных горизонтов. По данным опробования глубоких скважин, приведенные статические уровни глубокозалегающих подземных вод в северной части территории весьма низкие — до —333 м в бассейне Пясины и до —182 м в Норильском районе, тогда как на юге они составляют +15—+30 м на левобережье Енисея и до +800 м на правобережье (Гинсбург, 1969). По-иному складываются гидродинамические условия близповерхностных водоносных горизонтов — подмерзлотных вод и в зоне выветривания. Пьезометрическая поверхность их и в Норильском, и в Туруханском районах согласуется с рельефом и обуславливает самоизлив скважин, пробуренных в понижениях.

Учитывая, что и Норильский, и Туруханский районы характеризуются так называемой нормальной гидрогеохимической зональностью, т. е. сменой с глубиной гидрокарбонатных и сульфатных вод хлоридными (Гинсбург, 1969), логично предположить, что в стоке рек Туруханского района хлориды должны играть гораздо более значительную роль, чем в Норильском. Это предположение подтверждается фактическим материалом, приведенным в табл. 81 и на рис. 42.

Из данных табл. 81, в частности, видно, что при близости цифр, характеризующих общий химический сток, сток Cl^- на юге района в три—восемь раз больше, чем на севере. График рис. 42 свидетельствует о том, что сток хлора на юге является в значительной мере подземным, а на севере главным образом поверхностным: на юге содержания Cl^- в воде обнаруживают отчетливую обратную зависимость от расхода, причем при минимальных расходах (межень) они достигают 150—200 мг/л, тогда как на севере такая зависимость почти не улавливается, а максимальная концентрация Cl^- в воде не превышает 6 мг/л.

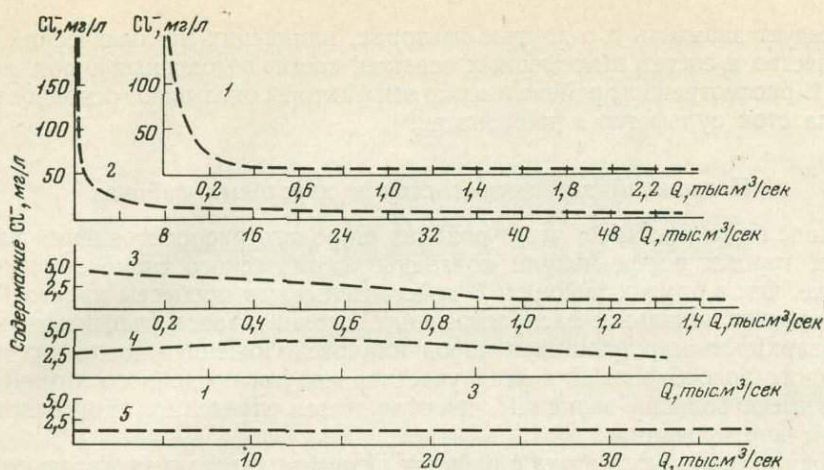


Рис. 42. Зависимость содержания Cl^- в воде рек от расхода

1 — р. Ерачимо; 2 — р. Нижняя Тунгуска; 3 — р. Норилка; 4 — р. Листвянка; 5 — р. Хараелах

В табл. 81 приведены также данные по бассейнам рек Хантайки и Гравийки, расположенным между бассейнами Нижней Тунгуски и Норилки. Как видно из этих данных, по объему стока Cl^- бассейны Хантайки и Гравийки близки к южному району, что может свидетельствовать об общности их геотермического режима. Таким образом, материалы по химическому стоку могут быть и должны использоваться при исследовании гидродинамической обстановки и их геотермического режима. Разумеется, при этом

Таблица 81

Модули химического стока с территории северо-западной окраины
Сибирской платформы*

Район	Бассейн реки и местоположение замыкающего створа	Площадь бассейна, км ²	Модуль химического стока, т/км ² ·год			
			общий ионный сток	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Норильский (северный)	Норилка, пос. Валек	19800	38,6	1,5	11,4	1,65
	Листвянка, 15 км от устья (правый приток Норилки)	53,8	67,8	1,9	18,8	30,3
	Хараелах, 13 км от устья (впадает в оз. Пясино)	255	50,0	1,9	5,0	30,3
Игарско-Хантайский	Хантайка, Большой Хантайский порог	29400	39,1	2,2	7,1	20,1
	Гравийка, г. Игарка	323	30,1	0,9	0,9	22,2
Туруханский (южный)	Нижняя Тунгуска, фактория Большой Порог**	179000	33,0	7,3	1,7	12,6
	Крачимо, фактория Большой Порог (правый приток Нижней Тунгуски)	9100	56,7	15,4	1,4	18,7

* Для вычисления стока строились графики зависимости содержания ионов и суммы солей в воде от расхода рек; сток определялся как сумма произведений многолетних среднемесячных расходов на соответствующие им содержания, снятые с графиков. Исходные данные взяты из «Гидрологических ежегодников».

** Сток по Нижней Тунгуске подсчитывался как разница в стоке между створами «фактория Большой порог» и «с. Тура».

не следует забывать и о других факторах, влияющих на химический сток: количество и состав атмосферных осадков, состав водоносных пород, рельеф и др. В рассмотренном районе именно эти факторы оказывают основное влияние на сток сульфатов и карбонатов.

Подземный химический сток в карстовых районах¹

Выше было показано, что в районах широкого распространения растворимых горных пород модули подземного химического стока значительно больше, чем в других районах. В действительности процессы карстообразования имеют локальное распространение, ограничиваясь участками выхода на поверхность карстующихся пород или расположением последних в зоне активного водообмена. Для этих участков модули подземного химического стока имеют большие величины, чем это удается определить при мелкомасштабном картировании.

Модули подземного стока в районах развития карста в значительной степени зависят от состава карстующих пород и положения последних относительно базисов дренирования. Наибольшими значениями модулей подземного химического стока естественно обладают участки выщелачивания галогенных пород. Они обычно приурочены к местам значительного проявления соляной тектоники, где выжатые штоки каменной соли образуют соляные купола. Последние широко развиты в Прикаспии, Средней Азии и других районах. В отдельных случаях они могут образовывать что-то наподобие гор, как, например Ходжа-Мумын в Таджикистане.

По данным Г. В. Короткевича (1970) гора Ходжа-Мумын занимает площадь (в основании) около 48 км^2 , возвышаясь на западе до 800 и на востоке до 600 м над местным базисом дренирования, при абсолютной отметке вершины 1382 м. Исследования этого же автора показали, что выщелачиванию подвергается лишь верхняя часть соляного массива, мощностью до 100—150 м. Ниже залегает водоупорная монолитная каменная соль. Суммарный расход источников, дренирующих Ходжа-Мумын, составляет приблизительно 50 л/сек . При минерализации вод 317 г/л ими выносятся солей ежегодно $530 \cdot 10^3 \text{ т/год}$, т. е. модуль подземного химического стока в пределах горы Ходжа-Мумын достигает $350 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, что является максимальным для подземного химического стока на территории СССР.

Значительно меньшей интенсивностью отличается выщелачивание каменной соли, находящейся ниже местных базисов дренирования. Примером может служить Индерский купол, где растворяется поверхность соляного массива, выше которого находятся закарстованные глины и глинистые породы кепрока. Общая площадь выщелачивающегося соляного тела составляет около 250 км^2 . Индерский купол дренируется целым рядом источников, общий вынос которыми растворенного хлористого натрия и других солей составляет примерно $2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$ (Короткевич, 1970). Модуль подземного химического стока для Индерского купола составляет около $25 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Большой интерес представляет подземная химическая денудация в пределах соляных куполов, изменяющаяся от 0,3 до 5,1 мм/год. В тех случаях, когда интенсивность поднятия соляного тела превышает темп подземной химической денудации, происходит образование в рельефе характерных поднятий, существование которых не продолжительно. Рано или поздно наступает такой период, когда интенсивность поднятия приближается к темпу подземной химической денудации, т. е. происходит стабилизация. Затем скорость подземной химической денудации начинает превышать интенсивность поднятия и постепенно происходит нивелировка поверхности соляного тела до уровня местных базисов дренирования. Таким образом, интенсивность и темп подземного химического стока являются механизмом, определяющим существование соляных куполов. Как отмечает Г. В. Ко-

¹ Раздел написан В. П. Зверевым и В. А. Зверевой.

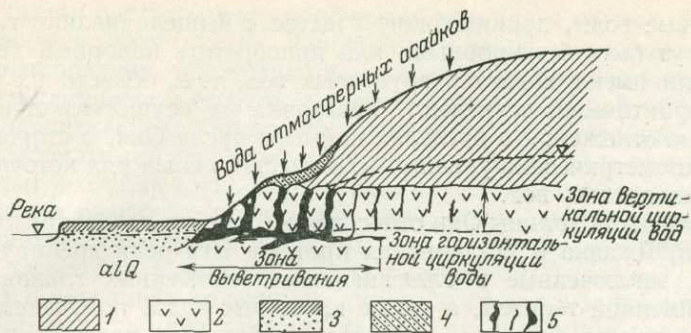


Рис. 43. Закарстованный участок склона долины р. Уфы (по Г. Г. Скворцову, 1955)

1 — породы красноцветной толщи: мергели, песчаники и мергелеподобные глины; 2 — гипсы; 3 — аллювиальные отложения; 4 — делювий; 5 — трещины и пустоты в гипсах; стрелками обозначено преобладающее направление движения воды

роткевич, в данные повторных нивелировок соляных куполов обязательно следует вносить поправки на величину подземной химической денудации, которая имеет тот же порядок, что и интенсивность поднятия.

Сравнительно интенсивным подземным химическим стоком характеризуются участки выщелачивания гипсоносных горных пород. Характерным примером этого может служить участок долины р. Уфы в Башкирии, где происходит выщелачивание гипсов кунгурского яруса пермских отложений (Скворцов, 1955). Гипсами здесь сложена нижняя часть склона долины, на высоту 30—40 м над уровнем поверхности пойменной террасы. Средняя и верхняя части склона образованы некарстующимися породами красноцветной континентальной толщи уфимского яруса, состоящей из переслаивающихся мергелистых глин и песчаников (рис. 43). К этой толще приурочены грунтовые воды, которые, достигнув зоны выветривания, переходят в нижележащие трещиноватые гипсы, где и происходят процессы карстообразования. Воды уфимских отложений слабоминерализованные, имеют гидрокарбонатный кальциевый состав и весьма агрессивны по отношению к гипсам. Развитию карста здесь способствуют многочисленные карстовые воронки, которые перехватывают поверхностный сток. Г. Г. Скворцовым (1955) определена величина подземного стока с рассматриваемого участка долины площадью $\sim 4 \text{ км}^2$, составляющая $\sim 10^6 \cdot \text{м}^3/\text{год}$, т. е. модуль подземного стока равен $7,9 \text{ л/сек} \cdot \text{км}^2$. Этим же автором установлено, что минерализация подземных вод в результате подтока подземных вод, поступающих из кровли пород, увеличивается примерно на 1 г/л .

Подземный химический сток с рассматриваемого участка составляет 805 т/год , модуль подземного химического стока для всего района равняется $\sim 6,4 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$, а для участка непосредственного выщелачивания гипсов, имеющего площадь 1 км^2 (протяженность 4, ширина $0,25 \text{ км}$), — $25,6 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Значительно меньшие величины модуля подземного химического стока имеют районы развития карста, где сульфатные породы расположены ниже местных базисов дренирования, например район г. Дзержинска в долине Оки. Здесь гипсы и ангидриты кунгурского яруса залегают под мощной толщей водонасыщенных аллювиальных отложений. Выщелачивание гипсов осуществляется подземными водами, поступающими из аллювия. Движение подземных вод трещинно-карстового горизонта происходит по трещинам и каналам в гипсах и ангидритах, а также в сильно разрушенных и трещиноватых известняках и доломитах казанского яруса. Пополнение вод гипсово-ангидритовой толщи происходит в пределах трещинных зон, выделяемых по геофизическим данным. Кроме того, подземными водами может осуществляться выщелачивание поверхности гипсоносных пород.

Подземные воды, принимающие участие в выщелачивании гипсоносных пород, могут быть безнапорными или приобретать напорный характер, но в целом они имеют характер грунтовых вод, т. е. области их транзита и питания практически совпадают. Разгрузка их осуществляется через аллювиальные отложения в пределах поймы и русла Оки, в сторону которой падают пьезометрические уровни и где имеется целый ряд источников сульфатных кальциевых вод.

Западная часть долины Оки относится к бассейну левых притоков Оки — реки Совец, Ржавка и Желнинская протока. Эти реки дренируют грунтовые воды, заключенные в аллювиальных отложениях главным образом III надпойменной террасы, а также карстовые воды, получающие питание в пределах самого бассейна, поскольку водораздел карстовых вод на севере примерно совпадает с водоразделом грунтовых вод. Реки Совец, Ржавка и Желнинская протока в паводок прекращают свое существование, разгрузка грунтовых вод в этот период вследствие подпора также полностью прекращается, а разгрузка карстовых вод заметно уменьшается. Обычно продолжительность паводка не превышает двух месяцев, поэтому подземный сток отнесен к отрезку времени в 300 дней. Площадь бассейна рек-проток равна 89,6 км². Модуль подземного химического стока, по данным И. А. Когана (Ильин и др., 1960), равен 5,4 л/сек·км². Таким образом, общий подземный сток с выделенного бассейна составляет 485 л/сек. Для определения расхода карстовых вод был вычислен расход потока грунтовых вод, заключенных в аллювиальных отложениях, оказавшийся равным 268 л/сек, а также сток с пойменной части бассейна — 63,7 л/сек. Расход карстовых вод составил примерно 113 л/сек.

В результате процессов взаимодействия подземных вод с гипсами в раствор переходят только ионы Ca²⁺ и SO₄²⁻. Для рек Ржавки, Совца и Желнинской протоки Л. Б. Иконниковым (1962) был определен расход SO₄²⁻, по которому легко подсчитать и эквивалентный расход кальция. Разница между полным расходом сульфатов и поступлением их с атмосферными осадками и составляет величину выноса с карстовыми водами, поскольку растворение гипсов является здесь практически единственным источником сульфатов. Общий вынос сульфатов равен 0,208·10³ г/сек, что дает вынос растворенного подземными водами гипса 0,358·10³ г/сек и модуль подземного химического стока 4,05 г/сек·км² (Зверев, 1967).

Как и при растворении каменной соли, модуль подземного химического стока при выщелачивании гипсоносных пород, залегающих ниже местных базисов дренирования, будет меньше, чем в случае залегания их выше базиса дренирования.

Наименьшими модулями подземного химического стока обладают районы карстообразования в карбонатных породах. Основной причиной этого

Т а б л и ц а 82

Подземный химический сток в районах распространения различных карстующих пород

Порода	Площадь распространения, 10 ⁶ ·км ²	Подземный химический сток		Максимальные значения подземного химического стока, г/сек·км ²
		10 ⁶ ·т/год	г/сек·км ²	
Известняки и доломиты	2,45	40,75	0,53	3,02
Мел	0,24	5,14	0,68	—
Гипсы	0,28	13,83	1,44	25,6
Каменная соль	0,03	7,14	6,75	156
Всего	3,00	66,86	0,71	—

является низкая растворимость карбонатов кальция и магния. Химический сток с массивов карстующих карбонатных пород, расположенных выше базисов дренирования, рассмотрен на примере Крымских гор, являющихся частью антиклинальной структуры, южное крыло которой погружено под уровень Черного моря. Карстообразованием захвачен верхний этаж, сложенный карбонатными породами верхней юры, к которым приурочен мощный горизонт подземных вод. Его питание осуществляется за счет атмосферных осадков, а разгрузка происходит посредством многочисленных карстовых источников. По данным Ю. И. Шутова (1969), модуль подземного химического стока для Крымских гор составляет $3,02 \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Данных о величинах подземного химического стока в районах развития карбонатного карста ниже местных базисов дренирования нет. Однако общая тенденция изменения модулей подземного химического стока и ориентировочные расчеты показывают, что подземный химический сток для подобных районов находится в пределах фоновых значений, свойственных платформенным структурам без учета глубинной составляющей стока, т. е. порядка $n \cdot 10^{-1} \text{ г/сек} \cdot \text{км}^2$.

Общая тенденция изменения модулей подземного химического стока в районах распространения хорошо растворимых горных пород заключается в том, что максимальные значения подземного химического стока на участках, расположенных выше местных базисов дренирования, на порядок и более выше, чем эти же величины для площадей и участков распространения карстующих пород, где они залегают ниже местных базисов дренирования. Приведенные значения интенсивности химического стока характерны для отдельных участков. Их средние значения для районов развития основных карстующих пород на территории СССР приведены в табл. 82.

РОЛЬ ПОДЗЕМНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТОКА В РАЗВИТИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ХИМИЧЕСКАЯ ДЕНУДАЦИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ПРОЦЕССЫ ЛИТОГЕНЕЗА

Преобразование земной коры происходит под влиянием целого ряда факторов. Обычно рассматривают процессы эндогенные, к которым относят тектонические, вулканические и другие явления, и экзогенные (механическая и химическая эрозия). В последнем случае обычно подразумевается деятельность поверхностных вод по переносу взвешенных и растворенных веществ под влиянием гравитационного движения вод к базисам эрозии. Рассмотрению этого процесса посвящен целый ряд работ (Clarke, 1924; Алекин, Бражникова, 1964; Лопатин, 1952; Максимович, 1955; Livingstone, 1963). В них дается количественная оценка химического стока с континентов и обсуждается его роль в денудации земной коры. В обобщающей работе О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1964) рассмотрены пространственные закономерности развития этого процесса на территории СССР.

Работы последних лет (Зверев, 1971а, б) показали, что в действительности этот процесс значительно более сложен. Исследование баланса стока растворенных веществ с территории СССР позволило дать количественную оценку отдельным его составляющим, каждой из которых должен соответствовать определенный геологический процесс изменения вещества в верхней части земной коры или тип химического выветривания. Как было показано выше, сток растворенных веществ складывается из солей атмосферной составляющей, собственно поверхностного химического стока, подземного химического стока и солей, аккумулирующихся в приповерхностных горизонтах засушливых областей.

Атмосферные осадки наряду с солями морского и воздушного происхождения переносят значительные количества растворенных веществ, образующихся в результате взаимодействия атмосферных вод с выносимыми ветром частицами почв, горных пород и т. д. По-видимому, эта величина является показателем количества хорошо растворимых солей во всей массе вещества, вынесенного с поверхности континентов в результате эоловой деятельности. Часть этих солей, находящихся в объеме воды, соответствующей полному речному стоку, как было сказано выше, и представляет собой атмосферную составляющую химического стока.

Речной водный сток в общих чертах складывается из снеговых и дождевых паводков, верховодного, гидравлически не связанного с рекой (Куделин, 1949) подземного питания и разгрузки собственно подземных вод. Каждой составляющей водного питания реки соответствует определенный геохимический процесс формирования ее солевого состава.

Снеговые и дождевые паводки образуют собственно поверхностный сток. Участвующие в нем растворенные вещества накапливаются в основном в результате взаимодействия талых и ливневых вод с поверхностными и почвенными (на глубину до нескольких десятков сантиметров) образованиями. С ними выносятся главные массы продуктов почвообразования и биохимической деятельности. Определенная часть поверхностного химического стока формируется в результате растворения взвешенных и влекомых веществ. Как отмечает У. Д. Келлер (1963), эродированное на суше вещество фактически подвергается непрерывному химическому выветриванию во время переноса к местам аккумуляции.

Подземный химический сток и процессы литогенеза

Химические элементы, поступающие в речную сеть с подземным стоком, накапливаются в подземных водах в результате двух гидрогеохимических процессов: подземного химического выветривания (гипергенез) и катагенеза. Химическое выветривание — часть общего природного процесса, «приводящего к разрушению горных пород на поверхности и к выравниванию рельефа» (Казаринов и др., 1969, стр. 15). Оно заключается в изменении минералогического и химического состава породы в новых термодинамических условиях под влиянием органических и неорганических кислот, образующихся в результате разложения органических веществ или растворения углекислого газа.

Химическое выветривание горных пород осуществляется в результате целого ряда геохимических реакций, среди которых преобладают гидратация и гидролитическое разложение основных породообразующих минералов, окисление железосодержащих и имеющих некарбонатный углерод горных пород, выщелачивание сравнительно хорошо растворимых отложений. Преобладание того или иного типа реакций зависит от состава материнской породы.

Выветривание кислых, средних и щелочных изверженных и метаморфических пород характеризуется процессами гидратации и гидролитического разложения. На этих породах развивается гидрослюдисто-каолиновый тип коры выветривания. При выветривании ультраосновных, основных и пирокластических пород широко развита гидратация с последующим окислением и разложением. На этих породах образуется монтмориллонито-каолинито-охристая кора выветривания. Выветривание карбонатно-галогенных пород в основном определяется процессами растворения. В результате выносятся основная масса вещества. На остаточных продуктах развивается монтмориллонито-каолинито-охристый тип коры выветривания. В этих породах широко распространены карстовые процессы, являющиеся наиболее характерными формами проявления химического выветривания. В терригенно-глинистых породах выветривание охватывает обломки и зерна неустойчивых компонентов и минералов. Оно характеризуется гидрослюдисто-каолиновым типом.

Мощность коры выветривания сравнительно невелика. Она изменяется от нескольких в сухом климате до десятков метров во влажном и жарком и зависит от рельефа, неотектонического режима и состава пород.

Химическое выветривание происходит как в зоне аэрации в условиях трехфазовой системы, так и в зоне распространения грунтовых вод (рис. 44). В результате в раствор переходит целый ряд химических элементов, формирующих соленость грунтовых вод, которые затем поступают в реки. Как правило, общая соленость подземных вод, дренирующих зону химического выветривания, крайне низка и определяется несколькими сотнями миллиграммов в литре. Исключение составляют локальные участки выветривания гипсоносных пород и солей, где минерализация достигает соответственно 2 и нескольких десятков граммов в литре. Низкие значения минерализации подземных вод зоны химического выветривания полностью определяются интенсивностью водообмена, который теснейшим образом связан со скоростью движения подземных вод, равной здесь $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} см/сек. В подобных гидродинамических условиях основным механизмом массопереноса растворенных веществ является конвекция, которая полностью подавляет диффузионную составляющую. Это служит основной причиной высокой скорости растворения и выноса его продуктов. Как уже было показано (Макаренко, Зверев, 1970а), зоне конвективного массопереноса соответствует и широкое развитие карстовых процессов. Некоторая часть продуктов химического выветривания выносятся также поверхностным стоком в период снеготаяния. Таким образом, процесс химического выветривания имеет

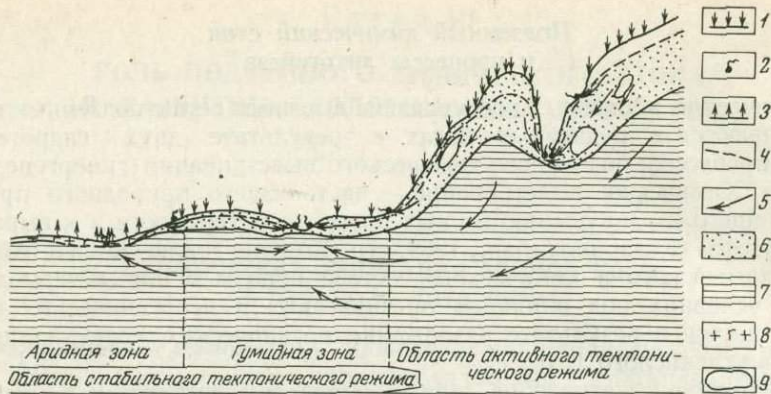


Рис. 44. Гидрогеохимическая схема развития подземной химической денудации

1 — области питания подземных вод; 2 — участки сосредоточенной разгрузки подземных вод; 3 — районы интенсивного испарения с поверхности подземных вод; 4 — уровень подземных вод; 5 — направление движения подземных вод; 6—7 — зоны развития подземной химической денудации в результате процессов: 6 — химического выветривания, 7 — эпигенеза или катагенеза; 8 — зона континентального засоления; 9 — участки плотных неветрелых пород в горных районах выше местных базисов дренирования

сравнительно узкое зональное распространение, будучи ограничен самыми верхними частями литосферы.

Широко развиты процессы взаимодействия подземных вод с горными породами ниже зоны химического выветривания. Происходящие здесь изменения горных пород можно рассматривать как начальный этап двух противоположных процессов.

В случае возмущения территории взаимодействие подземных вод с горными породами — регрессивный эпигенез в понятии Л. Б. Рухина (1961) — следует оценивать как начальный этап химического выветривания, во время которого происходят мобилизация и вынос значительной части находящихся в породе растворимых солей. При опускании территории эти же процессы следует относить к начальным этапам изменения горных пород, объединяемых понятием начального катагенеза или эпигенеза.

Н. В. Логвиненко (1968) отмечает, что катагенез по своей природе может быть как физико-механическим, так и физико-химическим. На стадии катагенеза происходят уплотнение породы, отжим поровых вод, а также разнообразные процессы коррозии и растворения обломочных зерен и образования новых минералов из растворов или при взаимодействии растворов с твердой фазой.

При начальном катагенезе песчано-глинистых пород идет интенсивное разложение ряда нестойких минералов — биотита, пироксенов, амфиболов, Са- и Na-плагиоклазов, которые метасоматически замещаются различными аутигенными минералами. В щелочных условиях обломки полевых шпатов и слюд гидрослюдифицируются, превращаясь в гидрослюды и монтмориллонит, в кислых — по полевым шпатам и слюдам образуется каолинит. Очень широко распространены процессы выщелачивания карбонатных и галогенных формаций.

Для подземных вод зоны начального катагенеза характерны процессы десульфатизации углеводородами, с образованием H_2S , который переводит металлы в малорастворимые сульфиды. Загипсованность, кальцитизация и пиритонность связаны с перераспределением вещества в подземных водах.

Процессы раннего катагенеза происходят при температуре не выше $100^\circ C$ и давлении не более 1000 атм. Пористость осадочных пород на этом этапе довольно высока и составляет 20—40%.

В результате процессов катагенеза в подземные воды поступают значительные количества различных растворенных соединений в ионной и комп-

лексной форме. При этом формируются воды с довольно высокой минерализацией и разнообразным химическим составом.

Необходимо кратко остановиться на условиях формирования минерализации подземных вод в зоне замедленного водообмена. Одни исследователи считают, что определенная часть гравитационных подземных вод и соответственно содержащихся в них солей сингенетична водовмещающим породам, т. е. была захоронена одновременно. Другие полагают, что вся масса вод имеет инфильтрационное происхождение, а содержащиеся в них соли являются продуктами выщелачивания. Существуют также различные гипотезы, в той или иной мере объединяющие разные точки зрения.

Как показали работы многих гидрогеологов, зона начального катагенеза относится к зоне замедленного водообмена, в пределах которой также осуществляется постоянное движение подземных вод, определяемое положением областей питания и базисов дренирования, со скоростью $n \cdot 10^{-5} - 10^{-7}$ см/сек.

Высокоминерализованные подземные воды связаны с распространением галогенных формаций (Смирнов, 1969). Растворение в этом случае происходит по механизму конвективной диффузии, при скоростях движения вод значительно меньших, чем в зоне активного водообмена. Поэтому в зоне замедленного водообмена соленосные и гипсоносные породы могут сохраняться более длительное время, чем в зоне активного водообмена. В то же время длительный контакт подземных вод с водовмещающими породами создает условия для формирования минерализованных подземных вод. Зона подземных вод начального катагенеза или затрудненного водообмена (Зайцев, Басков, 1969) имеет широкое распространение, проникая до глубины 2—3 км.

В глинистых толщах фильтрация подземных вод осуществляется со скоростями на несколько порядков ниже, чем в других породах. Как установлено В. А. Приклонским, выщелачивание при этом идет по диффузионному механизму. Определенная часть подземных вод глубоких горизонтов и находящихся в них солей образуется в результате отжима поровых растворов при уплотнении горных и в первую очередь глинистых пород.

Таким образом, гравитационные подземные воды зоны замедленного водообмена (начального катагенеза) вовлечены в общую систему круговорота природных вод. В конечном итоге их разгрузка, как и вод зоны подземного химического выветривания, происходит в долинах крупных рек. Она может проявляться как в виде отдельных сосредоточенных источников, так и в скрытом виде. Как показал А. И. Силин-Бекчурин (1941), в этом случае в поперечном профиле речных долин характерно появление купола минерализованных пород.

Некоторую долю в подземный химический сток вносят воды нижней гидродинамической зоны крайне замедленного водообмена, где воды характеризуются высокими температурами (100—150° С), возрастанием давления (1000—2000 атм) и заметным уменьшением пористости пород (до 10—15%). Подобные условия реализуются на глубинах до 4000 м, где изменения горных пород объединяются понятием позднего катагенеза.

Карбонатные породы на стадии позднего катагенеза подвергаются процессу доломитизации, что способствует формированию хлоридных натриево-кальциевых рассолов. Под влиянием возросших температуры и давления происходят отжим полусвязанной воды и интенсивное растворение и регенерация кварца и полевых шпатов, а также раскристаллизация первичного глинистого вещества.

Скорость движения подземных вод в этой зоне крайне мала и составляет менее 10^{-8} см/сек. Большое значение в подобных условиях приобретает молекулярная диффузия, под влиянием которой происходит перераспределение значительных количеств растворенного вещества. Все же и в этой зоне в результате геостатического давления происходит перемещение подземных вод, проявляющееся в виде выхода на поверхность отдельных концентриро-

ванных источников (Иркутский амфитеатр) или в подпитывании вод выше-лежащих горизонтов. На этом же этапе осуществляется отжим огромных масс поровых вод, являющихся источником пополнения гравитационных вод.

Если верхняя гидродинамохимическая зона имеет более или менее однородное строение, то две нижние характеризуются тенденцией к сложному чередованию хорошо и плохо проницаемых пород. Первые содержат гравитационные воды, вторые — поровые и полусвязанные. Массоперенос в пределах хорошо проницаемых горных пород осуществляется по механизму конвективной диффузии, в плохо проницаемых — молекулярной диффузии. В условиях сравнительно интенсивной циркуляции подземных вод происходит рассоление глинистых пород, что имеет место в верхних частях разреза. В условиях застойного водного режима должна наблюдаться противоположная картина. Более высокоминерализованные гравитационные воды являются источником солей, поступающих в поровые воды глинистых пород.

Как отмечал Н. М. Страхов (1963), большая часть осадочных горных пород претерпевает переходы из твердой в жидкую фазу и вновь в твердую. Таким образом, подземная гидросфера является главнейшим фактором как перераспределяющим вещество внутри земной коры, так и выносящим его на поверхность для нового цикла седиментогенеза.

Поскольку величина подземного химического стока учитывает дренирование всей массы подземных вод, то несомненный интерес представляет оценка количества вещества, поступающего в речную систему из зоны химического выветривания и начального катагенеза.

Массу воды, перемещающуюся в пределах каждой зоны, можно условно оценить по известному уравнению

$$Q = h \cdot v \cdot n, \quad (151)$$

где h — мощность зоны, см; v — действительная скорость движения подземных вод, см/сек; n — пористость, доли единицы; Q — расход подземных вод в каждом сечении, см³/сек.

Для зоны химического выветривания или зоны активного водообмена $h \approx 100$ м, $v = 10^{-2} - 10^{-3}$ см/сек, $n = 0,20$. Для зоны начального катагенеза или замедленного водообмена h составляет 1000—3000 м (в среднем 2000 м), $v = 10^{-5} - 10^{-7}$ см/сек, $n = 0,10$.

Таким образом, $\frac{Q_{\text{хим. выветр}}}{Q_{\text{нач. катаген}}} \approx 100$, т. е. фактически подземный сток в верхней гидродинамической зоне на два порядка выше, чем в нижней. Подобные же цифры приводит и Ф. А. Макаренко (1948), считающий, что на долю подземного стока из зоны активного водообмена приходится 99% всего подземного стока.

Величина подземного химического стока определяется также минерализацией подземных вод. В зоне химического выветривания она обычно очень низка (не превышает 1 г/л) и в среднем ее можно принять равной 0,5 г/л. В зоне начального катагенеза минерализация подземных вод намного выше. Она изменяется от нескольких граммов в литре до 300 г/л и даже больше на участках распространения галогенных формаций. В среднем, с известной степенью допущения, ее можно принять равной $n \cdot 10$ г/л, где наиболее вероятная величина $n = 5$. Сделав этот сугубо приближенный и, может быть, несколько тенденциозный вывод, который, однако, несомненно довольно близок к истине, мы получим, что общая минерализация подземных вод зоны замедленного водообмена на два порядка выше, чем в зоне активного водообмена. Таким образом, между минерализацией и скоростью водообмена подземной гидросферы существует обратно пропорциональная зависимость. Подобное соотношение между рассматриваемыми параметрами вытекает и из уравнения конвективно-диффузионного растворения.

Следовательно, подземный химический сток в верхней и нижней гидродинамических зонах в гумидной полосе являются величинами одного по-

рядка. В аридных районах, где подземный сток в зоне активного водообмена практически отсутствует, основной движущей силой подземного химического стока являются воды нижней гидродинамической зоны.

В результате подземного стока из земной коры в океаны выносятся значительные количества растворенных соединений, основную массу среди которых составляют Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Аккумулируясь в океанической воде, они в дальнейшем, при наличии определенных биохимических и физико-химических условий, выводятся из нее в донные отложения, являясь источником целого ряда хемогенных и биогенных горных пород и минералов (известняков, мергелей, гипсов, галита, кальцита и т. д.). Общее количество карбонатных, сульфатных и галогенных горных пород, содержащихся в толще земной коры, по данным А. Б. Ронова и А. А. Ярошевского (1967), составляет $0,51 \cdot 10^{24}$ г. Вся эта масса осадочных пород образовалась фактически с начала палеозоя, так как более древние породы, как правило, метаморфизованы.

На основании данных о ионном стоке с территории СССР и США, О. А. Алекиным и Л. В. Бражниковой (1964) подсчитано общее количество вещества, поступающего в ионной форме в океаны с континентов. Оно составляет $2543 \cdot 10^6$ т. Если допустить, что соотношение между полным ионным и подземным ионным стоком для территории Советского Союза выдерживается по всей суше, то можно подойти к определению величины подземного химического стока со всех континентов; она составляет примерно $1380 \cdot 10^6$ т/год.

Допустив, что величина подземного химического стока более менее соответствовала этой цифре в течение истории Земли с начала палеозоя (500 млн. лет), можно условно определить количество солей, вынесенных в растворенном состоянии подземными водами из земной коры — $0,69 \cdot 10^{24}$ г.

Что же представляет собой эта величина? Она в десять раз больше, чем общие запасы солей в океанической воде ($0,05 \cdot 10^{24}$ г, Виноградов, 1967), и имеет тот же порядок цифр, что и количество хемогенных горных пород, содержащихся в земной коре. На последнем стоит остановиться подробнее.

Как было показано выше, подземный химический сток образуется в результате взаимодействия подземных вод с горными породами. В начальные этапы развития земной коры осадочные горные породы были распространены значительно меньше, чем сейчас, а хемогенные и биогенные — до определенного времени полностью отсутствовали. Образование известняков (CaCO_3) связано с началом органической деятельности, а гипсы (CaSO_4) накапливаются лишь при определенном содержании кислорода в атмосфере, необходимом для формирования окислительной обстановки и перехода H_2S в сульфаты.

Таким образом, можно смело утверждать, что в докембрийское и особенно в доархейское время подземный химический сток на территории континентов формировался в результате взаимодействия подземных вод с изверженными и метаморфическими горными породами. В подобных условиях соленость подземных вод должна была быть ниже, чем в настоящее время. Но большее количество осадков вследствие большей увлажненности климата в архее и палеозое и соответственно более высокая норма подземного стока должны были компенсировать низкую соленость. Следовательно, принятое ранее допущение о выдержанности во времени подземного химического стока имеет основание.

В результате подземного химического стока за 500 млн. лет, т. е. начиная с кембрия, с территории континентов в океаны было вынесено приблизительно такое же количество вещества, какое в настоящее время аккумуляровано в земной коре в виде карбонатных и галогенных горных пород. Эти данные говорят о том, что роль подземного стока в развитии процессов седиментации и литогенеза очень велика. Несомненно, что основная масса современных карбонатных и галогенных пород мобилизована и вынесена в оке-

аны посредством подземного стока, который является важнейшим механизмом перераспределения вещества в земной коре.

Поскольку подземным химическим стоком из верхних частей земной коры выносятся значительные массы растворенных веществ, его следует рассматривать как один из процессов, изменяющих объемы и строение приповерхностных частей Земли, т. е. как подземную химическую денудацию. Из приведенных расчетов и рассуждений видно, что подземная химическая денудация земной коры осуществляется в результате действия двух примерно равнозначных геохимических гетерогенных процессов: подземного химического выветривания и начального катагенеза или эпигенеза.

О проблеме соотношения между химической и механической денудациями

Необходимо остановиться на проблеме соотношения между химической и механической денудациями, весьма важной для изучения процессов седиментации. Этому вопросу посвящен целый ряд специальных исследований (Страхов, 1960—1962; Казаринов, 1965; Казаринов и др., 1969) и, кроме того, он стал предметом весьма оживленной дискуссии в печати (Страхов, 1964; Казаринов, 1965).

В результате анализа данных о выносе реками растворенных и взвешенных материалов Н. М. Страхов (1960—1962) пришел к выводу, что механическая и химическая денудации возрастают в условиях горного рельефа. По абсолютной величине механическая денудация в горных районах намного больше химической. При выравнивании рельефа химическая денудация сокращается, но благодаря значительно большему спаду механической начинает играть главенствующую роль.

Выводы, полученные В. П. Казариновым (1965), противоположные. По его мнению (1965, стр. 93), «интенсивность химического выветривания (количество выносимых химически растворенных элементов в одной кубической единице выветривающихся пород — объема дренируемых масс) значительно возрастает по мере сглаживания рельефа».

В более поздней работе В. П. Казаринов и его соавторы положили в основу своих построений определение годового стока растворенных соединений с единицы объема дренируемых пород. Этот показатель, который они считают «объективной количественной мерой интенсивности химического выноса веществ (или отдельных элементов) и водосбора данной реки» (Казаринов и др., 1969, стр. 10), назван ими «индексом химического выветривания». Авторы выбрали действительно наиболее объективный показатель, который позволяет установить удельную величину выносимого в растворенном состоянии вещества от всей массы породы, подвергающейся выветриванию.

Но использование этого принципа требует очень точного определения как объема горной породы, дренируемого водной системой, так и количества растворенного вещества, поступающего с подземными водами из выделяемого объема.

В рассматриваемой работе объем дренируемых пород подсчитывался по гипсометрической карте, за зону активного водообмена принята часть разреза между дневной поверхностью и уровнем тальвега. В принципе это правильно (Макаренко, 1948), однако в подавляющем большинстве случаев та же система дренирует и другие значительные объемы пород, находящиеся ниже тальвегов. Рассмотренная в качестве единственного источника речных солей зона в действительности является только составной частью его. Ее вклад в общий химический сток, как уже показано выше, составляет 50% от подземного стока, или около 20—30% от всей массы солей, участвующих в речном стоке.

Примерно такое же количество солей поступает из нижней гидродинамической зоны, где развиты процессы начального катагенеза и эпигенеза (см.

рис. 44). Объем этой зоны на один-два порядка больше зоны активного водообмена. Таким образом, объем горных пород, дренируемых подземными водами в платформенных условиях или в областях сглаженного рельефа, несомненно, намного больше, чем указывают В. П. Казаринов и его соавторы (Казаринов и др., 1969) в своих расчетах, т. е. индекс химического выветривания (по нашему мнению, его лучше назвать индексом химической денудации) для платформенных условий должен быть уменьшен в несколько, если не десятки раз.

Необходимо также внести некоторые коррективы в определение объемов горных пород, дренируемых в условиях горного рельефа. Как правило, водоносные горизонты горных областей имеют сложное трещинно-жильное строение, т. е. движение вод в них имеет не поровый сплошной характер, а локальный; оно происходит по системам трещин, по которым и осуществляется интенсивная фильтрация основной массы подземных вод. Значительные объемы горных пород остаются почти или полностью безводными. Это неоднократно подтверждено результатами бурения, которые показывают, что водоносными оказываются лишь скважины, вскрывшие трещинные зоны. Поэтому в горных районах интенсивное химическое выветривание происходит не во всем массиве горных пород, а лишь в отдельных зонах, причем остаются нетронутыми целые массивы (целики). Следовательно, в горных районах индекс химического выветривания должен быть увеличен.

Необходимо также отметить, что величина индекса химического выветривания уже давно используется в гидрогеологии под названием «показатель современной активности карстового процесса», который был предложен Н. В. Родионовым (1958). Этот показатель A определяется по формуле (в % за тысячелетие):

$$A = \frac{q_{rp}}{V_{кп}} \cdot 100, \quad (152)$$

где q_{rp} — объем растворенной породы, вынесенной подземными водами из карстового массива; $V_{кп}$ — общий объем закарстованных пород.

Преимущество этого метода состоит в том, что он учитывает лишь определенную массу однородной горной породы, которую дренирует известный объем подземных вод.

Для районов развития карбонатных пород показатель активности карстового процесса характеризуется следующими величинами (Родионов, 1958): для карстового района Сочи — Мацеста он равен 0,49 % за тысячелетие, для меломергельных пород кампанского яруса в бассейне р. Северский Донец — 0,28 %. Данные по Яйле (0,08 %), приведенные в этой же работе, требуют значительного уточнения, так как в последнее время установлено, что подземные воды карбонатных пород не только дренируются источниками южного склона, как это считал Н. В. Родионов, но и уходят на север по падению пластов, питаая водоносные горизонты равнинного Крыма.

Для гипсов, залегающих выше местных базисов эрозии (район г. Уфы), показатель активности карстового процесса равен 1,67 % за тысячелетие (Скворцов, 1955), а для гипсов, расположенных ниже местных современных базисов дренирования, — 0,304 % за тысячелетие (Зверев, 1967а). Эти данные показывают, что в условиях более расчлененного рельефа подземная химическая денудация отнюдь не подавляется, а наоборот, превосходит по абсолютной величине ее значения в равнинных районах.

Таким образом, величины индексов химического выветривания, полученные В. П. Казариновым с соавторами, требуют серьезного уточнения и пересмотра, и нет достаточных оснований для пересмотра выводов Н. М. Страхова (1960—1962) о соотношении между химической и механической денудацией, подтверждающихся при более детальном и гидрогеологически грамотном изучении этих процессов. Рассмотренный материал с большой убедительностью показывает, что при изучении процессов седиментогенеза и литогенеза нельзя пренебрегать гидрогеологическими закономерностями. Это необходимо как при изучении процессов мобилизации ве-

щества в пределах континентов, так как химическое выветривание горных пород осуществляется в основном под влиянием деятельности подземных вод, так и при изучении седиментогенеза и последующих этапов преобразования осадков в горную породу, которые протекают при постоянном участии подземных вод.

Подземная химическая денудация на территории СССР

Количественной мерой денудации земной поверхности обычно является величина, характеризующая скорость ее понижения в единицу времени. Если для механической эрозии, являющейся чисто поверхностным процессом, это действительно прямая величина, то для химической денудации дело обстоит значительно сложнее. Выше было показано, что подземная химическая денудация не ограничивается лишь приповерхностной зоной химического выветривания, а охватывает значительные толщи горных пород зоны эпигенеза и катагенеза. В результате подземного стока происходит первичное выветривание горных пород, которое заключается в выносе водорастворимых соединений, часто являющихся цементом, связующим горную породу, в увеличении порового пространства и т. п. Все это приводит к уменьшению прочности и плотности породы, подготавливаемой к последующему механическому разрушению под влиянием физических поверхностных факторов. Химическая и механическая денудации взаимосвязаны, являясь разными сторонами одного процесса, причем первичным этапом является химическая денудация, подготавливающая породу к механическому выветриванию еще на глубине нескольких сотен метров. Интенсивной механической денудации должно предшествовать увеличение химического выноса цементирующих веществ, что мы и имеем в горных областях. Активное механическое разрушение породы невозможно без разрушения прочных, имеющих в первую очередь физико-химическую основу, связей между отдельными ее кристаллическими элементами. Конечно, велико значение и физических факторов (температуры, воды, ветра), но без химической подготовки механическая эрозия несомненно протекала бы медленнее.

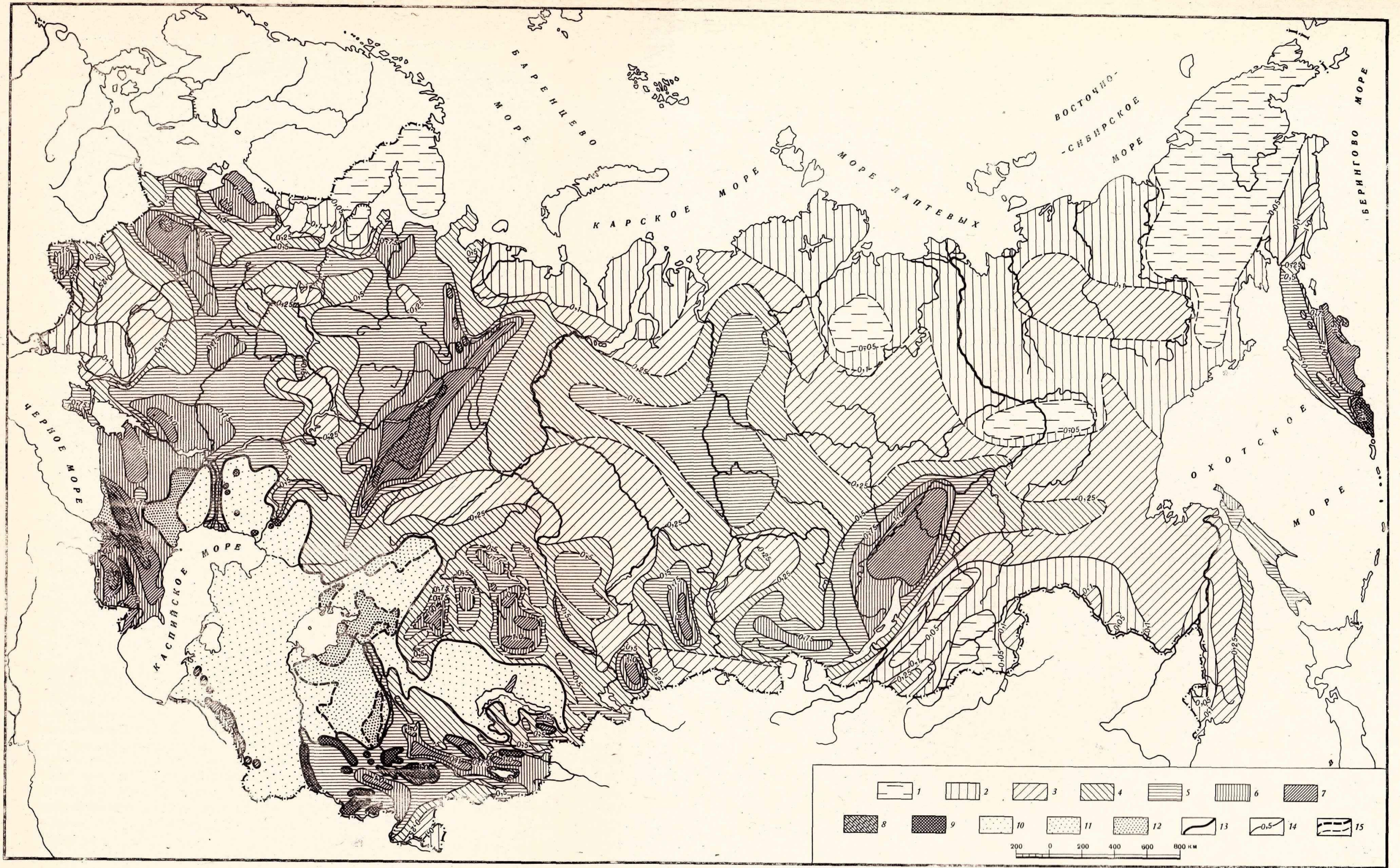
Таким образом, оба вида денудации — механическая и химическая — тесно связаны и способствуют выносу с территории континентов огромных количеств растворенных и твердых веществ, что приводит к значительному преобразованию лика земной поверхности.

Исходя из этого, количественную оценку обоих процессов целесообразно вести в одинаковых единицах. В геологии общепринято обозначать денудацию мощностью слоя горной породы, выносимой в единицу времени. Поэтому и подземную химическую денудацию условно можно выразить словом горной породы, выносимой подземными водами в растворенном состоянии за ту же единицу времени.

Плотность горных пород верхних частей земной коры для консолидированных невыветрелых разновидностей составляет $2,5-2,8 \text{ г/см}^3$. Для выветрелых рыхлых пород она значительно меньше — $1,6-1,8 \text{ г/см}^3$. Однако, поскольку химическая денудация, особенно первичная на стадии эпигенеза или начального катагенеза связана с коренными породами, мы считаем целесообразным для последующих расчетов использовать величину плотности,

Рис. 45. Карта подземной химической денудации на территории СССР (составили В. П. Зверев и Ф. А. Макаренко)

1—7 — показатель подземной химической денудации, $\text{см}/1000 \text{ лет}$: 1 — $< 0,1$; 2—0,1—0,25; 3—0,25—0,5; 4—0,5—1,0; 5—1,0—2,0; 6—2,0—3,0; 7 — $> 3,0$; 8 — границы участков со сложными изменениями модуля подземного химического стока; 9—11 — средние значения модуля подземного химического стока на выделенных участках, г/сек.км^2 : 9—0,75, 10—1,0, 11—1,5; 12 — изолинии равных значений показателя подземной химической денудации; 13 — то же, предположительно



Подземная химическая денудация в различных тектонических структурах Советского Союза

Структуры	Показатель подземной химической денудации. $\text{HCO}_3^-/2$, см/1000 лет	Показатель подземной химической денудации (HCO_3^-)			Время, необходимое для снижения земной поверхности на 1 м. лет
		см/10000 лет	м/10 ⁶ лет	м/30 × 10 ⁶ лет	
Щиты					
Балтийский	0,05	0,07	0,7	21	1 400 000
Украинский	0,133	0,19	1,9	57	520 000
Анабарский	0,034	0,047	0,47	14	2 120 000
Алданский	0,322	0,456	4,56	137	220 000
Платформы, плиты					
Русская	0,575	0,76	7,6	229	130 000
Сибирская	0,44	0,56	5,6	169	180 000
Западно-Сибирская	0,35	0,48	4,8	145	2 080 000
Скифская	1,38	1,52	15,2	456	660 000
Туранская	0,58	0,68	6,8	205	150 000
Горно-складчатые области					
Байкальская	0,24	0,34	3,4	3,4	300 000
Саяно-Алтайская	0,43	0,64	6,4	192	160 000
Центрально-Казахстанская	0,46	0,52	5,2	156	190 000
Уральская	0,49	0,69	6,9	208	140 000
Джунгаро-Тяньшанская	2,28	2,78	27,8	835	36 000
Верхояно-Чукотская	0,094	0,13	1,3	39	770 000
Амурская и Сихотэ-Алиньская	0,13	0,18	1,8	54	560 000
Альпийская Европейской части СССР	1,96	2,68	26,8	804	37 000
Альпийская Азиатской части СССР	0,43	0,57	5,7	172	175 000
Охотско-Чукотская	0,121	0,165	1,65	50	605 000
Курило-Камчатская	0,56	0,73	7,3	220	137 000
Таймырская	0,056	0,076	0,76	23	1 320 000

характеризующую сравнительно хорошо растворимую горную породу — известняки.

Основой для определения показателя подземной химической денудации является изменяющийся в пространстве модуль подземного химического стока, который берется по Карте подземного химического стока на территории СССР (см. рис. 31). Он определяется по формуле

$$h = \frac{M_{\text{пхс}}}{\delta \tau}, \quad (153)$$

где h — показатель подземной химической денудации, см/1000 лет; $M_{\text{пхс}}$ — модуль подземного химического стока, г/см²·сек; δ — средняя плотность осадочных горных пород верхней части земной коры, 2,4 г/см³; τ — время 1000 лет.

При расчете показателя подземной химической денудации была использована величина модуля подземного химического стока, при вычислении которого взята полная концентрация иона HCO_3^- . Для сравнения в табл. 83 приведены значения показателя подземной химической денудации, которая вычислялась с суммированием половины концентрации иона HCO_3^- при определении минерализации.

Определение показателя подземной химической денудации, средние величины которого для отдельных тектонических структур приведены в табл. 83,

позволило установить пространственное распределение этого параметра и составить карту подземной химической денудации на территории СССР (рис. 45). На ней представлены зоны различной интенсивности подземной химической денудации, границами между которыми являются изолинии ее равных значений. Для картирования выбраны следующие интервалы ($см/1000 лет$): $<0,1$, $0,1-0,25$, $0,25-0,5$; $0,5-1,0$; $1,0-2,0$; $2,0-3,0$ и $> 3,0$.

В отдельных районах проведены дополнительные изолинии, равные $1,5 см/1000 лет$. Выбранные градации охватывают практически все колебания показателя подземной химической денудации на территории СССР и позволяют с достаточной степенью детальности судить об его пространственном изменении.

Для бессточных районов, где подземный сток сильно изменчив, выделены участки, охарактеризованные средними значениями модуля подземного химического стока.

Пространственное распределение показателя подземной химической денудации на территории СССР довольно изменчиво, но в то же время весьма четко устанавливается его связь с целым рядом природных факторов и прежде всего климатической широтной и высотной зональностями и с тектоническим строением.

Контролировать подземную химическую денудацию могут собственно подземный водный сток и минерализация подземных вод. В связи с этим возникают два типа изменений величины подземной химической денудации, обуславливаемые этими параметрами.

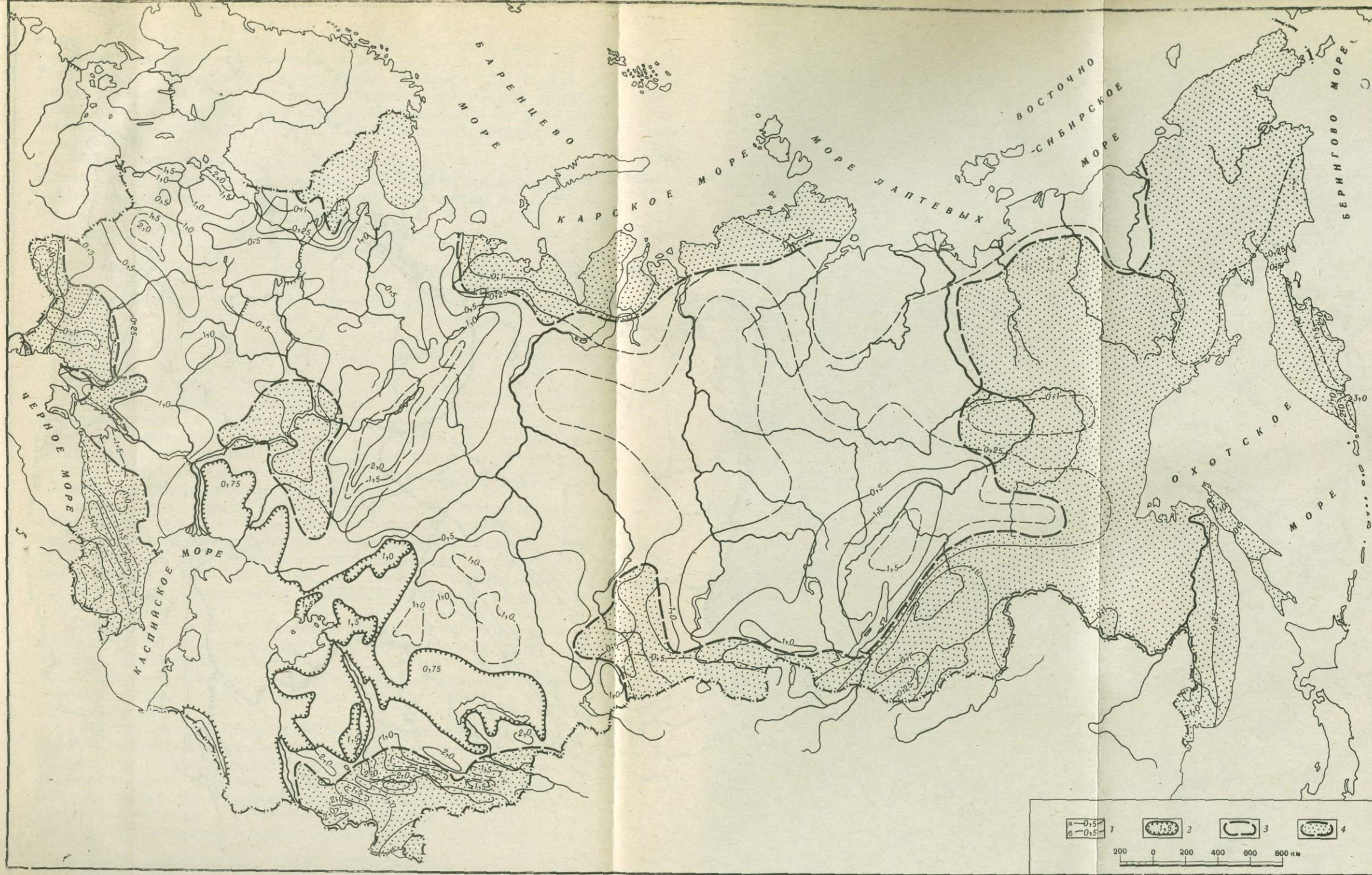
Подземный сток на территории СССР возрастает, как правило, от засушливых южных районов к зонам достаточного и избыточного увлажнения, а также с увеличением абсолютных отметок местности. Он существенно снижается в районах распространения многолетнемерзлых пород, а в мощных аллювиальных толщах речных долин и в отложениях конусов выноса отмечаются высокие его значения.

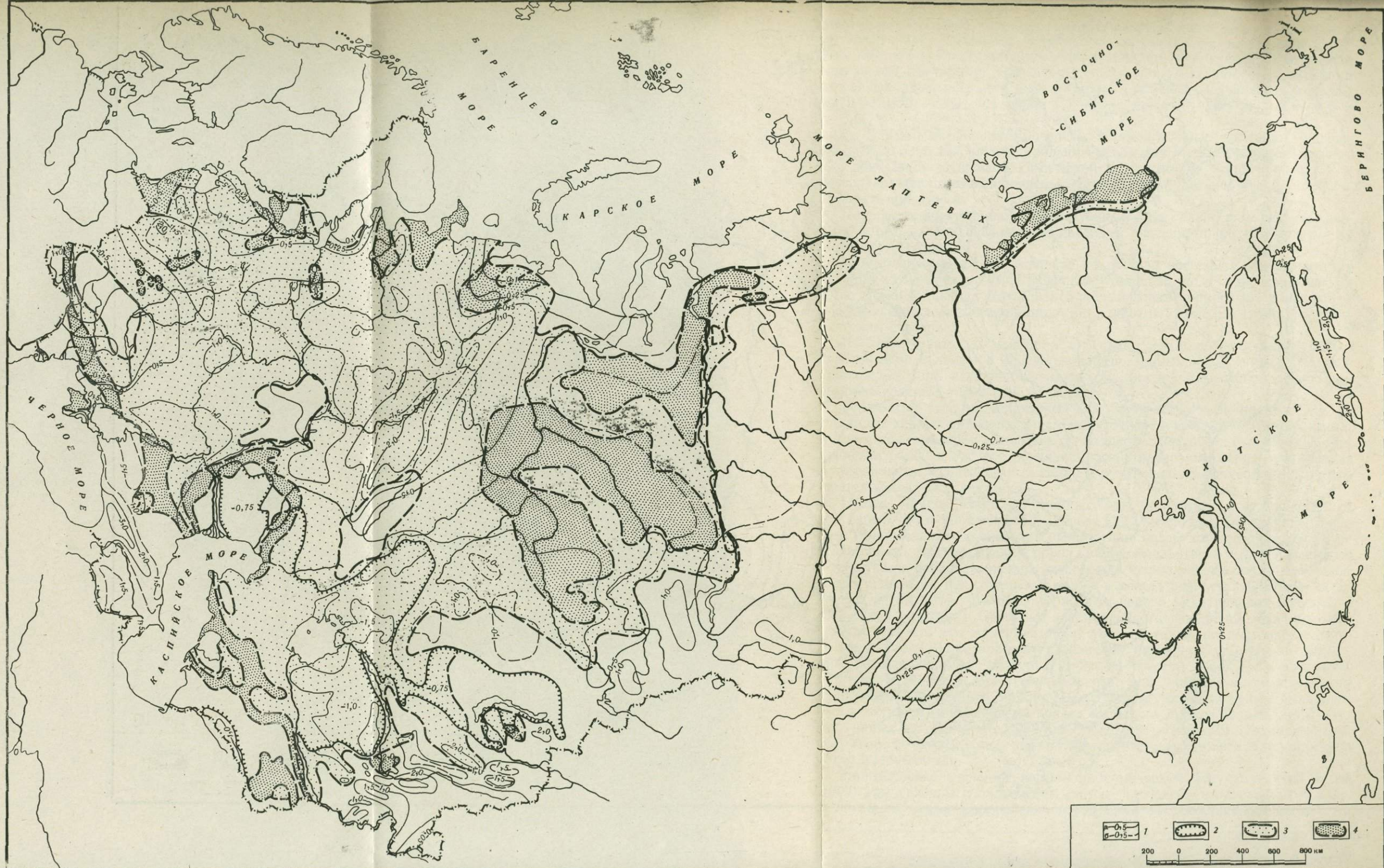
Общая минерализация подземных вод, напротив, увеличивается от зон избыточного увлажнения на севере СССР к южным засушливым районам. Минимальные ее значения свойственны водам хорошо промытых кристаллических докембрийских пород, а максимальные — водам, связанным с участками распространения галогенных формаций. Высокая минерализация подземных вод отмечается также в местах разгрузки глубоких водоносных горизонтов, что характерно для целого ряда районов Русской и Сибирской платформ. Основные закономерности изменения величины подземного стока и его минерализации, установленные по подземному химическому стоку, контролируют и величину подземной химической денудации. Ее максимальные значения ($>2 см/1000 лет$) характерны для высокогорных районов и предгорий Кавказа, для участков распространения галогенных формаций в Камском Предуралье, для межгорных выполненных кластическим материалом впадин и конусов выноса Тянь-Шаня и других горных систем Средней Азии, а также для сложенного вулканогенными породами восточного побережья Камчатки и карстового Силурийского плато в Прибалтике.

Минимальные значения подземной химической денудации ($<0,25 см/1000 лет$) связаны с Балтийским щитом, крайними северными и юго-западными районами Европейской части СССР и с обширными северными

Рис. 46. Соотношение между подземной химической денудацией и механической эрозией на территории СССР

1 — изолинии показателя подземной химической денудации, $см/1000 лет$ (а — фактические, б — предполагаемые); 2 — участки со сложными изменениями подземного химического стока, охарактеризованные значениями его модуля, $г/см^2.сек$; 3 — районы преобладания подземной химической денудации над механической эрозией; 4 — районы преобладания механической эрозии над подземной химической денудацией





и восточными районами Азиатской части СССР. Остальной части территории Советского Союза свойственны средние показатели подземной химической денудации, находящиеся в пределах 0,25—2,0 см/1000 лет. Этот интервал показателей на карте разбит на четыре зоны, контуры которых изменяются в зависимости от сочетания целого ряда факторов: климатических, геологических и иных, среди них обычно нет резко доминирующих или, наоборот, угнетенных, способных дать высокие или низкие аномалии.

Более сложные закономерности наблюдаются в бессточных районах Казахстана и Средней Азии. Во-первых, сложная изменчивость величин собственно подземного водного стока не позволила выявить его пространственных вариаций (Подземный сток ..., 1966), и, во-вторых, здесь подземный химический сток является не только фактором подземной химической денудации, но и источником аккумуляции солей. В этих районах разгрузка подземных вод происходит в локальных депрессионных понижениях путем испарения. В результате в приповерхностных частях депрессий происходит накопление огромных масс солей, которые постепенно развеваются ветром, в связи с чем отметки поверхности остаются без изменения. Уносимые на значительные расстояния эти соли служат одним из источников формирования солевого состава атмосферных осадков, с которыми они возвращаются на земную поверхность.

О количестве солей, накапливающихся в этих районах, можно судить по приведенным выше балансовым расчетам. Все же, поскольку соли, принимающие участие в засолении приповерхностных зон, поступают в результате подземного химического стока, мы считаем, что в более глубоких зонах разреза этих районов также происходит подземная химическая денудация. Только мобилизованное здесь вещество принимает участие не в морской, а в континентальной седиментации.

Количественная оценка подземного химического стока, выполненная в предыдущих главах, позволила оценить подземную химическую денудацию и для отдельных тектонических структур. Минимальные ее значения характерны для щитов; здесь показатель подземной химической денудации составляет 0,047—0,19 см/1000 лет. Довольно близки между собой значения показателя подземной химической денудации на платформах (0,48—0,75 см/1000 лет).

Исключение составляет Скифская плита (1,52 см/1000 лет), которая характеризуется как высокими модулями подземного стока, так и высокой минерализацией подземных вод.

Существенные колебания показателя подземной химической денудации отмечены в горно-складчатых областях, где он изменяется от 0,13 до 2,78 см/1000 лет.

Наиболее высокие значения показателя подземной химической денудации свойственны зоне альпийской складчатости Европейской части СССР (Кавказ и др.) и омоложенной в кайнозой Джунгаро-Тяньшанской горно-складчатой стране. Средними значениями подземной химической денудации характеризуются герцинские и каледонские структуры Урала, Центрального Казахстана и Саяно-Алтайской области. В горно-складчатых областях, находящихся в районах широкого развития многолетнемерзлых

Рис. 47. Соотношение между подземной химической денудацией и неотектоническими деформациями

1 — изо линии показателя подземной химической денудации, см/1000 лет (а — фактические, б — предполагаемые); 2 — участки со сложными изменениями подземного химического стока, охарактеризованные значением его модуля $g/cm^2 \cdot сек$; 3, 4 — районы, где показатель подземной химической денудации больше величины деформации земной поверхности за неотектонический этап развития; 3 — районы, где химическая денудация и неотектонические деформации обратны по знаку; 4 — районы, где химическая денудация и неотектонические деформации однонаправлены

Подземная химическая денудация на территории СССР и относящихся к ней бассейнов морей

Бассейны морей	Площадь, 10^4 км^2	Показатель подземной химической денудации (HCO_3^-) $\frac{\text{см}}{1000 \text{ лет}}$	Показатель подземной химической денудации (HCO_3^-)			Время, необходимое для снижения земной поверхности на 1 м , лет
			$\text{см}/10^3 \text{ лет}$	$\text{м}/10^6 \text{ лет}$	$\text{м}/30 \cdot 10^6 \text{ лет}$	
Баренцева и Белого	1062	0,44	0,59	5,9	177	170 000
Балтийского	596	0,396	0,60	6,0	180	167 000
Черного и Азовского	1324	0,50	0,69	6,9	207	145 000
Каспийского	2226	0,88	1,07	10,7	322	93 500
Карского	5796	0,88	1,07	10,7	165	182 000
Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского	4659	0,26	0,33	3,3	99	303 000
Берингова, Охотского и Чукотского	2260	0,24	0,32	3,2	96	312 000
Аральского моря включая бессточные районы Казахстана и Средней Азии	2837	0,86	0,98	9,8	294	102 000
Всего	20 760	0,45	0,605	6,05	182	165 000

пород, отмечены сравнительно невысокие значения показателя подземной химической денудации (Байкальская, Верхояно-Чукотская, Таймырская и другие области).

Резкие отличия наблюдаются между величинами подземной химической денудации в районах распространения многолетней мерзлоты и в районах ее отсутствия; эти величины составляют соответственно 0,414 и 0,834 $\text{см}/1000 \text{ лет}$, в том числе для равнинных и горных районов 0,528 и 0,675 $\text{см}/1000 \text{ лет}$.

Величины показателя подземной химической денудации для бассейнов отдельных морей приведены в табл. 84 и особых пояснений не требуют. Для территории Советского Союза средний показатель химической денудации составляет 0,6 $\text{см}/1000 \text{ лет}$.

Но каково же соотношение между основными экзогенными процессами преобразования земной коры — механической и химической денудацией?

В среднем для территории СССР величина механической эрозии, если ее оценивать стоком взвешенных наносов, равна 472 млн. $\text{т}/\text{год}$ (Лопатин, 1952). Общий вынос растворенных веществ с подземными водами, по нашим данным, составляет 301 млн. $\text{т}/\text{год}$. Таким образом, хотя механическая денудация для территории СССР более чем в 1,5 раза превышает подземную химическую, обе эти величины довольно близки между собой. Как отмечает О. Л. Алекин, в целом для земной поверхности это соотношение значительно больше и составляет примерно 5 : 1. Увеличение механического стока происходит за счет рек экваториальной и примыкающей к ней зон.

Для выявления региональных соотношений между механической и подземной химической денудациями методом совмещения соответствующих карт на территории СССР выделены зоны преобладания того или иного процесса (рис. 46).

Области, где подземная химическая денудация превышает механическую, охватывают большую часть страны. Механическая денудация преобладает лишь в районах интенсивного проявления новейшей тектоники, соответствующих в основном площадям современных горных систем, хотя и здесь абсолютные значения подземной химической денудации значитель-

но больше, чем на остальной территории. Преобладание на этих площадях механической денудации объясняется более резко выраженной ее зависимостью от положения базиса дренирования по сравнению с химической. Пространственно — это горные районы зоны альпийской складчатости Европейской части СССР и прилегающие к ним территории — Джунгаро-Тяньшанская и Саяно-Алтайская горные системы, районы крайнего севера, включая Балтийский щит, а также обширные площади к востоку от Байкала и Лены. Как правило, механическая эрозия доминирует в районах с высокой нормой атмосферных осадков. Кроме того, механическая денудация преобладает над подземной химической денудацией в отдельных районах Европейской части СССР, что связано, очевидно, с интенсивной сельскохозяйственной деятельностью.

Таким образом, практически на территории всех стабильных структур — платформ и плит, а также сильно эродированных горно-складчатых сооружений Урала и Центрального Казахстана подземная химическая денудация преобладает над механической. Эти территории занимают около 64 % общей площади Советского Союза.

Механическая и химическая эрозия или денудация относятся к негативным процессам формирования основных черт современного рельефообразования. Формируется же он, как хорошо известно, в результате новейших тектонических движений земной коры. Средняя амплитуда современных движений (определенная инструментальными методами) весьма велика, по данным Н. И. Николаева, 2—4 см/год и даже более. Эта величина на два порядка выше скорости денудационных процессов.

Однако суммарно поднятие земной коры за более длительный срок, а именно за неоген-четвертичный период значительно меньше, так как неотектонические движения характеризуются постоянной сменой знака, что в конечном итоге приводит к цифрам, сопоставимым с результатами денудационных процессов.

На территории СССР выделяются материковые платформы, характеризующиеся суммарными деформациями донеогеновой поверхности порядка нескольких сотен метров, и области слабого горообразования в зонах до-мезозойской и альпийской складчатости с суммарными деформациями, достигающими нескольких тысяч метров. В пределах этих зон выделяются участки, характеризующиеся положительными и отрицательными значениями суммарных деформаций.

В отличие от неотектонических движений процессы денудации протекают практически с одной и той же скоростью, особенно в районах стабильного тектонического режима. Конечно, за неоген-четвертичный период геологические структуры прошли сложный цикл развития, включающий и морской этап. Поэтому сопоставление неотектонических деформаций и денудационных процессов носит условный характер, который все же позволяет оценить роль этих процессов в развитии земной коры.

В результате сопоставления величин деформации земной поверхности за неотектонический этап истории Земли с показателем подземной химической денудации выделены области преобладания того или иного процесса (рис. 47). Область преобладания подземной химической денудации над неотектоническими деформациями земной коры занимает обширные пространства к западу от Сибирской платформы, за исключением крайних северных районов и зоны активного горообразования на юге в тектонически активной области альпийской складчатости. К ней относятся наиболее стабильные структуры — Русская, Западно-Сибирская и Туранская плиты, а также районы древнего горообразования (Урал и Центральный Казахстан). В климатическом отношении это — зоны достаточного и недостаточного увлажнения. На этой обширной территории выделяются отдельные участки, где преобладают неотектонические деформации, для которых характерны более интенсивные проявления неотектоники и невысокие значения подземной химической денудации.

Область преобладания подземной химической денудации занимает 34 % от общей территории СССР. Она почти полностью совпадает с выделенной ранее областью преобладания химической денудации над механической.

В пределах этой области также выделены участки, где рассмотренные процессы имеют одинаковое или противоположное направление. Подземная химическая денудация всегда имеет отрицательное значение, т. е. способствует снижению дневной поверхности. Неотектонические движения могут иметь как положительное, так и отрицательное значение. Большая часть выделенной области преобладания подземной химической денудации над неотектоническими деформациями характеризуется противоположными направлениями сравниваемых величин. Отрицательные значения их, как правило, приурочены к периферийным участкам, которые обычно совпадают с переходными зонами от платформ к современным горно-складчатым областям, где формируются краевые прогибы.

Таким образом, в районах, где подземная химическая денудация и неотектонические деформации земной коры разнонаправлены, собственно деформация земной поверхности за неотектонический этап развития должна быть несколько больше, а в однонаправленных — наоборот, меньше, чем это предполагается при неотектонических реконструкциях.

Приведенные данные показывают, что подземный химический сток в целом ряде районов Советского Союза является весьма мощным денудационным фактором, превышающим по эффективности иные эндогенные и экзогенные процессы. Его необходимо учитывать при различных геологических построениях как регионального, так и глобального характера.

МИГРАЦИЯ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ РАССОЛАХ И СОВРЕМЕННОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

При формировании высокоминерализованных термальных вод в процессе геохимической миграции вовлекаются не только макрокомпоненты солевого состава, но и целый ряд микрокомпонентов, среди которых большой интерес представляют рудные. Впервые металлоносные термальные рассолы были обнаружены в 1962 г. при буровых работах в Южной Калифорнии в долине Империял (White, Anderson, Grubbs, 1963). Высокие содержания металлов в водах сочетались там с интенсивным современным рудоотложением.

За прошедшее с тех пор время аналогичные воды были обнаружены в различных районах земного шара. М. М. Константинов, ссылаясь на устное сообщение Д. И. Щербакова, указал на отложение сфалерита и галенита из рассолов Челекена, особенно миграции рудных компонентов в высокоминерализованных водах которого рассмотрены ниже. Отложения самородного свинца описаны в устье Гаурдагской скважины в Восточной Туркмении (Казаков и др., 1963). Термальные металлоносные рассолы, разгружающиеся на дне Красного моря, описаны Миллером (Miller a. al., 1966). Достаточно широкая распространенность и масштаб явлений позволяют предполагать, что накопление и перенос рудных компонентов в глубоких артезианских структурах могут играть существенную роль в процессах формирования рудных месторождений.

Особенности миграции рудных компонентов в высокоминерализованных водах

Общая геологическая и гидрогеохимическая характеристика Челекена

■ Полуостров Челекен представляет собой пологую, слабо всхолмленную равнину. Наиболее возвышенной ее частью является хребет Чокрак, протягивающийся в субширотном направлении. Абсолютные отметки по-

верхности хребта не превышают 90—120 м. Склоны его изрезаны многочисленными оврагами, осложняющими рельеф местности. Речная сеть развита слабо и представлена небольшими ручейками, питающимися за счет разгрузки напорных высокоминерализованных вод. Два наиболее крупных озера — Западный (150×28 м) и Розовый Порсугель (180×60 м) являются кратерами грязевых вулканов.

Челекен расположен в северной части Западно-Туркменской впадины, представляющей собой крупную депрессию, выполненную мезозойскими (юра, мел), палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными отложениями. В центральных частях впадины юрские, меловые, палеогеновые и неогеновые толщи погружены на большую глубину, но по ее периферии они выходят на дневную поверхность, слагая обрамляющие горные хребты (Большой и Малый Балхан, Копетдаг). Вся Западно-Туркменская впадина является единым артезианским бассейном. Северная часть его осложнена крупными антиклинальными структурами, приуроченными к трем тектоническим линиям субширотного простирания. Вдоль главной из них, северной, расположены структуры Урунджук, Монжуклы, Небит-Даг, Котурдепе и Челекен. Челекен — это пологая купольная структура (Семенович, 1960). В основании изученного разреза вскрыты породы палеогена, представленные двумя алевритовыми и двумя песчанистыми пачками общей мощностью до 300 м. Выше залегает красноцветная толща неоген-плиоцена, сложенная переслаивающимися песчанистыми и глинистыми слоями. По разрезу красноцветной толщи отмечается уменьшение песчаности сверху вниз. Формирование пород красноцветной толщи происходило в прибрежной зоне опресненного моря типа современного Каспийского. Существовавший в то время жаркий климат обусловил засоление и интенсивное огипсование пород. Это подтверждается изотопным анализом серы в водах и минеральных красноцветных отложениях, состав которой имеет узкие пределы (+6 — +10,8%) и существенно отличается от состава сульфатной серы нормального океанического происхождения (Виноградов и др., 1969). В красноцветной толще выделяются три отдела: нижний, средний и верхний. Первые два общей мощностью 1800 м являются коллекторами месторождений нефти и газа. К верхнему отделу, мощность которого составляет около 1000 м, приурочены высокоминерализованные хлоридные натриевые йодо-бромные воды. Породы верхнего отдела красноцветной толщи обнажаются в ядре брахиантиклинальной складки и слагают хребет Чокрак. По периферии брахиантиклинали красноцветная толща перекрыта отложениями ачкагыльского яруса, представленного тонкослоистыми, плотными зеленовато-серыми мергелями и жирными известковистыми глинами; мощность их 12—53 м. Выше по разрезу залегает толща апшеронского яруса, представленная в нижней части серыми глинами с прослоями вулканического пепла и в верхней — темными, красновато-коричневыми глинами и мергелями с прослоями песков и алевролитов. Толща апшеронского яруса на крыльях брахиантиклинали перекрыта четвертичными отложениями, среди которых четко выделяются бакинский, хазарский, хвалынский и новокаспийский ярусы (рис. 48).

Брахиантиклинальная структура Челекена разбита многочисленными тектоническими нарушениями, связанными с развитием всей Прибалханской депрессии. Основная масса сбросовых нарушений образовалась в апшеронский век. Большинство из них прослеживается до глубины 1000 м в Западном Челекене и до 600 м в северо-восточной части складки. Нарушения могут быть объединены в две основные системы сбросов: 1) Главный челекенский сброс, протягивающийся вдоль южной периферии складки от западного берега до северо-восточной периклинали, и 2) Алигул-Куртепинский сброс, отделяющий западную периклиналь складки и ориентированный к Главному челекенскому сбросу под углом 45°. Эти две системы, наблюдающиеся в верхней части разреза, определяются наличием двух глубинных разломов. Большинство сбросов и зон трещиноватости

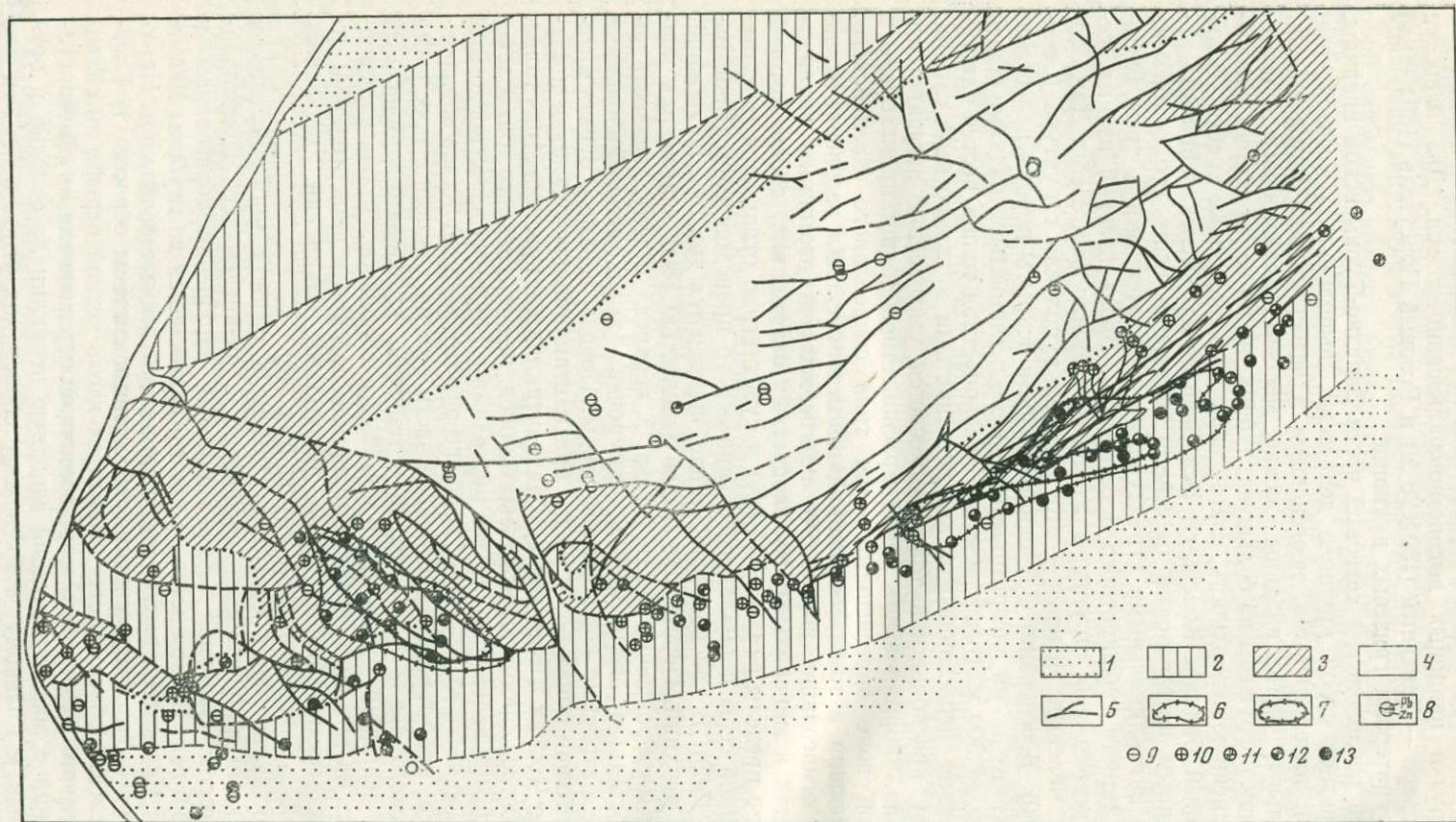


Рис. 48. Схема гидрогеохимических и гидротермических аномалий п-ва Челекен (геологическая основа по А. С. Архипченко)

1 — хазарский ярус; 2 — бакинский ярус; 3 — апшеронский и акчагыльский ярусы; 4 — красноцветная толща; 5 — тектонические нарушения; 6, 7 — гидротермические аномалии: 6 — с температурой 65—70°, 7 — с температурой > 70°; 8 — точки гидрогеохимического опробования на содержание свинца и цинка; 9—13 — содержание металлов, мг/л: 9 — не обнаружено, 10 — < 0,00 п, 11 — ≥ 0,01, 12 — ≥ 0,1, 13 — ≥ 1

выполнены карбонатами (кальцит, арагонит), сульфидами железа, гипсом и местами баритом. Сульфиды железа большей частью представлены массивным тонкозернистым пиритом с незначительной примесью галенита, сфалерита и халькопирита. Вблизи дневной поверхности пирит окислен до ярозита, либо до лимонита. Вмещающие породы в зальбандах минерализованных разломов сильно изменены. Розовато-желтые песчаники и пески вблизи разломов становятся зеленовато-серыми и характеризуются обильной вкрапленностью пирита. Изредка встречается галенит. Коричнево-бурые глины приобретают голубовато-серую и зеленовато-серую окраску. Спектральным анализом в околорудноизмененных породах обнаруживаются десятые — сотые доли процента свинца и сотые — тысячные доли процента цинка.

Подземные воды п-ова Челекен приурочены главным образом к двум стратиграфическим комплексам: отложениям апшеронского яруса и красноцветной толщи. Воды первого водоносного комплекса имеют ограниченное распространение. Выходы их наблюдаются в виде небольших источников на западной периклинали в районе пос. Первого Мая. Запасы водоносного горизонта незначительны, воды минерализованы (< 14 г/л), обладают гидрокарбонатным натриевым составом и в отношении содержания рудных компонентов не представляют интереса.

Породы красноцветной толщи являются на Челекене главным водоносным комплексом. Распределение водоносных горизонтов внутри него неравномерно. Наименьшей обводненностью характеризуется нижний отдел красноцветной толщи, поскольку в породах, слагающих его, преобладают глинистые слои. Естественные выходы на поверхность вод этого горизонта наблюдаются в озерах Западный и Розовый Порсугель, связанных с глубинными тектоническими нарушениями. Так же, как и воды апшеронского горизонта, воды нижнего отдела красноцветной толщи слабоминерализованны и имеют гидрокарбонатный натриевый состав.

Средний отдел красноцветной толщи отличается большей водообильностью, песчаность водовмещающих пород возрастает по сравнению с нижним отделом с 27 до 37%. Воды среднего отдела вскрываются в сводовой части антиклинали разведочными нефтяными скважинами на глубине 1600—1700 м на западе и 900 м на востоке. Вода нередко содержит 50% и более нефти. Химический состав вод аналогичен составу вод нижнего отдела.

Наиболее водообильным является верхний отдел красноцветной толщи. На основании детальных буровых работ в ней выделяется двенадцать водоносных горизонтов, четко прослеживающихся по юго-восточной, южной и западной периферии Челекенской брахиантиклинали. Мощность водоносных горизонтов изменяется от 35 до 95 м, составляя в среднем 50—60 м. Водоносные горизонты сложены серыми, зеленовато-серыми, темно- и светло-коричневыми песками с тонкими прослоями темно- и светло-коричневых глин. Мощность водопроницаемых слоев внутри горизонта колеблется от 0,5 до 15 м. Все водоносные горизонты гидродинамически взаимосвязаны через многочисленные тектонические нарушения. Наиболее крупные из них разрывают и смещают водоносные горизонты один относительно другого, так что номер горизонта на западной периклинали не соответствует этому же номеру на юго-восточном крыле складки. По этим глубинным разломам возможна связь водоносных горизонтов верхнего отдела красной с нижними водоносными комплексами.

Подземные воды всех водоносных горизонтов имеют высокую температуру. Максимальная температура воды на устье скважин составляет 80°C , а в водоносных горизонтах — 92°C . Как общая закономерность, отмечается возрастание температур по мере перехода от верхних к более глубоким водоносным горизонтам. Так, если среднемедианная температура первого — второго горизонта составила 55°C , то в одиннадцатом — двенадцатом она достигла 68°C (замеры производились на устье скважин). Площадное же

распределение температур на территории Челекена, даже в пределах одного и того же горизонта, отличается неравномерностью. Наиболее высокотермальные воды вскрываются скважинами, пробуренными вдоль глубинных тектонических нарушений. По скважинам с температурой воды на устье свыше 70°C можно оконтурить две геотермические аномалии (см. рис. 48). Первая в виде узкой субширотной линии с апофизой на северо-восток приурочена к Главному челекенскому сбросу. Вторая располагается на западной периклинали складки вблизи сочленения Алигул-Куртепинского разлома с продолжением Главного челекенского сброса. На некотором удалении от выделенных аномалий можно провести изолинию 65° , оконтурив территорию с температурами $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем удалении от центра геотермической аномалии температуры вод неравномерно снижаются до $50\text{--}40^{\circ}\text{C}$. На востоке сводовой части антиклинали температуры понижаются до 36 и даже 28°C .

По химическому составу воды верхнего отдела красноцветной толщи хлоридные натриевые с общей минерализацией от 86 до 280 г/л. Наиболее высокоминерализованные воды наблюдаются в породах юго-восточного крыла складки. Величины общей минерализации вод всех водоносных горизонтов в этой части Челекена находятся в пределах от 230 до 280 г/л (рис. 49). В водах западной периклинали общая минерализация изменяется от 86 до 276 г/л. При таком непостоянстве величин все же намечается постепенное уменьшение общей минерализации с глубиной. Очевидно, в ряде случаев воды верхнего отдела красноцветной толщи подпитываются по тектоническим нарушениям слабоминерализованными водами среднего или нижнего отделов.

Наиболее четко этот процесс можно проследить для вод сводовой части антиклинали. На этом участке скважины вскрывают нижнюю часть верх-

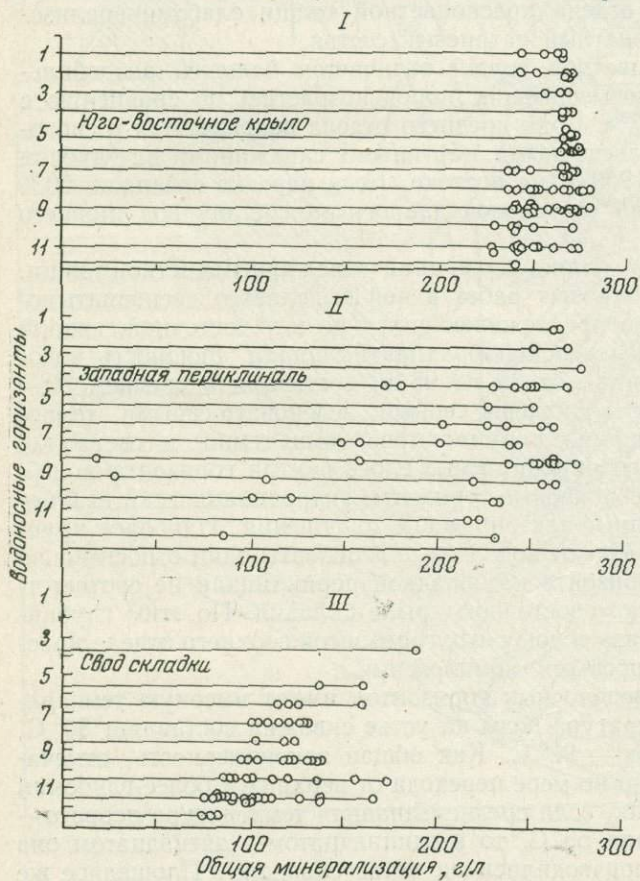
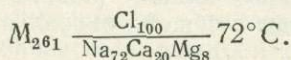


Рис. 49. Зависимость величины общей минерализации от глубины водоносных горизонтов на различных участках Челекенской брахиантиклинали

I — юго-восточное крыло;
II — западная периклинали;
III — свод складки

него отдела красноцветной толщи. Водоносные горизонты здесь более тесно связаны с слабоминерализованными водами среднего отдела, и поэтому с увеличением глубины отбора вод их общая минерализация уменьшается от 185 до 75 г/л (см. рис. 49), а химический состав вод изменяется от хлоридного натриевого до хлоридно-гидрокарбонатного натриевого. Характерной особенностью вод красноцветной толщи является повышенное содержание йода, брома и других микрокомпонентов. Химический состав вод наиболее типичного четвертого горизонта может быть представлен следующим образом:



Воды других водоносных горизонтов верхнего отдела близки по качественному составу к водам четвертого горизонта, хотя количественные характеристики отдельных компонентов могут существенно изменяться (табл. 85).

Величина рН в водах всех водоносных горизонтов изменяется в незначительных пределах от 5,5 до 6,6. Лишь в нижней части верхнего отдела красноцветной толщи с ростом содержания HCO_3^- величина рН поднимается до 7,0; Eh природных вод колеблется от +59 до +144 мв, что свидетельствует о слабовосстановительных условиях в водоносных горизонтах. Это же подтверждается водородно-углеродным газовым составом пластовых вод (Лебедев, Бугельский, 1967; Юргелянец, 1961).

В газовом составе вод, контактирующих с нефтяными залежами, наблюдаются ощутимые количества азота, сероводорода и углекислоты. Сероводород, как правило, обнаруживается в водах первого или второго водоносных горизонтов на глубине 200—250 м. Он присутствует также в ряде природных источников на хребте Чокрак. Наличие сероводорода обуславливает более низкий окислительно-восстановительный потенциал природных растворов. Так, в пробе из скв. У-1 с содержанием сероводорода 1,3%

Таблица 85

Химический состав вод верхнего отдела красноцветной толщи, г/л*

Скважина	Местонахождение	Водоносный горизонт	Eh**, мв	рН**	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Общая минерализация
Э-66	Юго-восточное крыло складки	I	Не опр.		6,6	0,25	163,9	24,56	3,69	70,9	262,75
Э-83	То же	II	Не опр.		0,4	0,25	161,4	27,26	4,16	65,1	257,9
Э-78	» »	VIII	+92	6,0	0,4	0,36	168,2	17,8	2,7	83,26	271,9
Э-79	» »	IX	+124	6,0	8,4	0,23	166,7	22,01	3,82	75,2	267,7
Э-116	» »	X	+134	5,6	10,0	0,2	166,5	23,86	3,74	73,3	267,4
У-1	Западная периклиналь складки	I	-25	—	1,9	0,1	161,0	19,4	2,8	76,38	259,6
Г-10	То же	VIII	Не опр.		1,2	0,42	154,8	17,4	2,3	76,36	250,8
Р-152	» »	IX	+155	6,6	12,0	0,27	145,0	19,4	1,2	89,11	235,6
Р-151	» »	X	Не опр.		—	0,36	15,5	0,34	0,08	9,43	25,35
Э-155	Сводовая часть складки	VII	+46	7,0	Сл.	—	68,5	7,1	2,17	32,2	110,0
Р-43	То же	X	Не опр.		5,0	—	61,06	5,47	1,57	30,4	98,5
Г-39	» »	X	Не опр.		0,58	—	66,3	3,4	1,87	29,2	98,8
Э-188	» »	XI	+14	6,9	23,0	0,07	63,3	4,68	2,89	30,13	101,0
Р-169	» »	XII	Не опр.		0,2	Сл.	46,5	4,54	1,02	23,0	75,0

* Лабораторные определения (Челекен).

** Определения Ю. Ю. Бугельского и Л. М. Лебедева

величина Eh не превышает 25 мв, что характерно для восстановительных условий.

Подводя итог вышесказанному, можно представить разрез водоносных комплексов Челекена в следующем виде: 1) апшеронский ярус — гидрокарбонатные натриевые воды (общая минерализация <14 г/л); 2) красноцветная толща, верхний отдел — хлоридные натриевые рассолы с общей минерализацией 230—280 г/л; 3) красноцветная толща, средний отдел — хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды с общей минерализацией 40—60 г/л; 4) красноцветная толща, нижний отдел — хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды с общей минерализацией 10—20 г/л.

Распределение рудных компонентов в подземных водах Челекена

Особенности химического и газового состава подземных вод Челекена благоприятны для миграции в них рудных элементов. Наибольшее их количество наблюдается в водах верхнего отдела красноцветной толщи, в которых обнаружены аномальные, на много порядков превышающие кларковые содержания таких элементов, как свинец, цинк, кадмий, медь, мышьяк. Наиболее детально изучалось поведение в водах свинца и цинка. Гидрогеохимическое опробование Челекенской брахиантиклинали показало, что распределение этих элементов по площади и в вертикальном разрезе водоносных горизонтов неравномерно. Из вариационных кривых (рис. 50) видно, что наиболее часто встречающиеся содержания свинца в водах юго-восточного крыла антиклинали колеблются от 0,1 до 1,0 мг/л. Некоторый

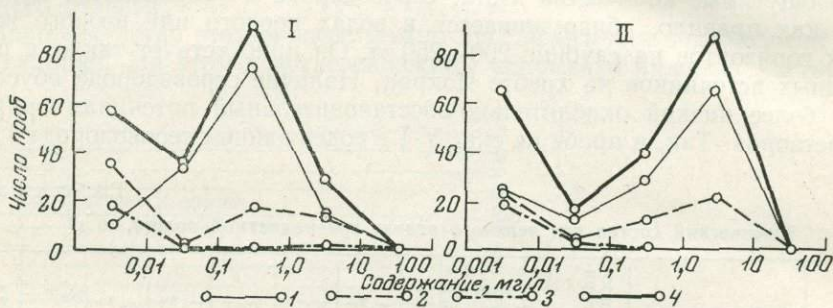


Рис. 50. Вариационные кривые распределения свинца (I) и цинка (II) в водах различных участков Челекенской брахиантиклинали

1 — кривая распределения металлов в водах юго-восточного крыла; 2 — кривая распределения металлов в водах западной периклинали; 3 — кривая распределения металлов в водах сводовой части; 4 — суммарная кривая распределения металлов

максимум частот встречаемости отмечается в этом же интервале для свинца в водах западной периклинали. В то же время мода кривой свинца для западного участка располагается в интервале содержания от 0,001 до 0,01 мг/л. В этом же интервале наиболее часто свинец встречается в водах сводового участка антиклинали. Анализ графика показывает, что наиболее высокие содержания свинца приурочены главным образом к юго-восточному крылу складки и в значительно меньшей степени к ее западной периклинали. Приблизительно такая же закономерность отмечается в площадном распространении цинка, с той лишь разницей, что наиболее часто встречающиеся содержания его на порядок выше содержаний свинца (см. рис. 50).

Сопоставив данные о распределении металлов с данными общего химического анализа подземных вод различных водоносных комплексов, можно отметить, что наиболее обогащены металлами высокоминерализованные воды верхнего отдела красноцветной толщи, вскрытые скважинами на юго-восточном участке (рис. 51). В меньших количествах и более редко обна-

руживаются металлы в водах западной периклинали, где рассолы верхнего отдела нередко смешиваются с менее минерализованными водами среднего отдела красноцветной толщи. На сводовом участке, где скважинами нередко вскрываются еще менее минерализованные воды среднего отдела красноцветной толщи, содержание металлов обычно не превышает 0,01 мг/л. В то же время в пределах самого верхнего отдела установить четкую зависимость между общей минерализацией вод и содержаниями в них металлов не представляется возможным. Не устанавливается четкая закономерность и в вертикальном распределении металлов в водах внутри верхнего отдела. Независимо от глубины воды одного и того же водоносного горизонта и сходного химического состава часто содержат самые различные количества металлов — от 0,001 до нескольких миллиграммов в литре.

Установить закономерность распределения металлов в водах верхнего отдела позволило детальное площадное гидрогеохимическое опробование, которое показало, что их аномальные содержания в водах всех горизонтов обнаруживаются в пределах двух строго определенных участков (см. рис. 48). Первый из них расположен в пределах юго-восточного крыла складки и приурочен к системе продольных ступенчатых нарушений, параллельных оси складки, образующих Главный челекенский сброс. Второй участок расположен на западной периклинали складки и приурочен к Алигул-Куртепинской системе сбросов. Сопоставление карты гидрогеохимического опробования со структурной картой подошвы красноцветной толщи (Семенович, 1960) показало, что выявленные аномалии приурочены к двум системам глубинных разломов (Лебедев, Бугельский, 1967). Наибо-

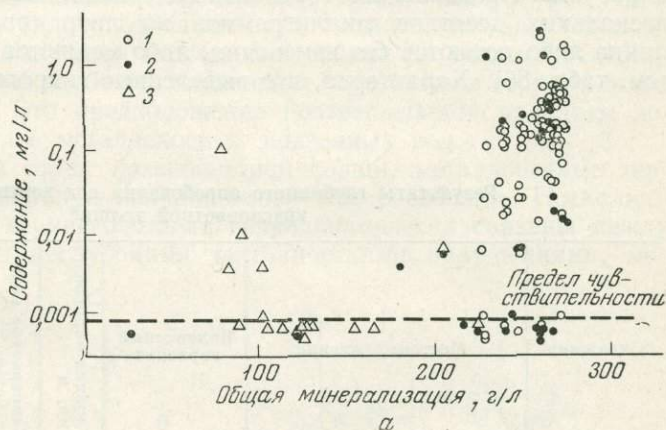
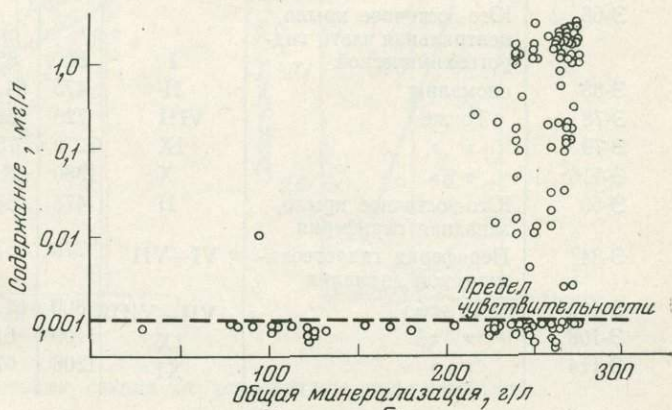


Рис. 51. Зависимость содержаний свинца (а), цинка (б) от общей минерализации подземных вод на различных участках Челекенской брахиантиклинали

Пробы отобраны: 1 — на юго-восточном крыле, 2 — на западной периклинали, 3 — в сводовой части



б

лее четкая пространственная приуроченность к разломам отмечается для свинца. Контуры аномалий с повышенными содержаниями цинка и мышьяка повторяют контуры свинцовых аномалий, но охватывают большие площади.

В пределах гидрогеохимических аномалий при участии Л. М. Лебедева проведено вертикальное опробование вод, выполненное с помощью проботорборника «Приз-2» из различных водоносных горизонтов верхнего отдела красноцветной толщи непосредственно в пределах водовмещающего пласта. Перед отбором глубинных проб опробовались воды из устья самоизливающихся скважин. Анализ параллельных проб показывает, что содержания свинца

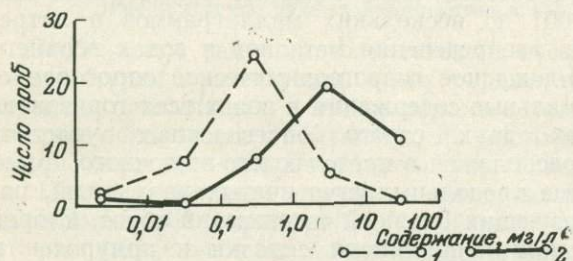


Рис. 52. Вариационные кривые содержания свинца в водах, отобранных из устья скважин и непосредственно в пределах водоносного пласта

Пробы отобраны: 1 — на устье скважин; 2 — на глубине

в водах в пределах водоносного пласта обычно в 10, а иногда и 50 раз выше, чем в водах, отобранных из устья скважины (табл. 86, рис. 52). На площади гидрогеохимических аномалий по мере возрастания глубины опробуемого водоносного горизонта содержания свинца увеличиваются до нескольких десятков миллиграммов на литр (рис. 53). Содержания же цинка либо остаются без изменения, либо меняются крайне незначительно (см. табл. 86). Характерно, что выделенные гидрогеохимические аномалии

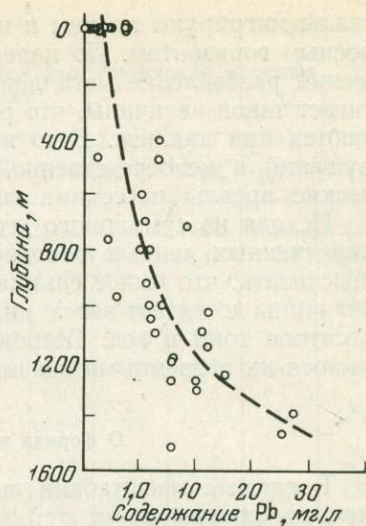
Таблица 86

Результаты глубинного опробования вод верхнего отдела красноцветной толщи*

Скважина	Местонахождение	Водоносный горизонт	Глубина опробования, м	Температура воды на устье, °С	Содержание Pb, мг/л в пробах, отобранных		Содержания Zn, мг/л, в пробах, отобранных	
					на устье	с глубины	на устье	с глубины
Э-66	Юго-восточное крыло, центральная часть гидрогеохимической аномалии	I	800	65	0,2	2,0	1,1	2,2
Э-83		II	475	64,5	0,7	3,0	2,0	2,0
Э-78	То же	VIII	720	62	0,75	8,0	3,6	3,6
Э-79	» »	IX	1270	75	3,0	11,0	4,4	4,6
Э-116	» »	X	1380	68,8	2,8	27,0	3,2	3,6
Э-63	Юго-восточное крыло, западная периферия	II	475	54	0,02	0,2	0,01	0,06
Э-84	Периферия гидрогеохимической аномалии	VI—VII	770	57	0,2	0,4	0,4	0,4
Э-103	То же	VII—VIII	800	61,5	0,02	1,0	0,2	0,2
Э-108	» »	IX	1100	61	0,2	2,4	0,2	0,2
Э-114	» »	XI	1200	67	0,2	5,8	1,4	1,3

* Аналитики Л. А. Матвеева, В. М. Степашкина.

Рис. 53. Изменение содержания свинца в подземных водах по мере увеличения глубины опробования



совпадают по площади с геотермическими аномалиями (см. рис. 48). Между содержаниями металлов и температурой подземных вод существует довольно четкая коррелятивная зависимость. Из рис. 54 видно, что среднемедианное содержание свинца в водах с температурой до 50°C составляет $0,02\text{ мг/л}$. При температурах $50 - 60^{\circ}\text{C}$ среднемедианное содержание свинца достигает $0,1\text{ мг/л}$, а в водах с температурой свыше 70°C — около $0,8\text{ мг/л}$.

Аналогичная зависимость наблюдается и для цинка. Несмотря на значительную амплитуду колебаний концентраций цинка в водах с низкими температурами, среднемедианные содержания в интервале до 60°C составляют всего $0,005\text{ мг/л}$. В то же время в водах с температурами свыше 70°C низкие содержания цинка почти не обнаруживаются, а среднемедианные составляют $1,5\text{ мг/л}$ (рис. 55).

Пространственное совпадение геотермических и гидрогеохимических аномалий и тесная коррелятивная зависимость между температурой вод и содержаниями в них металлов позволяют предположить, что как тепловой поток, так и металлы выносятся подземными водами по мощным тектоническим разломам из более глубоких водоносных горизонтов в верхний отдел красноцветной толщи. Это предположение подтверждается наличием водорода в газовом составе металлоносных подземных вод.

Попадая в верхний отдел красноцветной толщ, металлоносные термальные воды смешиваются с находящимися там рассолами. Поскольку водоносные горизонты верхнего отдела гидродинамически связаны между собой многочисленными неглубокими тектоническими нарушениями, ме-

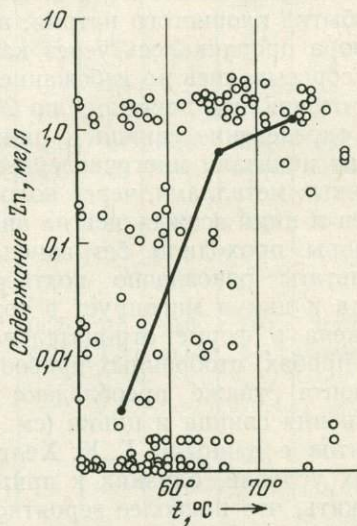
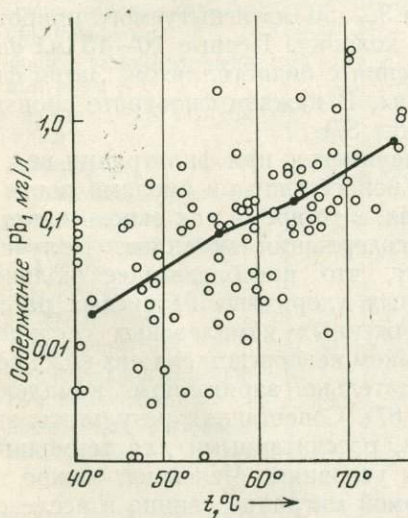


Рис. 54. Зависимость содержания свинца от температуры подземных вод

Рис. 55. Зависимость содержания цинка от температуры подземных вод

таллы мигрируют по ним и неравномерно распространяются по всем водоносным горизонтам. По мере удаления от глубинных тектонических нарушений разбавление металлоносных вод неметаллоносными рассолами достигает такой величины, что рудные компоненты рассеиваются и не улавливаются при анализе. В то же время вдоль глубинных тектонических нарушений в непосредственной близости к ним образуются гидрогеохимические ареалы рассеяния свинца, цинка, мышьяка и других металлов.

Исходя из суммарного дебита металлоносных рассолов и статистически усредненных данных о содержаниях в них рудных компонентов, можно подсчитать, что вынос свинца составляет свыше 100 т в год. Аналогичной величины достигает вынос цинка. Медь выносится в количестве нескольких десятков тонн в год. Широкий круг мигрирующих элементов и размеры выноса их подземными водами представляют практический интерес.

О формах миграции рудных компонентов

В связи с масштабами выноса и отложения рудных компонентов высокоминерализованными термальными водами Челекена большой интерес представляет выяснение форм миграции этих компонентов. Еще в 1966 г. было обращено внимание на то, что свинец и цинк — элементы близкие в процессах геохимической миграции — по-разному ведут себя при взаимодействии металлосодержащих рассолов с водами верхних горизонтов, обогащенных сероводородом. На сероводородном барьере наблюдалась резкое уменьшение содержания цинка в водах, сопровождающееся выпадением мощных корок сфалерита. Содержание свинца при этом не изменялись, а отложение галенита происходило в ничтожном количестве. Инертность свинца на сероводородном геохимическом барьере позволяет предположить, что свинец в природных рассолах мигрирует не в виде простых положительно заряженных Pb^{2+} , а в виде более сложных комплексных соединений.

Чтобы обнаружить эти комплексы использовались ионообменные смолы. Для экспериментов были подобраны пары колонок катионитов и анионитов. В качестве катионитов использовались КУ-2, в качестве анионитов АВ-17 с примесью 8% ДВБ. И катиониты и аниониты заряжались в течение четырех дней искусственно приготовленным рассолом хлористого натрия с концентрацией 240 мг/л. После этого смолы отмывались бидистиллятом от избытка хлористого натрия, а затем 30—50 мл испытуемого природного раствора пропускалось через каждую колонку. Первые 10—15 мл фильтрата сбрасывались во избежание смешения с бидистиллятом. Затем фильтраты отбирались порциями по 20—25 мл. В каждом фильтрате производилось определение свинца и цинка (табл. 87).

Как показали многочисленные эксперименты при фильтрации вод, обогащенных металлами, через колонки с ионообменными смолами почти весь свинец и цинк осаждались на анионитах, в то время как сквозь катиониты растворы проходили без изменения содержания металлов. Полученные результаты однозначно подтверждают, что преобладающее количество свинца и цинка мигрирует в термальных хлоридных натриевых рассолах Челекена в форме отрицательно заряженных комплексных соединений.

В пробах, отобранных пробоотборником непосредственно из водонесного горизонта, также преобладают отрицательно заряженные комплексные соединения свинца и цинка (см. табл. 87). Сопоставляя результаты экспериментов с данными Г. К. Хелгессона, рассчитанными для термодинамических условий, близких к природным условиям Челекена, можно предположить, что наиболее вероятной формой миграции свинца в исследованных водах является комплексный ион $PbCl_4^{2-}$. Обнаруженные в ходе экспериментов отрицательно заряженные соединения цинка также позволяют предположить миграцию его в виде хлоридных комплексов. Это не противо-

Результаты экспериментов по выделению комплексных соединений металлов на ионообменных смолах*

Проба	Объем, мл	Катионит КУ-2				Аионит АВ-17 с примесью 8% ДВБ			
		Рb		Zn		Рb		Zn	
		мг/л	мкг	мг/л	мкг	мг/л	мкг	мг/л	мкг
Вода из скв. Г-18	50	1,0	50	4,0	200	1,0	50	4,0	200
I фильтр	25	0,9	22,5	4,0	100	0,05	1,2	—	—
II фильтр	25	0,9	22,5	3,6	90	0,3	7,5	—	—
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	45	—	190	—	41,3	—	200
Положительно заряженные ионы	—	—	5	—	10	—	8,7	—	—
Вода из скв. Р-152	50	5,4	270	2,7	135	5,4	270	2,7	137
I фильтр	20	5,4	108	1,7	34	Следы	Следы	Следы	Следы
II фильтр	30	5,4	162	2,7	81	1,8	54,0	0,3	9
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	270	—	115	—	216	—	126
Положительно заряженные ионы	—	—	—	—	20	—	54,0	—	9
Вода из скв. Э-116	30	1	30	3,6	108	1	30	3,6	108
I фильтр	30	1	30	3,6	108	—	—	—	—
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	30	—	108	—	30	—	108
Положительно заряженные ионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вода из скв. Э-99	30	0,8	24	3,4	102	0,8	24	3,4	102
I фильтр	30	0,8	24	3,2	96	Следы	Следы	—	—
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	24	—	96	—	24	—	102
Положительно заряженные ионы	—	—	—	—	6	—	Следы	—	—
Вода из скв. Э-75	30	1,3	39	5,4	162	1,3	39	5,4	162
I фильтр	30	1,3	39	4,8	144	Следы	Следы	—	—
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	39	—	144	—	39	—	162
Положительно заряженные ионы	—	—	—	—	18	—	Следы	—	—
Вода из скв. Э-116 с глубины 1400 м	30	12,8	384,0	1,8	54	12,8	384	1,8	54
I фильтр	30	12,0	360	1,5	45	Следы	Следы	Следы	Следы
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	360	—	45	—	384	—	54
Положительно заряженные ионы	—	—	24	—	9	—	Следы	—	Следы
Вода из скв. Э-119 с глубины 1200 м	30	6,0	180	0,25	7,5	6,0	180	0,25	7,5
I фильтр	30	5,4	162	0,25	7,5	0,02	0,6	Следы	Следы
Отрицательно заряженные комплексы	—	—	162	—	7,5	—	179,4	—	7,5
Положительно заряженные ионы	—	—	18	—	—	—	0,6	—	Следы

* Аналитик В. М. Степашкина

Скв. Э-111 вступила в эксплуатацию 29 июня 1964 г.; глубина забоя 1351 м. Подвесная колонна, опущенная до глубины 1349 м, была перфорирована в интервале 1348—1261 м. Начальный дебит скважины составлял 406 м³/сутки. Через год дебит скважины резко уменьшился до 200 м³/сутки. Произведенными замерами было установлено, что в интервале 1351—1279 м образовалась пробка, заполнившая $\frac{3}{4}$ перфорированного интервала. К июню 1966 г. дебит скважины снизился до 100 м³/сутки, а в сентябре она была поставлена на ремонт. В трубах поднятой 1000-метровой подвесной колонны был обнаружен самородный свинец, образующий на внутренней поверхности труб корочки толщиной от 1 до 5 мм. Проведенные расчеты показали, что за два года в трубах отложилось около 1 т свинца.

Еще более значительные количества самородного свинца были вынесены при промывке скважины. В русле ручья протяженностью около 10 м (между скважиной и котлованом), образовавшегося в процессе промывки, отложилось более 2,5 т порошкового самородного свинца. Количество свинца, унесенного в котлован, определяется в 2—2,5 т. Всего в описываемой скважине в течение двух лет накопилось около 6 т самородного свинца.

Большие количества самородного свинца, также исчисляющиеся в тоннах, отмечались при промывках и многих других скважин месторождения (скв. Э-80 — более 1,5 т, скв. Э-110 — около 1 т, скв. Э-123 — сотни килограммов и т. д.). Самородный свинец отлагается также в руслах ручьев, берущих начало у скважин, свободно изливающихся на берег водохранилища «Алигул». Так, в русле ручья, по которому сбрасываются термальные воды скважины Г-37, было установлено более 1 т тонкокристаллического свинца.

Пробки, образующиеся в области фильтров, состоят из комочков глины и песчинок, сцементированных тонкокристаллическим самородным свинцом (рис. 56). Под микроскопом видно, что свинцовый цемент характеризуется неоднородным строением — местами он представлен очень плотными агрегатами мельчайших зернистых индивидов, на других участках он порист и сложен пластинчатыми, иногда радиально ориентированными индивидами (рис. 57).

Помимо цементации терригенного материала, на участках перфорации самородный свинец отлагается в трубах эксплуатационных колонн и крестовинах в виде натечных образований. Последние представлены в трубах подвесных колонн — плотными корами с ровной поверхностью и характерной вертикально ориентированной штриховкой; в крестовинах скважин образуются, как правило, почковидные агрегаты самородного свинца.

Изучение натечных образований самородного свинца под микроскопом показало, что они представляют собой губчатые агрегаты, сложенные дендритовидными скелетными кристалликами. В отдельных случаях в пористой массе свинца наблюдаются редкие округлые включения самородного серебра. Самородный свинец в естественной среде (в растворе) характеризуется голубовато-серой окраской и довольно сильным металлическим блеском. Будучи изъятым из раствора, на воздухе он тускнеет, покрываясь тонкой пленкой окислов, а в течение 3—4 суток практически полностью окисляется. Свинец, отлагающийся в трубах подвесных колонн, ассоциирует, как правило, с карбонатами кальция и магния. Примесь их к натечным образованиям самородного свинца незначительна и не превышает трех весовых процентов. В очищенном от карбонатов свинце химически установлены примеси: As — 0,60%; Cu — 0,49%; Ag — 0,08% и Sb — 0,02%. Кроме того, спектральным анализом выявляются полукристаллические Zn (от 0,0 до 0 п%), Mo (0,1%), Sr — (0,0 п%), Y — (0,03%) и Ga — (0,000 п%).

Сопоставляя данные об отложении самородного свинца с данными о металлонности и дебитах подземных вод, можно подсчитать количество и составить баланс рудного вещества мигрирующих рудных компонентов,

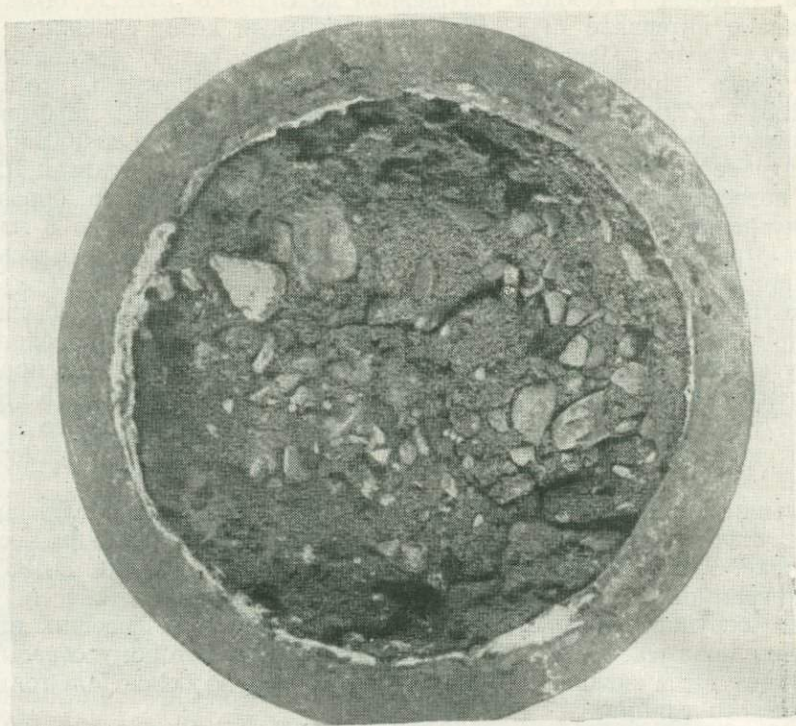


Рис. 56. Самородный свинец, цементирующий комочки глины (свинцовая пробка эксплуатационных труб), увел. в 1,5 раза

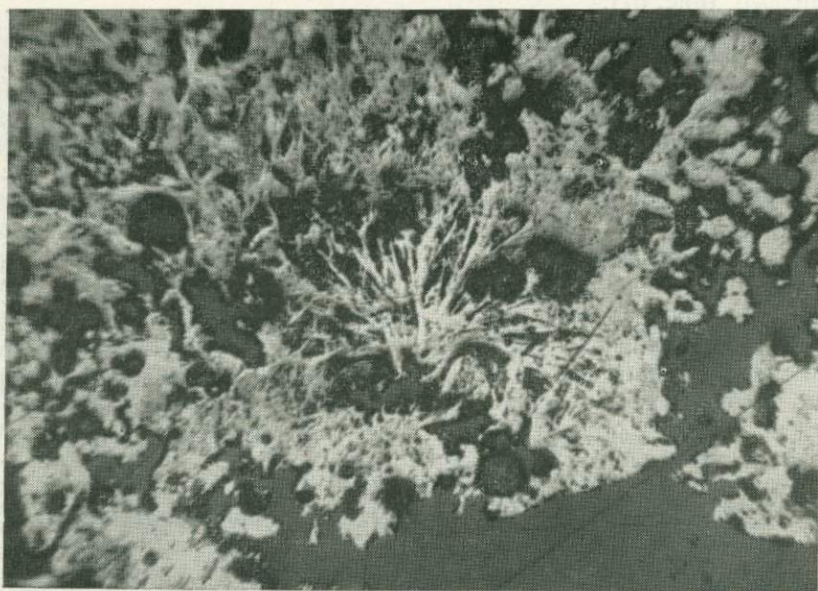


Рис. 57. Радиально-лучистые и губчатые агрегаты самородного свинца (отраженный свет, $\times 130$)

выносимого отдельными скважинами. В качестве примера может быть приведена скв. Э-116, пробуренная на юго-восточном крыле антиклинали.

Скважина пробурена до глубины 1457 м и дренирует десятый водоносный горизонт верхнего отдела красноцветной толщи. За время эксплуатации с марта 1964 г. по февраль 1967 г. дебит скважины постепенно снижался с 435 до 145 м³/сутки вследствие выпадения свинца, образовавшего пробки и натечные корки на внутренней поверхности труб. Анализы глубинных проб показали, что содержание свинца в водах в пределах водоносного горизонта составляло 27 мг/л, в то время как на устье скважины оно не превышало 2,8 мг/л. При подъеме напорных вод по стволу скважины из каждого литра воды должно было отлагаться 24,2 мг свинца, а за период эксплуатации в трубах подвесной колонны должно было отложиться 7,26 т свинца. Расчетные данные подтверждают непосредственным изменением количества отложившегося в скважине свинца.

Образование сульфидов железа в каптажных сооружениях и трубопроводах также весьма характерно для многих скважин Челекенского месторождения, вскрывающих участки сероводородного заражения в различных водоносных горизонтах верхнего красноцвета, а также для многочисленных источников Чокрака.

Первые сведения об образовании пирита в источниках Челекена приведены А. П. Ивановым (1909), которым описаны золотисто-желтые корки пирита, покрывающие поверхность камней, щепок и обрывков канатов, попавших в русла минеральных источников. В больших количествах сульфиды железа образуются в каптажных сооружениях скважин К-5, К-9, У-25, У-1 и др. Наиболее интересна скв. У-1, в каптажном колодце которой происходят интенсивное отложение геля сульфида железа и образование довольно мощных кор пирита.

Эта скважина расположена в пределах урочища Кыр-Кызыл-тепе. Пробурена она в 1908 г. до глубины 311 м и вскрывает первый водоносный горизонт, хлоридные натриево-кальциевые воды которого характеризуются высоким содержанием сероводорода. Скважина вступила в эксплуатацию в 1935 г. (с 1903 по 1935 г. вода скважины не использовалась). В 1949 г. для повышения дебита скважины было проведено снижение уровня излива на 3,2 м. Оголовок скважины был оборудован в виде квадратного зацементированного бассейна размером 1,70×1,65 м. В начале 1962 г. внутренние стенки бассейна были обшиты досками.

Рассолы этой скважины представляют собой сильно разбавленные золи, дисперсной фазой которых является моносульфид железа. Содержание в них сероводорода колеблется от 5,86 до 8,50 мг/л. Температура рассолов варьирует от 56 до 58° С; рН 5,70. Окислительно-восстановительный потенциал (по отношению к нормальному водородному электроду) равен 95 мв в центральной части каптажного бассейна и 74 мв в его краевых участках. В результате коагуляции золь происходит интенсивное отложение геля сульфида железа, который по истечении 5—5,5 месяца переходит в пирит.

При понижении уровня рассолов в каптажном бассейне на его внутренних стенках были обнаружены значительные скопления пирита и геля сульфида железа. Пирит нарастает на доски в виде однородной плотной коры, мощность которой колеблется в пределах 1 см. Поскольку образование пиритовой коры началось после обшивки бассейна досками, период ее формирования определяется в 4—4,5 года (данные 1966 г.). В поперечном сечении кора характеризуется слабо выраженным шестоватым строением. Поверхность ее относительно ровная, слегка шероховатая. При увеличении в 20—25 раз выявляется отчетливое микрочечковидное строение.

В табл. 88 приведены результаты химического анализа шестоватого пирита, из которых видно, что описываемый пирит характеризуется повышенным содержанием мышьяка и незначительной примесью цинка. При отсутствии Na₂O, CaO и других компонентов обусловлено включениями маточного рассола.

Валовой химический состав шестоватого пирита

Компоненты	Содержание, %	Молекуляр- ное количе- ство	Компоненты	Содержание, %	Молекуляр- ное количе- ство	Компоненты	Содержание, %	Молекуляр- ное количе- ство
Fe	44,97	805	SiO ₂	0,37	—	SO ₄ ²⁻	0,29	—
As	0,30	—	CaO	0,04	—	CO ₂	0,23	—
Zn	0,03	—	Na ₂ O	0,25	—	H ₂ O	1,29	—
S	51,32	1602	K ₂ O	0,08	—			

На поверхность пиритовой коры нарастают асимметрично-почковидные образования геля сульфида железа (рис. 58). Гель черного цвета, студнеобразной консистенции. Асимметричная форма почек обусловлена влиянием силы тяжести. Скорость отложения геля сульфида железа на стенках бассейна исключительно велика — слой геля до 2 см формируется в течение 2—2,5 месяцев. При дальнейшем наращивании слой геля начинает сползать со стенок и, отрываясь от них, спускается на дно каптажного бассейна. На различных предметах, опущенных в центральную его часть, гель сульфида железа отлагается в значительно меньших количествах и медленнее, чем на стенках.

На воздухе извлеченный из рассолов гель очень быстро (10—12 часов) окисляется.

Изучение под электронным микроскопом геля сульфида железа, возраст которого не превышал двух с половиной месяцев, показало, что основная масса частиц представлена глобулями и их агрегатами; кроме того, отмечаются кристаллические частицы изометричного габитуса. По предварительным данным рентгенометрического изучения в 2,5-месячном геле сульфидов железа крайне слабо выявляются единичные (основные) линии пирита и канзита. В отложениях геля сульфидов возрастом шесть месяцев обнаруживаются канзит, мельниквит (грейгит) и пирит. Мельниквит в этих отложениях преобладает, составляя около 50 % от всей массы сульфидов (Лебедев и др., 1971 б).

В целом во всех новообразованных сульфидах наиболее распространенной является канзитовая фаза, с которой и начинается раскристаллизация рентгеноаморфного геля. Пирит (в незначительных количествах) появляется в отложениях сульфидов с возрастом 3 месяца, мельниквит (грейгит) появляется лишь в отложениях шестимесячного возраста. Следует отметить, что ни канзит, ни мельниквит не обнаруживаются в плотных пиритовых корках, отложившихся на стенках каптажного колодца и имеющих возраст 4,5 года. Таким образом, канзит и мельниквит являются метастабильными фазами в процессе раскристаллизации геля сульфида железа и образования пиритовых кор.



Рис. 58. Натечные образования геля сульфида железа на затравках, возраст 6 месяцев (натуральная величина)



Рис. 59. Кора сфалерита в трубопроводе

Выявляется закономерная последовательность образования фаз при коагуляции золью сульфида железа: рентгеноаморфный гель сульфида железа — канзит — мельниквит — пирит (стабильная фаза).

Исключительный интерес представляет чан, в который сливаются обогащенные цинком, свинцом и другими металлами воды скважин Р-152, Г-18, Г-40, Г-13 и содержащие сероводород растворы скв. У-1. В этом чане нами были обнаружены сфалерит, пирит и галенит (Лебедев, 1970). Металлоносные хлоридные натриево-кальциевые растворы, поступающие из глубоких водоносных горизонтов, характеризуются высокой температурой ($74,5-80^{\circ}\text{C}$) и специфическим составом газов, среди которых преобладают азот, водород и углеводороды. Растворы, поступающие из скв. У-1, которая вскрывает самый верхний водоносный горизонт, по основному составу практически не отличаются от вод глубоких горизонтов, но характеризуются значительным содержанием сероводорода.

Из скважин Р-152, Г-18, Г-13/40 в чан поступают растворы со средним содержанием цинка $3,6\text{ мг/л}$. В области смешения их с растворами, поступающими из скв. У-1, происходит интенсивное образование сульфида цинка. Температура в области смешения 66°C , $\text{pH} = 6,2$, $E_h +115\text{ мв}$. Характерным является резкое снижение содержания цинка (до $0,3\text{ мг/л}$) в растворах, отобранных в этом участке чана.

Образующийся сфалерит отлагается на стенках чана преимущественно в виде плотных кор с отчетливой микропчелковидной поверхностью, реже он образует гроздевидные натечные агрегаты. Толщина кор варьирует от 3 мм до $1,5\text{ см}$. Наиболее толстые (до 2 см) коры сфалерита наблюдались на доске, погруженной ниже уровня воды в чане и находящейся непосредственно в зоне смешения сероводородных и металлоносных вод. Цвет сфалерита в зависимости от примеси других минеральных фаз изменяется от буровато-серого до бурого.

Под микроскопом в отраженном свете цвет его светло-серый, отражательная способность низкая, изотропен, характерны розовато-желтые и желтые внутренние рефлексы. Выявляется ярко выраженное тонкополосчатое коллоидное строение кор (рис. 59), обусловленное чередованием зон различно окрашенного сфалерита с прослоями сфалерита, содержащего

Химический состав сфалерита

Компоненты	Содержание, %	Молекулярное количество	Компоненты	Содержание, %	Молекулярное количество	Компоненты	Содержание, %	Молекулярное количество
Zn	37,56	575	K ₂ O	0,24	—	CO ₂	2,80	—
Fe	8,82	158	Na ₂ O	2,40	—	SO ₄	1,46	—
Cd	2,86	025	CaO	0,83	—	H ₂ O	3,98	—
Pb	1,48	007	MgO	0,36	—	S	29,00	905
As	0,40	002	SiO ₂	6,36	—			

обильную вкрапленность пирита и галенита, а также с тончайшими мономинеральными прослойками пирита. Нередко в основании корочек отмечаются скопления мелких (0,05—0,2 мм) оолитов сфалерита. В сфалерите отмечаются постоянные (но незначительные по количеству) включения мелких окатанных зерен кварца. Последние заносятся в чан ветром, особенно во время песчаных бурь.

Химический состав сфалерита приведен в табл. 89 (химический анализ проводился в центральной химической лаборатории ИГЕМ, аналитики Ю. С. Нестерова и Г. А. Арапова).

Процесс отложения сфалерита в чане весьма интенсивен. Проведенными экспериментами было установлено, что за 3 месяца образуется кора сфалерита толщиной в 2—2,5 мм. Всего со дна чана было извлечено 0,5 т сфалерита. Следует отметить, что значительные количества сульфида цинка в виде тончайшей взвеси выносятся за пределы чана и отлагаются в трубах выводной магистрали. Седиментация коллоидных частиц цинка в выводной трубе приводит к образованию довольно мощной (до 10—12 см) сфалеритовой коры. При вскрытии трубопровода в 10, 100 и 150 м от чана установлено, что мощность коры сохраняется в указанных выше пределах, а на расстоянии свыше 1,5 км в трубопроводе составляет 2—3 мм. Таким образом, выносящийся из чана в виде суспензии коллоидный сульфид цинка осаждается в выводной магистральной трубе на участке протяженностью около 2 км; количество накопившегося в ней сфалерита определяется в 25—30 т.

Как по масштабам выноса рудных компонентов, так и по интенсивности рудоотложения челекенские термальные рассолы представляют собой пример проявления исключительно мощных современных рудообразующих гидротерм. Приближенные подсчеты ежегодного выноса ряда рудных компонентов в достаточной степени иллюстрируют это.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как было показано выше, в результате взаимодействия подземных вод с горными породами в миграцию вовлекаются огромные массы химических элементов. Все эти геохимические процессы обладают тем или иным энергетическим эффектом, учет которого может в какой-то мере дополнить сведения о балансе тепла в верхних частях земной коры.

Получение правильных представлений о принципиальной роли геохимических преобразований важно еще и потому, что некоторые геологи придерживаются мнения В. М. Лебедева (1954) и Н. В. Белова (1952), которые геохимические преобразования считали главной движущей силой глубинных процессов. Поскольку Д. С. Коржинский (1955) в свое время

убедительно показал ошибочность этих взглядов, останавливаться на их критике мы не будем.

Физико-химические изменения вещества земной коры, происходящие на стадиях его преобразования от донного осадка до консолидированных пород и при выветривании, могут быть выражены более или менее простыми химическими уравнениями. Это дает возможность путем определения знака и количественной оценки тепловых эффектов отдельных реакций подойти к определению энергетики процесса в целом (Зверев, Поляк, 1970; Зверев, 1972).

Как показали В. А. Николаев и В. В. Доливо-Добровольский (1961), Р. Керн и А. Вайсброд (1966), определение теплового эффекта реакций, происходящих в земной коре, может быть выполнено и экспериментально путем определения теплот растворения участвующих в них минералов и с помощью использования стандартных данных.

Тепловой эффект любой реакции

$$\sum_i n_i M_i \rightarrow \sum_j n_j M_j \quad (154)$$

описывается уравнением изменения энтальпии:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_j n_j (H_{298}^0) - \sum_i n_i (H_{298}^0), \quad (155)$$

где H_{298}^0 — стандартная энтальпия образования минералов или ионов в водном растворе, которые в последующих расчетах брались из сводки И. К. Карпова, С. А. Кашика и В. Д. Пампуры (1968).

Поскольку основные массы химических элементов, мигрирующих в водной среде, переходят в нее в самых верхних частях земной коры, ограниченной первыми тысячами метров, температура которых не превышает 100°C , использование стандартных данных с достаточной степенью надежности позволяет судить как о порядке, так и величине тепловых эффектов реакций (Зверев, Поляк, 1970).

Исследованиями советских литологов (Н. М. Страхов, Л. В. Пустовалов, Л. Б. Рухин, Н. Б. Вассоевич, Н. В. Логвиненко, А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов) в комплексе процессов изменения вещества земной коры выделены последовательно сменяющиеся по мере преобразования первичного вещества стадии диагенеза, катагенеза, эпигенеза, метагенеза и метаморфизма, а также (при регрессивном характере протекания процессов изменения) регрессивный эпигенез (по Л. Б. Рухину) и гипергенез.

Стадии гипергенеза, диагенеза, катагенеза и отчасти метагенеза осуществляются в самой верхней части литосферы и сопровождаются привносом — выносом вещества подземными водами, т. е. подземным химическим стоком. На этих стадиях наиболее распространены окислительно-восстановительные превращения минерального вещества (в том числе и в результате жизнедеятельности организмов), явления выщелачивания, реакции растворения, кристаллизации, гидратации и дегидратации.

Гипергенные процессы представляют собой совокупность сложных физико-химических взаимодействий горных пород верхней части земной коры, гидросферы и атмосферы. Под их воздействием происходит разрушение минералов и горных пород, образовавшихся на глубине, возникновение новых минералов, устойчивых в приповерхностных частях земной коры и на ее поверхности. Наиболее характерными гипергенными процессами, которые мы рассмотрим, являются окисление, гидратация, выщелачивание и разрушение минералов под воздействием CO_2 , H_2O и др.

Явления окисления охватывают главным образом зону проникновения атмосферного кислорода в земную кору. Мощность зоны их проявления контролируется глубиной активной циркуляции подземных вод, поскольку основным механизмом поступления кислорода в глубь Земли является захват его инфильтрационными водами. В целом явления окисления имеют экзотермический характер. Наибольшим энергетическим эффектом среди

них отличаются реакции окисления органического вещества $C + O_2 = CO_2$, которые происходят с выделением (в среднем) 94,05 ккал/моль тепла. В тех случаях, когда это вещество образует в земной коре крупные скопления (залежи угля, битумов и т. п.), выделение тепла в результате реакций окисления может сильно разогреть вмещающие породы. Широко известна, например, локальная термоаномалия Янгантау в Башкирии. Здесь в нижнепермских битуминозных мергелях (содержание битумов от 2,2 до 14,8 %) на глубине около 90 м от дневной поверхности температура достигает 400° (Пилипенко, 1966), а общее количество выделяющегося тепла — 31 000 ккал/сек. Расчеты Г. Ф. Пилипенко показывают, что в настоящее время плотность теплового потока в пределах аномалии составляет $40 \cdot 10^{-6}$ ккал/см²·сек.

Аналогичный характер имеют и реакции окисления неорганического вещества. В этом отношении типичны реакции окисления сульфидных руд (пирита, халькопирита, сфалерита и т. п.), особенно интенсивно развивающиеся в местах приповерхностного залегания рудных тел, где они активно омываются богатыми кислородом подземными водами. Окисление халькопирита может быть в этих условиях выражено уравнением $CuFeS_2 + 4 O_2 + 2 H_2O = CuSO_4 + Fe(OH)_2 + H_2SO_4$, стандартный тепловой эффект которого $(H_{298}^0)_{реакц} = 342,5$ ккал/моль. Отнеся общий тепловой эффект реакции к массе вещества, участвующего в ней, находим, что тепловой эффект реакции $\Delta H = 1,85$ ккал/г.

Таким образом, полное окисление рудопоявления халькопирита, имеющего размеры $2 \times 10 \times 100$ м³ (с содержанием сульфида 85 %, что характерно, например, для алтайских полиметаллических месторождений), приведет к выделению тепла в количестве $13 \cdot 10^{15}$ ккал. При средней интенсивности окисления рудной залежи 0,04 см/год плотность теплового потока составит $10 \cdot 10^{-6}$ ккал/сек·см². Подобные термоаномалии под названием «подземные пожары» неоднократно описаны в литературе для многих колчеданных месторождений (Щербаков, 1968).

При окислении органического и неорганического вещества, рассеянного в толще осадочных пород, тепловой эффект будет на несколько порядков ниже и не сможет оказать заметного влияния на тепловой режим недр.

В верхних слоях литосферы широко распространены явления растворения (выщелачивания), обусловленные взаимодействием вещества земной коры с подземными водами. Все природные химические соединения в той или иной мере растворимы в воде. Однако с энергетической точки зрения более или менее важное значение имеют процессы выщелачивания только хорошо растворимых горных пород — таких, как каменная и другие соли, гипс, доломиты и известняки. Растворение кальцита, гипса, ангидрита и доломита происходит с выделением тепла, а галита — с поглощением (табл. 90).

Таблица 90

Тепловой эффект (ΔH_{298}^0) реакций растворения — кристаллизации

Минерал	Уравнение реакции	Тепловой эффект реакции, ккал/моль	Масса вещества, участвующего в реакции, г	Удельный тепловой эффект реакции, ккал/г
Кальцит	$CaCO_{3ТВ} \rightleftharpoons Ca_B^{2+} + CO_{3B}^{2-}$	$\mp 2,95$	100	$\mp 29,5$
Доломит	$CaMg(CO_3)_{2ТВ} \rightleftharpoons Ca_B^{2+} + Mg_B^{2+} + 2CO_{3B}^{2-}$	$\mp 7,44$	184	$\mp 40,4$
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{ТВ} \rightleftharpoons Ca_B^{2+} + SO_{4B}^{2-} + 2H_2O$	$\mp 0,246$	172	$\mp 1,4$
Ангидрит	$CaSO_{4ТВ} \rightleftharpoons Ca_B^{2+} + SO_{4B}^{2-}$	$\mp 4,25$	136	$\mp 31,2$
Галит	$NaCl \rightleftharpoons Na_B^+ + Cl_B^-$	$\pm 0,929$	58,5	$\pm 15,9$

Переходя в раствор, вещество перемещается с подземными водами. Балансовые гидрогеохимические расчеты позволяют выяснить интенсивность рассматриваемых процессов. В случае растворения она выражается мощностью выщелачивающихся пород за единицу времени. Зная этот показатель и тепловой эффект реакции, можно оценить геоэнергетическое значение процесса. Количество выделяющегося (поглощающегося) тепла определяется соотношением

$$Q_T = h \cdot \gamma \cdot F (\Delta H_{298}^0)_{\text{реакц}}, \quad (156)$$

где h — интенсивность выщелачивания; γ — объемный вес карстующихся пород; F — площадь их распространения.

Интенсивность выщелачивания нижнеюрских известняков Яйлы в Крымских горах составляет 0,004 см/год (Родионов, 1958). Следовательно, на площади их распространения за счет растворения выделяется примерно $8 \cdot 10^{-9}$ кал/сек·см² тепла. Аналогичный процесс в меловых известняках Сочи-Мацестинского района Кавказа сопровождается выделением $9 \times 9 \cdot 10^{-9}$ кал/сек·см². Выщелачивание пермских гипсов Горьковско-Алтырских поднятий с интенсивностью 0,043 см/год (Зверев, 1967а) характеризуется выделением $6 \cdot 10^{-9}$ кал/сек·см². На соляных куполах, где интенсивность выщелачивания в зависимости от гидрогеологических условий варьирует: [например, в Прикаспии на Баскунчакском массиве она равна 0,32 см/год, а на Индерском — только 0,037 см/год (Короткевич, 1970)], происходит, наоборот, поглощение тепла в количестве от 0,33 до $0,38 \cdot 10^{-6}$ кал/сек·см². Полное же выщелачивание 100-метрового блока известняков будет сопровождаться выделением $8,9 \cdot 10^{15}$ кал, а каменной соли — поглощением $3,5 \cdot 10^{15}$ кал.

Подземный химический сток, за вычетом солей атмосферного происхождения, образуется в основном в результате выщелачивания водовмещающих и контактирующих с ними горных пород. Поэтому можно допустить, что наиболее распространенные в подземных водах ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} образуются в результате растворения известняков, доломитов, гипсов, ангидритов и каменной соли. Беря за основу данные о подземном химическом стоке (приведенные выше), можно условно определить, что с территории СССР выносятся (т/год): $62 \cdot 10^6$ NaCl, $25 \cdot 10^6$ CaCO₃, $87 \cdot 10^6$ CaMg(CO₃)₂ и $31,2 \cdot 10^6$ CaSO₄. Тепловой эффект растворения приведенных количеств солей составляет (кал/год): для NaCl + $9,8 \cdot 10^{14}$, для CaCO₃ — $7,4 \cdot 10^{14}$, для CaMg(CO₃)₂ — $3,5 \cdot 10^{14}$ и для CaSO₄ — $22 \cdot 10^{14}$. Суммируя эти результаты, можно подойти и к определению теплового эффекта выщелачивания горных пород подземными водами, который для территории СССР составит $5,5 \cdot 10^{15}$ кал/год, или $8,3 \cdot 10^{-9}$ кал/сек·см², т. е. на два порядка ниже среднего теплового потока на континентах (Поляк, Смирнов, 1966).

Широко распространены в зоне гипергенеза процессы разрушения силикатов, приводящие к образованию глин: каолинита, монтмориллонита, галлуазита и т. п. В качестве примера рассмотрим реакции каолинитизации калиевых, натриевых и кальциевых полевых шпатов, происходящие под воздействием воды и CO₂ (табл. 91). В среднем их тепловой эффект составляет 34,6 кал/г. Однако поскольку интенсивность каолинитизации значительно меньше интенсивности выщелачивания, то и вызываемый этим и подобными процессами региональный тепловой эффект также весьма невелик.

Рассмотрение теплового эффекта реакций, происходящих в зоне гипергенеза, показывает, что большинство из них имеет экзотермический характер, однако количество выделяющегося тепла в подавляющем большинстве случаев намного ниже средних тепловых потоков Земли. Представляется, что этот эффект полностью компенсируется колебанием температур в гелиотермозоне.

Тепловой эффект (ΔH_{298}^0) реакций выветривания (каолинитизации)

Реакции *	Тепловой эффект реакции ккал/моль	Масса исходной горной породы, г	Удельный тепловой эффект реакции, ккал/г
$2\text{Or}^* + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Klt} + 4\text{Q} + \text{K}_2\text{CO}_3$	-19,8	556	-35,5
$2\text{Ab} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Klt} + 4\text{Q} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	-9,7	524	-18,5
$2\text{An} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Klt} + 4\text{Q} + \text{CaCO}_3$	-28,8	576	-50

* Q — кварц, Or — ортоклаз, Ab — альбит, An — анортит и Klt — каолинит.

Процессы начального преобразования осадочных горных пород подразделяются на стадии катагенеза и метагенеза (Логвиненко, 1968). Наиболее характерным и общим процессом на этих стадиях является уплотнение горных пород, обусловленное нагрузкой вышележащих толщ. Попытка энергетической оценки этого процесса была сделана П. Ф. Шведовым (1966), который указывает, что происходящее при захоронении глинистых отложений в результате их уплотнения (под действием нагрузки вышележащих пород больше 250 кг/см^2) уменьшение удельной поверхности частиц скелета приводит к выделению тепла. Запас поверхностной энергии глинистых частиц составляет, по его мнению, 1200 ккал на 1 м^3 неуплотненной породы.

Используя эти данные, можно подсчитать, что при уплотнении глинистых толщ первоначальной мощностью 1 км в течение одного миллиона лет выделение тепла составит $0,4 \cdot 10^{-8} \text{ ккал/сек} \cdot \text{см}^2$.

В то же время большинство физико-химических превращений, происходящих на стадиях катагенеза и начального метагенеза, не имеет общего характера, а ограничивается лишь отдельными, свойственными тем или иным природным условиям процессами: такими как растворение — кристаллизация, метасоматические преобразования, гидратация — дегидратация. Энергетический эффект этих процессов сравнительно невелик и, что самое главное, не имеет четко выраженной направленности. Так, наиболее распространенный процесс перекристаллизации песчаных, глинистых и карбонатных пород фактически состоит из двух энергетически разнонаправленных реакций: растворения и кристаллизации, суммарный энергетический эффект которых должен стремиться к 0.

Одним из наиболее характерных процессов преобразования вещества на стадии эпигенеза являются реакции гидратации — дегидратации. На ранних стадиях изменения пород эти явления охватывают минеральные соединения, содержащие кристаллизационную воду (типа гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Выделение кристаллизационной воды является эндотермическим процессом. Например, в случае дегидратации гипса общий тепловой эффект реакции равен $+40 \text{ ккал/моль}$ (удельный тепловой эффект $+23,2 \text{ ккал/г}$). Полная дегидратация стометровой толщи гипса, занимающей площадь 1 км^2 , сопровождается поглощением $5,34 \cdot 10^{15} \text{ ккал}$. При гидратации этой толщи в течение 100 тыс. лет будет выделяться $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ ккал/сек} \cdot \text{см}^2$.

Резюмируя изложенное выше, можно подчеркнуть, что, во-первых, большинство процессов, реализующихся на стадиях эпигенеза, имеют как экзотермический, так и эндотермический характер, и, во-вторых, энергетический эффект их не велик, в связи с чем они не могут оказать заметного влияния на тепловой режим недр.

В то же время экзотермическим эффектом обладают процессы гидротермального метаморфизма. В качестве примера можно привести Паужетское

месторождение парогидротерм, характеризующееся увеличением температур в зоне наиболее интенсивного изменения пород, на глубинах 100—400 м.

Здесь в результате воздействия гидротерм в туфах дацита и туфобрекчиях андезито-базальта выделены последовательно сменяющие одна другую зоны современной пропилитизации, серицитизации, цеолитизации, деанортизации, альбитизации и т. д. (Набоко, 1963). Суммарная мощность измененных пород достигает 600 м. В приповерхностной зоне гидротермальные растворы охлаждаются под влиянием водовмещающих пород, отдающих тепло земной поверхности, и, стремясь противодействовать охлаждающему

Таблица 92

Тепловой эффект (ΔH_{298}^0) гидротермального метаморфизма плагиоклазов

Характер метасоматического преобразования	Метасоматические реакции	H_{298}^0 реакции, ккал	Удельный тепловой эффект реакции H_{298}^0 , ккал/г	Массив исходной горной породы, %
Каолинитизация	$2Ab^* + 2HCl + H_2O = Klt \times 3O + 2NaCl$	-32,9	524	-63
	$2An + 2HCl + H_2O = Klt + CaCl_2$	-9,6	278	-34,5
Цеолитизация	$An + 2O + 4H_2O = Lm$	-15,7	398	-39,4
	$An + 2H_2O = Lw$	-15,4	278	-55,5
Серицитизация	$3An + H_2O + KOH + 3CO_2 = 2Msc + 3Cal$	-98,7	834	-117

* Ab — альбит, Klt — каолинит, An — анортит, Lm — ломонит, Lw — лавснит, Msc — мусковит, Cal — кальцит.

влиянию, метасоматически заменяют магматогенные минералы гидротермальными.

Рассмотрим реакции метасоматического изменения плагиоклазов (табл. 92), являющихся основными породообразующими минералами. Средний тепловой эффект этих реакций составляет $-52,4$ ккал/г первоначальной породы.

По В. В. Аверьеву (1966), время существования Паужетской гидротермальной системы насчитывает примерно 10 000 лет. Если допустить, что вся гидротермально метаморфизованная толща подвергалась однократному изменению с тепловым эффектом, характерным для процесса преобразования плагиоклазов, то в результате реализации подобных условий, без учета потерь тепла на нагревание, возникает тепловой поток с плотностью $2,4 \cdot 10^{-5}$ ккал/сек·см², что составляет примерно 20% от наблюдаемого теплового потока в пределах Паужетской гидротермальной системы (Аверьев и др., 1965). Эти результаты близки к данным А. Дж. Эллиса (1965).

Следовательно, гидротермальный метаморфизм пород вносит весьма существенный вклад в тепловой баланс гидротермальных систем, поддерживает их деятельность более длительное время и на более высоком уровне, чем это было бы при наличии лишь одного источника эндогенного происхождения, будь то остывающее магматическое тело или глубинный теплоноситель. Осредненные результаты определения тепловых эффектов наиболее важных геохимических реакций, связанных с превращением вещества из твердой в жидкую фазу, и количества тепла, выделяющегося или поглощающегося при осуществлении их в природных условиях, сведены в табл. 93.

Тепловой эффект гидрогеохимических процессов в природных условиях

Стадии преобразования вещества земной коры	Характер процессов физико-химического преобразования вещества	Удельный тепловой эффект геохимических и метаморфических реакций, кал/г	Количество тепловой энергии, выделяющейся при реализации процесса кал/сек.см ²
Гипергенез	Окисление органики	-5000*	до $-4 \cdot 10^{-5}$
	сульфидов	-2000	до -10^{-5}
Катагенез	Разложение минералов, каолинитизация	-(20-50)	-10^{-9}
	Растворение известняков, гипса	-(2-30)	-10^{-8}
	каменной соли	+15	$+(3-4) \cdot 10^{-7}$
Гидротермальный метаморфизм	Растворение \rightleftharpoons кристаллизация	$\pm(2-30)$	$\pm 10^{-9}$
	Гидратация \rightleftharpoons дегидратация	± 20	$\pm 10^{-9}$
Гидротермальный метаморфизм	Цеолизитизация } Серицитизация }	-(30-110)	-10^{-5}

* Знак минус характеризует экзотермический процесс, плюс — эндотермический.

Можно считать, что тепловые эффекты различных геохимических реакций в своем большинстве (за исключением процессов окисления) имеют один и тот же порядок и соизмеримы друг с другом. Геоэнергетический эффект различных природных реакций определяется скоростью их реализации, которая весьма мала, и заметен лишь в геологическом масштабе.

Следовательно, энергетический эффект подавляющего большинства геохимических процессов, связанных с взаимодействием воды и горных пород, в том числе подземного химического стока, значительно меньше кондуктивного теплового потока. Эти процессы не могут являться основным источником глубинного тепла. Исключение составляют отдельные локальные процессы, создающие напряженный тепловой режим в местах их осуществления. В целом же гидрогеохимические процессы приводят лишь к превращению внутриземной энергии из одной формы в другую и перераспределению ее между различными зонами земного шара. Эти процессы фактически не меняют общепланетарного соотношения между приходом и расходом глубинной энергии, занимая, таким образом, положение между ее первоначальными источниками и способами расхода, но в энергетическом балансе отдельных участков Земли могут выступать в роли существенных его составляющих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование общих закономерностей и механизма миграции химических элементов в подземных водах, их количественная оценка для территории СССР и отдельных типовых районов позволили наметить основные пути количественного изучения геохимических процессов, связанных с перераспределением вещества в жидкой фазе. Количественные оценки массы минеральных веществ или отдельных химических элементов, перераспределяемых подземными водами, необходимо проводить в четко изолированных и хорошо изученных замкнутых гидрогеологических или гидрологических бассейнах на основе режима миграции жидкой фазы. Подобные исследования позволят не только оценить интенсивность развития геологических процессов, связанных с перераспределением вещества в жидкой фазе (седиментогенез, диагенез, катагенез, метагенез, рудогенез, химическая денудация и т. п.) в настоящем, но и рассмотреть их динамику в ходе геологической истории.

Подземный химический сток для различных геотектонических структур СССР

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ⁴ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Балтийский щит	Баренцева * и Белого моря	214	10,6	4,2	1,5	3,4	22,2	2,9	1,5	35,7
				0,045	0,015	0,036	0,235	0,031	0,016	0,378
	Невы	100	4,95	5,1	2,2	0,8	19,7	4,2	1,9	33,9
				0,025	0,011	0,004	0,097	0,021	0,009	0,167
	Всего	314	15,55	—	—	—	—	—	—	—
				0,070	0,026	0,040	0,332	0,052	0,025	0,545
Украинский щит	Черного моря	143,8	1,8	61,7	12,5	20,6	242,0	14,4	23,2	374,4
				0,110	0,023	0,037	0,436	0,026	0,042	0,674
Анабарский щит	Анабара	105	2,2	8,0	1,8	4,5	31,2	5,7	3,1	54,3
				0,017	0,004	0,010	0,069	0,012	0,007	0,119
Алданский щит	Алдана	205,3	16,1	21,2	8,2	3,7	82,8	21,4	2,5	139,8
				0,341	0,132	0,059	1,330	0,344	0,040	2,246
Русская платформа	Северной Двины	350	23,8	61,4	14,6	4,81	175,2	74,8	9,8	340,6
				1,46	0,380	0,110	4,160	1,780	0,230	8,12
	Онеги	56	3,4	36,7	22,2	2,85	149,0	56,8	5,6	273,1
				0,124	0,075	0,010	0,505	0,193	0,019	0,926
	Мезени	74	8,0	25,8	12,3	8,1	131,0	11,6	7,1	195,8
				0,206	0,098	0,065	1,050	0,093	0,057	1,569
	Невы	150	10,4	28,6	6,7	10,3	131,3	6,7	3,3	186,9
				0,298	0,070	0,107	1,365	0,069	0,034	1,943
	Западной Двины	81	5,6	41,2	11,1	5,1	182,3	7,9	3,4	251
				0,231	0,062	0,028	1,020	0,044	0,019	1,404
	Нарвы, Луги и других рек между Невой и Западной Двиной	150	10,4	44,2	11,9	3,1	177,0	7,0	4,3	247,5
				0,460	0,124	0,032	1,840	0,073	0,045	2,524
	Немана и других рек к юго-западу от Западной Двины	115	7,9	54,6	12,4	10,5	218,0	15,2	9,2	319,9
				0,431	0,098	0,089	1,720	0,120	0,072	2,574
	Верхней Волги	299	15,8	50,3	11,5	2,9	197,0	8,2	5,9	275,8
				0,795	0,181	0,046	3,100	0,129	0,093	4,344
	Оки	245	13,2	97,3	17,8	12,8	255,5	110,5	13,1	507
				1,285	0,242	0,169	3,360	1,455	0,173	6,684
	Средней Волги	114	3,5	49,7	8,8	11,0	164,5	28,8	6,6	270,7
				0,173	0,031	0,038	0,575	0,101	0,023	0,941
	Нижней Волги	180	2,80	105,0	26,2	71,2	295,0	230,0	50,7	778,1
				0,294	0,073	0,199	0,285	0,640	0,142	2,173
	Верхней Камы	120,5	9,47	80,3	13,7	72,0	170,0	127,0	91,2	554,2
				0,760	0,130	0,682	1,610	1,205	0,864	5,251
	Белой	96	6,04	87,0	15,0	10,3	204,3	114,2	10,7	441,5
				0,525	0,095	0,062	1,230	0,689	0,065	2,666

* Величина подземного стока морского бассейна складывается из средних значений частей бассейнов отдельных рек, относящихся к соответствующему морскому бассейну и к данной структуре. В отдельных случаях дана характеристика бессточных территорий

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ⁴ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Русская платформа	Вятки	129	5,73	60,8	15,3	6,4	221,0	37,5	4,6	345,6
				0,346	0,087	0,037	1,126	0,215	0,026	1,837
	Нижней Камы	90	1,99	129,3	31,6	49,6	296,0	243,0	18,3	767,8
				0,257	0,063	0,099	0,589	0,485	0,036	1,529
	Каспийского моря (Прикаспийская синеклиза)	471	3,3	202,0	88,0	891,0	225,0	553,0	1387,0	3346
				0,666	0,291	2,940	0,744	1,830	4,580	11,051
	Припяти	105,9	3,9	59,4	6,4	5,5	200,5	8,8	7,25	282,4
				0,232	0,025	0,021	0,780	0,034	0,028	1,120
	Верхнего Днепра	130	6,45	64,5	15,0	6,2	250,7	11,2	4,1	352,7
				0,415	0,097	0,040	1,610	0,072	0,026	2,260
Нижнего Днепра	170	5,35	84,8	13,1	12,0	315,0	39,0	6,0	479,1	
			0,454	0,070	0,064	1,686	0,208	0,032	2,514	
Северского Донца	90,0	1,42	106,5	20,2	96,7	271,0	146,0	63,0	703,4	
			0,151	0,029	0,137	0,384	0,208	0,089	0,998	
Дона	257,0	8,1	72,0	19,3	17,2	290,0	35,1	14,0	447,6	
			0,583	0,156	0,139	2,350	0,284	0,113	3,625	
Днестра	59	1,3	110,8	20,8	21,8	393,2	37,9	30,6	615,1	
			0,144	0,027	0,028	0,511	0,049	0,040	0,799	
Черного моря (Причерноморский артезианский бассейн)	109	0,8	95,0	34,2	106,0	311,1	201,0	84,0	831,0	
			0,076	0,027	0,085	0,249	0,161	0,067	0,665	
	Всего	3641,4	158,65	—	—	—	—	—	—	—
				10,366	2,531	5,221	32,399	10,137	6,873	67,517
Байкальская складчатая область Европейской части СССР	Баренцева (Тиманское поднятие)	85,7	9,0	45,0	18,7	2,7	197,0	26,0	4,1	291,5
				0,405	0,169	0,025	1,770	0,234	0,036	2,639
	Печоры	177,0	6,08	27,9	7,55	6,4	114,2	11,2	5,7	172,2
				0,170	0,046	0,039	0,695	0,068	0,035	1,053
	Всего	262,7	15,08	—	—	—	—	—	—	—
				0,575	0,215	0,064	2,465	0,302	0,071	3,692
Скифская плита	Черного моря	18,7	0,4	121,0	20,9	64,8	259,0	144,0	109,5	719,2
				0,048	0,008	0,025	0,104	0,058	0,044	0,287
	Кубани	41,5	0,9	65,5	45,7	142,0	315,0	362,0	29,6	959,8
				0,079	0,055	0,171	0,378	0,435	0,035	1,153
	Дона	56,0	0,53	87,4	73,0	212,0	194,0	452,0	228,0	1246,4
				0,046	0,039	0,112	0,100	0,239	0,121	0,657
	Рек между Доном и Кубанью	33,8	0,96	73,9	81,4	276,0	452,0	635,4	37,1	1555,8
				0,071	0,078	0,264	0,434	0,610	0,036	1,493
	Терека	77	2,2	150,0	147,0	334,0	281,0	827,0	419,0	2158,0
				0,330	0,324	0,735	0,618	1,825	0,922	4,754
	Всего	227,0	4,99	—	—	—	—	—	—	—
				0,574	0,504	1,307	1,634	3,167	1,158	8,344
Донецкое поднятие	Азовского моря	20,5	0,26	130,0	51,4	266,5	296,0	675,0	86,5	1505,4
				0,034	0,015	0,069	0,077	0,196	0,025	0,416

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ³ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Туранская плита	Аральского моря (Сырдарьинский артезианский бассейн)	330	7,5	195 1,420	57 0,416	372 2,720	155 1,140	556 4,060	476 3,470	1881 13,226
	Аральского моря (Амударьинский артезианский бассейн)	452	5,5	112 0,615	62 0,341	266 1,465	264 1,451	382 2,100	204 1,120	1290 7,092
	Тургайский прогиб (бессточная территория)	320	1,01	91,2 0,092	48,0 0,049	319,5 0,322	194,5 0,196	304,0 0,308	431,0 0,435	1388,2 1,402
	Каспийско-Аральский артезианский бассейн	380	0,9	256 0,230	102 0,092	771 0,694	292 0,263	912 0,822	866 0,780	3199 2,881
	Всего	1482	14,91	2,357 0,898	5,201 0,694	3,050 0,263	7,290 0,822	5,805 0,780	24,601 2,881	
Западно-Сибирская плита	Правобережья Средней Оби	474	44,6	12,9 0,575	4,3 0,196	9,5 0,424	68,5 3,035	7,6 0,340	8,6 0,384	111,3 4,954
	Левобережья Средней Оби	222	10,5	28,8 0,303	5,6 0,059	4,5 0,047	126,0 1,326	2,9 0,031	3,3 0,035	171,1 1,801
	Нижнего Иртыша	638	31,9	43,5 1,390	14,9 0,475	21,5 0,685	163 5,200	53,9 1,720	17,0 0,542	313,8 10,012
	Нижней Оби	38	3,0	32,0 0,096	15,1 0,045	15,5 0,047	171,5 0,515	15,2 0,046	7,5 0,022	256,8 0,771
	Барабинская и Кулундинская степи (бессточные территории)	485	6,07	124 2,752	53,5 0,325	147,2 0,893	489,0 2,975	157,8 0,957	192,0 1,165	1163 7,067
	Карского моря (п-ов Ямал)	103	2,4	8,7 0,022	5,3 0,013	8,4 0,020	53,0 0,130	5,5 0,013	6,8 0,016	87,7 0,214
	Бассейны р. Таза, Пура и других рек между Обью и Енисеем	440	28,2	9,9 0,279	5,2 0,147	13,1 0,370	60,7 1,715	5,7 0,161	8,4 0,237	103 2,909
Всего	2390	126,67	3,417 1,260	2,486 1,489	14,896 10,120	3,268 0,263	2,401 0,016	27,728 0,214		
Сибирская платформа	Ангары	387	24,0	53,5 1,280	17,6 0,430	13,6 0,320	213,0 5,110	38,4 0,920	13,7 0,330	350,1 8,390
	Нижней Тунгуски	435	13,7	66,5 0,910	20,8 0,285	48,0 0,660	189,9 2,590	47,2 0,647	109,3 1,390	473,7 6,482
	Подкаменной Тунгуски	231	14,7	51,4 0,755	17,2 0,252	38,7 0,569	169,4 2,490	57,0 0,839	53,3 0,814	389,0 5,719
	Левобережья Енисея	248	13,1	34,5 0,451	13,5 0,177	10,9 0,143	193,4 2,535	1,7 0,022	1,9 0,025	255,9 3,353
	Оби	44	2,1	47,5 0,100	9,0 0,018	16,2 0,034	207,3 0,435	14,6 0,031	2,1 0,004	296,7 0,622
	Курейки, Пясины и других рек (низовьев Енисея)	202	4,65	9,2 0,042	1,2 0,006	3,1 0,014	25,8 0,120	8,7 0,040	3,6 0,017	51,6 0,239
	Всего			3,417 1,260	2,486 1,489	14,896 10,120	3,268 0,263	2,401 0,016	27,728 0,214	

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ³ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Сибирская платформа	Верхней Лены	365	23,9	54,0 1,290	17,0 0,406	121,0 2,900	128,0 3,030	85,0 2,030	184,0 4,400	589,0 14,056
	Нижней Лены и Вилюя	710	11,1	38,5 0,427	13,4 0,149	53,4 0,592	731,2 1,456	36,8 0,408	87,2 0,966	360,5 3,998
	Средней Лены и Алдана	370	5,8	32,0 0,186	14,7 0,085	4,9 0,028	158,5 0,920	13,9 0,081	3,0 0,017	227,0 1,317
	Хатанги, Анадыря и Олёнека	731,4	16,8	34,0 0,570	10,7 0,180	33,8 0,636	219,7 3,690	8,6 0,145	53,1 0,892	364,8 6,113
	Всего	3723,4	129,85	6,011 1,988	5,896 22,376	5,163 8,855	50,289 131,2	0,037 0,685	0,092 0,021	1,050 172,9
Енисейская антиклиз	Енисея	86,0	8,0	21,2 0,169	5,7 0,046	4,6 0,037	85,6 0,685	11,5 0,092	2,6 0,021	131,2 1,050
	Всего	95	5,9	27,9 0,164	7,55 0,045	6,4 0,038	114,2 0,671	11,2 0,066	5,7 0,034	172,9 1,018
Уральская складчатая область	Печоры	86,5	11,0	45,2 0,498	16,2 0,178	10,9 0,120	192,0 2,115	25,1 0,276	12,9 0,142	302,3 3,329
	р. Урала	138	2,2	32,2 0,071	10,9 0,024	30,3 0,066	224,0 0,493	34,4 0,075	20,2 0,044	352,0 0,773
	Оби	148,5	9,3	38,4 0,358	17,0 0,158	43,6 0,405	173,6 1,610	34,4 0,320	14,3 0,133	321,2 2,984
	Всего	488,0	28,7	1,097 0,409	0,633 4,924	0,741 0,356	8,160 269,5	12,7 0,056	1,184 473,3	
Альпийская горноскладчатая область Европейской части СССР	Рек Карпат	39,0	4,39	59,9 0,263	5,9 0,026	13,1 0,058	148,0 0,650	29,9 0,131	12,7 0,056	269,5 1,184
	Рек Крыма	1,2	0,29	85,0 0,025	16,4 0,005	20,8 0,006	255,0 0,04	64,2 0,019	31,9 0,009	473,3 0,138
	Кубани	20	6,3	45,5 0,286	13,9 0,088	5,4 0,034	163,0 1,026	39,0 0,246	5,1 0,032	271,9 1,712
	Риони	13,4	4,2	44,0 0,185	7,4 0,031	14,5 0,061	157,0 0,660	34,0 0,143	4,9 0,020	261,8 1,100
	Черного моря (побережье Кавказа)	15	5,4	43,0 0,232	16,7 0,090	4,6 0,025	150,0 0,816	26,7 0,144	3,2 0,017	244,2 1,324
	Куры, Аракса	44	3,7	59,6 0,220	26,5 0,098	83,0 0,306	228,0 0,840	100,4 0,370	98,0 0,362	595,5 2,196
	Всего	268,5	50,38	2,490 0,817	1,054 9,706	2,561 0,715	17,343 58,043			

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ³ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Казахская складчатая область	Оби	247	3,2	83,5 0,267	33,6 0,107	215,0 0,687	281,0 0,900	158,5 0,505	276,5 0,883	1048,1 3,349
	Бессточные (территории)	705	9,1	82,3 0,750	36,1 0,328	181,0 1,650	235,0 2,140	282,0 2,560	171,0 1,560	987,4 8,988
	Чулымская впадина	86	1,5	59,2 0,089	16,9 0,025	68,5 0,102	192,5 0,298	135,0 0,202	41,4 0,062	513,5 0,768
	Всего	1038	13,8	— 1,106	— 0,460	— 2,439	— 3,328	— 3,267	— 2,505	— 13,105
Джунгаро-Тянь-Шанская складчатая область	Амударьи	157	24,0	87,0 2,085	14,7 0,353	54,9 1,320	137,0 3,295	147,3 3,530	79,5 1,910	520,4 12,493
	Сырдарьи	219	32,6	52,1 1,700	19,3 0,630	49,2 1,600	153,5 5,010	111,9 3,645	34,5 1,125	420,5 13,710
	Остальных рек области	95,9	14,6	52,6 0,768	12,4 0,181	19,9 0,291	156,0 2,280	70,6 1,110	14,9 1,217	326,4 4,847
	Всего	471,9	71,2	— 4,553	— 1,164	— 3,211	— 10,585	— 8,285	— 3,252	— 31,050
Альпийская горноскладчатая область Азиатской части СССР	Рек Памира	70,3	6,7	31,4 0,210	3,1 0,021	9,4 0,063	85,4 0,572	27,1 0,181	7,8 0,052	164,2 1,099
	Рек Копет-Дага	22,2	0,49	44,2 0,022	23,8 0,012	16,0 0,007	222,0 0,109	45,4 0,022	10,6 0,005	362,0 0,177
	Всего	92,5	7,19	— 0,232	— 0,033	— 0,070	— 0,681	— 0,203	— 0,057	— 1,267
Байкальская складчатая область Азиатской части СССР	Ангары	225	12,8	30,5 0,390	5,3 0,068	4,3 0,055	108,0 1,382	12,2 0,157	2,9 0,037	163,2 2,089
	Байкала	140	8,8	25,0 0,220	3,8 0,033	12,8 0,113	109,0 0,960	11,5 0,101	2,9 0,025	165 1,452
	Лены	495	28,8	22,2 0,645	4,2 0,120	7,7 0,220	85,2 2,480	11,7 0,340	4,0 0,120	135,0 3,925
	Левых притоков Амура	172	9,75	16,9 0,165	4,2 0,041	7,5 0,073	71,8 0,701	9,65 0,094	3,9 0,038	113,95 1,112
Всего	1032	59,35	— 1,420	— 0,262	— 0,461	— 5,523	— 0,692	— 0,220	— 8,578	
Саяно-Алтайская складчатая область	Оби	304	22,7	41,0 0,940	9,4 0,215	8,5 0,195	156,0 3,570	21,0 0,480	5,8 0,133	241,7 5,533
	Енисея	480,1	39,8	30,3 1,210	4,7 0,187	5,7 0,227	115,6 4,610	8,3 0,331	1,7 0,068	166,3 6,633
	Всего	784,1	62,5	— 2,150	— 0,402	— 0,422	— 8,180	— 0,811	— 0,201	— 12,166
Таймырская складчатая область	Реки Карского моря и моря Лаптевых	198	5,1	9,8 0,053	3,3 0,017	7,3 0,037	37,2 0,190	5,7 0,029	7,5 0,038	69,8 0,364
Верхояно-Колымская складчатая область	Индирикки	893	29,5	8,0 0,236	2,1 0,062	13,9 0,410	49,5 1,456	8,2 0,242	6,4 0,189	88,1 2,595
	Колымы	784	25,9	18,7 0,485	3,2 0,083	2,9 0,075	56,7 1,468	17,6 0,456	2,7 0,070	101,8 2,637
	Всего	1677	55,4	— 0,721	— 0,145	— 0,485	— 2,924	— 0,698	— 0,259	— 5,232

Геотектоническая структура	Части бассейнов морей и рек, относящиеся к структуре	Площадь, 10 ³ км ²	Подземный сток, км ³ /год	Среднее содержание в межень, мг/л (верх. строка), суммарный вынос, 10 ⁶ т/год (нижн. строка)						
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ
Амуро-Сихотеалинская складчатая область	Верхнего Амура	162,7	2,8	33,0 0,092	9,9 0,028	26,7 0,075	183,0 0,512	17,3 0,048	6,9 0,019	276,8 0,774
	Среднего Амура	305,8	17,4	10,1 0,176	1,87 0,033	6,18 0,108	44,5 0,774	6,75 0,117	2,9 0,050	72,2 1,258
	Нижнего Амура	444,1	26,3	9,7 0,356	1,95 0,051	8,23 0,216	41,0 1,077	8,95 0,235	1,3 0,034	71,13 1,969
	Всего	909,6	46,5	— 0,624	— 0,112	— 0,399	— 2,363	— 0,400	— 0,103	— 4,001
Охотско-Чукотская складчатая область	Охотского моря	265,6	18,7	8,9 0,166	1,4 0,026	2,3 0,043	28,0 0,523	7,6 0,142	3,5 0,065	51,7 0,965
	Рек Сихоте-Аливы	84,6	9,4	13,7 0,129	2,65 0,025	8,88 0,083	575 0,540	9,7 0,091	4,03 0,038	96,46 0,906
	Рек Чукотки	233,0	10,4	9,6 0,099	1,0 0,010	0,1 0,001	27,2 0,283	4,5 0,046	0,7 0,007	43,1 0,446
	Всего	583,2	38,5	— 0,394	— 0,061	— 0,127	— 1,346	— 0,279	— 0,110	— 2,317
Корякско-Камчатская тектоническая система область	Рек Корякского региона	241,8	22,8	8,35 0,190	2,22 0,052	3,9 0,089	29,4 0,670	6,73 0,154	3,3 0,075	53,9 1,230
	Рек Камчатки	350	93,3	9,5 0,887	4,32 0,404	12,6 1,180	49,9 4,660	16,1 1,505	7,34 0,685	99,76 9,321
	Всего	591,8	116,1	— 1,077	— 0,456	— 1,269	— 5,330	— 1,659	— 0,760	— 10,551

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьев В. В.* 1966. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. — В кн. «Современный вулканизм». М., «Наука»
- Аверьев В. В., Белоусов В. И., Сугробов В. М., Сугрובה Н. М., Набоко С. И., Карпов Г. А., Дудченко В. М., Краевой Ю. А.* 1965. Паужетские горячие воды на Камчатке. М., «Наука».
- Албул С. П.* 1969. Рудопоисковая гидрогеохимия. М., изд. Ун-та дружбы народов им. П. Лумумбы.
- Алекин О. А.* 1949. Общая гидрохимия. (Химия природных вод). Л., Гидрометеиздат.
- Алекин О. А., Бражникова Л. В.* 1964. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука».
- Аскеров А. Г.* 1961. Термальные воды Ленкоранской области (Талыша) и задачи их теплового использования. — В кн. «Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли», т. 2. М., изд-во АН СССР.
- Атлас Азербайджанской Советской социалистической республики.* 1963. М. — Баку, ГУТК.
- Ахмедсафин У. М., Авров П. Я.* 1965. Артезианские воды меловых отложений Восточных Кызылкумов и Арисского прогиба и перспективы их использования. — Вестн. АН КазССР, № 6.
- Баас-Бекинг Л. Г. М., Каплан А. Р., Мур Д.* 1963. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. — В кн.: «Геохимия литогенеза». М., ИЛ.
- Бабинец А. Е.* 1961. Подземные воды юго-запада Русской платформы (распределение и условия формирования). Киев, Изд-во АН УССР.
- Балашов Л. С.* 1960. Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн. М., Изд-во АН СССР.
- Барабанов Л. Н., Дислер В. Н.* 1968. Азотные термы СССР. М., Изд. Центр. ин-та курорт. и физиотерап.
- Баранова Н. Н.* 1968. О составе карбонатных комплексов свинца и константах их нестойкости при 25, 250 и 300° С. — Геохимия, № 1.
- Баранова Н. Н.* 1969. Исследование карбонатных комплексов свинца при 25 и 200° С. — Ж. неорган. химии, т. 14, № 12.
- Барнс Х., Куллеруд Г.* 1966. Равновесия в системе Fe — S — O в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением. — В кн. «Проблемы эндогенных месторождений», вып. 3, М., «Наука».
- Баум В. А.* 1954. Исследование процесса перемешивания в потоке жидкости, протекающей в трубах, заполненных кусковым материалом. — Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9.
- Бедер Б. А.* 1964. Артезианские бассейны Средней Азии. — В кн. «Гидрогеология аридных зон». М., «Недра».
- Белов Н. В.* 1952. Геохимические аккумуляторы. — Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, М., вып. 7.
- Бернал Дж., Фаулер Р.* 1934. Структура воды и водных растворов. — Успехи физ. наук, т. 14, вып. 5.
- Блинов Л. К.* 1950. О поступлении морских солей в атмосферу и о значении ветра в солевом балансе Каспийского моря. — Труды Гос. океанограф. ин-та, М., вып. 15(27).
- Блох А. М.* 1969. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра».
- Богомолов Г. В., Яншина М. С., Плотникова Г. Н., Флерова Л. И.* 1962. Подземные воды центральной и западной частей Русской платформы (палеозой). Минск, Изд-во АН БССР.
- Богородицкий К. Ф.* 1968. Высокотермальные воды СССР. М., «Наука».
- Бондаренко С. С.* 1961. О динамике подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна. — Изв. высших учеб. завед., геол. и разведка, № 4.
- Бочевер Ф. М., Гармонов И. В., Лебедев А. В., Шестаков В. М.* 1969. Основы гидрогеологических расчетов. М., «Наука».
- Брилинг И. А.* 1967. Исследование переноса водных солевых растворов в порах глинистых грунтов. — Вестн. МГУ, серия геол., № 2.
- Бруевич С. В., Корж В. Д.* 1970. Основные закономерности солевого обмена между океаном и атмосферой. — Докл. АН СССР, т. 190, № 3.
- Брусиловский С. А.* 1963. О миграционных формах элементов в природных водах. — Гидрохим. материалы, т. 35.

- Буачидзе И. М.* 1958. К вопросу формирования подземных вод в горноскладчатых областях. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 16.
- Бунеев А. Н.* 1956. Основы гидрохимии минеральных вод осадочных отложений. М., «Медгиз».
- Бурак М. Т.* 1968. Подземные воды Кызылкумов. Ташкент, Изд-во «Фан».
- Бурксер Е. С., Федорова М. Е.* 1955. Роль химического состава атмосферных осадков в формировании природных вод. — Гидрохим. материалы, т. 24.
- Бьеррум Я.* 1961. Образование аминов металлов в водных растворах. М., ИЛ.
- Валяшко М. Г.* 1954. Общая закономерность формирования химического состава природных вод. — Гидрохим. материалы, т. 21.
- Валяшко М. Г.* 1971. Эволюция химического состава воды Океана. — В кн. «История мирового океана». М., «Наука».
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И., Жеребцова И. И., Меттих Б. И., Власова Н. К.* 1965. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука».
- Васильев В. П.* 1962. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений. — Ж. неорганической химии, т. 7, № 8.
- Вассоевич Н. Б., Бронуцкий А. В.* 1962. К изучению плотности и пористости осадочных горных пород. — Труды ВНИГРИ, вып. 190, геол. сб. 7.
- Веригин Н. Н.* 1962. Основы теории растворения и вымывания солей при фильтрации воды в горных породах. — В кн. «Инженерно-геологические свойства горных пород и методы их изучения». М., Изд-во АН СССР.
- Веригин Н. Н., Орадовская А. Е.* 1964. Методические указания по оценке растворения засоленных грунтов в основании гидротехнических сооружений. М., изд. ВОДГЕО.
- Веригин Н. Н., Шержуков Б. С.* 1969. Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах. — В кн. «Развитие исследований по теории фильтрации». М., «Наука».
- Вернадский В. И.* 1960а. История минералов земной коры. т. 2. История природных вод. — Избр. соч., т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР.
- Вернадский В. И.* 1960б. О геохимии воды. — Избранные сочинения. т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР.
- Вернадский В. И.* 1960в. Опыт гидрохимии вод Земли. — Изб. сочинения, т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР.
- Вещезеров В. И., Козлов Б. М.* 1961. Гидрогеология и гидрохимия Пермского Прикамья. — Труды Куйбышевск. НИИ нефт. пром-сти, вып. 10.
- Виноградов А. П.* 1959. Химическая эволюция земли. М., Изд-во АН СССР.
- Виноградов А. П.* 1967. Введение в геохимию океана. М., «Наука»
- Виноградов В. И., Чернышев И. В., Шанин Л. А.* 1969. Изотопный состав серы в современных металлоносных гидротермах Челекена. — Геол. рудн. м-ний, № 3.
- Врублевский М. И.* 1960. О вертикальной гидрохимической зональности в гидрогеологических бассейнах горных областей (на примере Б. Кавказа). — Вестн. ЛГУ, № 18.
- Гаврюхина А. А., Зверев В. П., Огильви А. Н., Федорова Т. К.* 1968. К вопросу о самоочищении подземных вод, загрязняемых промышленными стоками. — Гидрохим. материалы, т. 47.
- Гармонов И. В., Иванов А. В., Сугробов В. М.* 1960. Области питания и разгрузки подземных вод юго-восточной части Западно-Сибирской низменности. — В кн. «Проблемы гидрогеологии». М., Госгеолтехиздат.
- Гаррелс Р. М.* 1962. Минеральные равновесия при низких температурах и давлении. М., ИЛ.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* 1968. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир».
- Гатальский М. А.* 1954. Подземные воды и газы северной половины Русской платформы. Л., Госгеолтехиздат.
- Гатальский М. А.* 1956. Значение динамики в формировании подземных вод Русской платформы. — Труды ВНИГРИ, Л., вып. 95, геол. 2.
- Гидрогеология СССР, т. 3. Ленинградская, Псковская и Новгородская области. 1967. М., «Недра».
- Гидрогеология СССР, т. 12. Азербайджанская ССР. 1969. М., «Недра».
- Гидрологический ежегодник. 1936—1969. т. 1—9. Л., Гидрометеозидат.
- Гинсбург Г. Д.* 1969. Гидрогеологические условия. — Труды НИИГА, Л., т. 160.
- Глестон С.* 1951. Введение в электрохимию. М., ИЛ.
- Голева Г. А.* 1968. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., «Недра».
- Голубев В. С., Гарибянц А. А.* 1968. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., «Недра».
- Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* 1962. Краткий справочник по химии. Киев, Изд-во АН УССР.
- Горшкова Т. Н.* 1963. Донные отложения Балтийского моря. Вильнюс, «Балтика».
- Грабовников В. А., Самсонова Л. М.* 1968. Влияние формы нахождения урана на сорбцию его природными минеральными образованиями. — Геохимия, № 10.
- Григорьев Д. П.* 1966. Основы конституции минералов. М., «Недра».
- Гринберг А. А.* 1966. Введение в химию комплексных соединений. М. — Л., «Химия».
- Гуггенгейм Э. А., Пру Дж.* 1958. Физико-химические расчеты. М., ИЛ.
- Гуревич А. Е.* 1969. Процессы миграции подземных вод, нефтей и газов. Л., «Недра».
- Дегенс Э. Т.* 1967. Геохимия осадочных образований. М., «Мир».

- Дерпгольц В. Ф. 1963. Гидросфера и хлор. — Литология и полезн. ископ., № 1.
- Дерпгольц В. Ф. 1971. Вода во вселенной. Л., «Недра».
- Дерягин Б. В., Нерлин С. В. 1954. Равновесие, устойчивость и кинетика свободных пленок жидкости. — Докл. АН СССР, т. 99, № 6.
- Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. 1956. Граничные фазы как особое агрегатное состояние жидкости. — «Сборник, посвященный памяти акад. П. П. Лазарева». М., Изд-во АН СССР
- Дзилна И. Л. 1970. Ресурсы, состав и динамика подземных вод средней Прибалтики. М., «Недра».
- Дзилна И. Л., Зекцер И. С., Стапренс В. Я. 1965. Характеристика естественных ресурсов пресных подземных вод на территории Латвийской ССР. — Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 40, № 4.
- Заварицкий А. Н. 1924. Гипс и ангидрит села Охлебинино. — Изв. Геол. ком., т. 43, № 7.
- Заводнов С. С. 1965. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л., Гидрометеонздат.
- Зайков Б. Д. 1946. Средний сток и его распределение в году на территории СССР. Л. — М., Гидрометеонздат.
- Затенацкая Н. П. 1963. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М., Изд-во АН СССР.
- Зайцев И. К., Басков Е. А. 1969. Основные черты гидрогеохимической зональности платформенных областей и ее значение для изучения вторичных изменений осадочных пород. — Литология и полезн. ископ., № 6.
- Зайцев И. К., Толстихин Н. И. 1967. Карта минеральных вод СССР. — В кн. «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». М., «Наука».
- Зеленов К. К. 1972. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М., «Наука».
- Зверев В. П. 1962а. К вопросу о роли химического состава атмосферных осадков в формировании грунтовых вод бассейна р. Медвенки. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 45.
- Зверев В. П. 1962б. Об условиях образования кристаллов кальцита в донных отложениях озера Севан. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 45.
- Зверев В. П. 1962в. Химический состав атмосферных осадков Черноморского побережья Кавказа как один из факторов формирования состава грунтовых вод. — В кн. «Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР». М., Изд-во АН СССР.
- Зверев В. П. 1965. Сульфатно-кальциевое равновесие в подземных водах. — Докл. АН СССР, т. 164, № 2.
- Зверев В. П. 1967а. Гидрогеохимические исследования системы гипсы — подземные воды. М., «Наука».
- Зверев В. П. 1967б. Методы оценки насыщенности природных вод сульфатом кальция. — Гидрохим. материалы, 43.
- Зверев В. П. 1968. Роль атмосферных осадков в круговороте химических элементов между атмосферой и литосферой. — Докл. АН СССР, т. 181, № 3.
- Зверев В. П. 1971а. О гидрогеохимическом балансе территории СССР. — Докл. АН СССР, т. 198, № 1.
- Зверев В. П. 1971б. О составляющих ионного стока с территории СССР. — Гидрохим. материалы, т. 56.
- Зверев В. П. 1972. Об энергетическом эффекте геохимических процессов. — В кн. «Энергетика геологических и геофизических процессов». М., «Наука».
- Зверев В. П. 1973. Гидрогеохимические критерии и количественная оценка мобилизации вещества в процессе литогенеза. — В кн. Международный геохимический конгресс, т. 4, кн. 1, М.
- Зверев В. П., Поляк Б. Г. 1970. О геоэнергетическом значении геохимических процессов. — Докл. АН СССР, т. 194, № 3.
- Здановский А. Б. 1956. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. — Труды ВНИИГ, Л., вып. 33.
- Зекцер И. С. 1968. Естественные ресурсы пресных подземных вод Прибалтики. М., «Недра».
- Зекцер И. С., Куделин Б. И. 1965. К вопросу о подземном стоке в Балтийское море. — Труды Гос. гидрологич. ин-та, вып. 122.
- Зильберштейн Б. М. 1966. К вопросу об условиях формирования пресных подземных вод в верхнемеловых отложениях Центральных Кызылкумов. — В кн. «Сборник трудов 2-го геологического управления», вып. 8, М.
- Иванов А. П. 1909. Минералы о. Челекен. — Изв. АН СССР, т. 3, № 3.
- Иванов В. В., Невраев Г. А. 1964. Классификация подземных минеральных вод. М., «Недра».
- Игнатович Н. К. 1944. О зональности распределения и формирования подземных вод. — Докл. АН СССР, т. 45, № 3.
- Измайлов Н. А. 1966. Электрохимия растворов. Изд. 2-е. М., «Химия».
- Иконников Л. Б. 1962. Сульфатный режим р. Оки в районе г. Дзержинска. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 47.

- Ильин А. Н., Капустин А. П., Коган И. А., Попов И. В., Прозорова Н. А., Саваренский И. А., Чихачев С. М. 1960. Карстовые явления в районе г. Дзержинска Горьковской области. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 32.
- Кадик А. А. 1965. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H_2O . — В кн. «Геохимические исследования в области повышенного давления и температур». М., «Наука».
- Казakov В. Р., Седлецкий В. Н., Соколовский Л. Г. 1963. О подземных водах Гаурдак-Кучитангского района. — Изв. АН Туркм. ССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 6.
- Казаринов В. П. 1965. Наши разногласия (ответ на статью Н. М. Страхова). — Литология и полезные ископ., № 5.
- Казаринов В. П., Бгатов В. И., Гурова Т. И., Казанский Ю. П., Будникова В. И. 1969. Выветривание и литогенез. М., «Недра».
- Каледа Г. А. 1969. Об эпигенетических изменениях палеозойских отложений Русской платформы. — Литология и полезные ископ., № 6.
- Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. 1959. Гидрогеология СССР. М., Госгеолтехиздат.
- Каражанов Н. А. 1959. Кинетика растворения сульфатов кальция. — Труды ВНИИГ, Л., вып. 36.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. 1968. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука».
- Карта подземного стока (зона интенсивного водообмена). 1964. Под ред. Б. И. Куделина. М., изд. ГУГК.
- Карцев А. А., Вагин С. Б., Басков Е. А. 1969. Палеогидрогеология. М., «Недра».
- Кашкай М. А., Алиев В. И., Мамедов А. И. 1962. Минеральные источники бассейна р. Тутхун Кельбаджарского района Азерб. ССР. — Изв. АН Азерб. ССР, серия геол.-геогр. наук и нефти, № 2.
- Кашкай М. А., Кенгерлинская Г. Б., Тагшев И. И. 1969. Термальные воды Азербайджанской ССР. — В кн. «Гидрогеология СССР», т. 12. Азербайджанская ССР. М., «Недра».
- Кашкай М. А., Зверев В. П., Ханларов Ф. Д. 1971. Карбонатно-кальциевое равновесие в минеральных водах бассейна р. Тутхун Кельбаджарского района. — Докл. АН Азерб. ССР, т. 27, № 6.
- Келлер У. Д. 1963. Основы химического выветривания. — В кн. «Геохимия литогенеза». М., ИЛ.
- Керн Р., Вайсброд А. 1966. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир».
- Козлова Н. Д. 1965. Геохимия и формирование подземных вод (на примере Среднего Дона). М., «Наука».
- Коллинз Р. 1964. Течение жидкостей через пористые материалы. М., «Мир».
- Колодий В. В. 1965. К вопросу о происхождении подземных вод аномального химического состава на нефте-газоносных площадях Юго-Запада. — Труды Туркм. фил. ВНИИ, вып. 7.
- Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. 1950. Объемный анализ, ч. 1. Теоретическая часть. М. — Л., Госхимиздат.
- Коновов В. И. 1965. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука».
- Коновов В. И. 1968. К вопросу о влиянии температуры и давления на распределение ионов в природных растворах. — В кн. «Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций». М., изд. ВИМС.
- Коновов В. И., Ильин В. А. 1971. О состоянии и поведении воды в земных недрах в связи с процессами метаморфизма. — В кн. «Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций», вып. 2. М., изд. ВИМС.
- Копелиович А. В. 1965. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука».
- Коренман И. М. 1961. Константа диссоциации сульфата свинца. — Изв. Высшей школы, сер. хим., т. 4, № 4.
- Коржинский Д. С. 1955. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры. — Изв. АН СССР, серия геол., № 1.
- Коржинский Д. С. 1969. Теория метасоматической зональности. М., «Наука».
- Короткевич Г. В. 1970. Соляной карст. Л., «Недра».
- Коротков А. И. 1963а. Некоторые особенности химического состава поверхностных вод Приильменской низины. — Изв. высших учеб. завед., Геол. и разв., № 12.
- Коротков А. И. 1963б. О роли разгрузки артезианских вод в формировании ионного стока с больших территорий. — Докл. АН СССР, т. 150, № 6.
- Коротков А. И. 1967. Ионный сток с территории бассейна р. Волхов. — Докл. Геогр. об-ва СССР, вып. 2.
- Коротков А. И., Павлов А. Н. 1972. Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л., «Недра».
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. 1963. Фашии регионального эпигенеза и метагенеза. — Изв. АН СССР, серия геол., № 7.

- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. 1971. Проблемы эпигенеза. — В кн. «Эпигенез и его минералогические индикаторы». М., «Наука».
- Котов А. И., Нерпин С. В. 1958. Водоупорные свойства глинистых почв и грунтов и природа начальных градиентов фильтрации. — Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9.
- Крайнов С. Р. 1959. Основные факторы формирования химического состава подземных вод рудных месторождений северных районов Армении. — Изв. АН Арм. ССР, серия геол. и геогр., № 12.
- Красинцева В. В. 1968. Гидрогеохимия хлора и брома. М., «Наука».
- Красинцева В. В., Пиннекер Е. В., Коручова В. В. 1967. Поровые растворы нижнекембрийских рассолоносных толщ Иркутского амфитеатра. — В кн.: «Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока». М., «Наука».
- Крестов Г. А. 1962. Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов. — Ж. структур. химии, 3, № 2.
- Кропоткин П. Н. 1964. Эволюция Земли. М., «Недра».
- Кротова В. А. 1956. Волго-Уральская нефтеносная область. Гидрогеология. — Труды ВНИГРИ, Л., вып. 94.
- Крюков П. А. 1947. Методы выделения почвенных растворов. — В кн. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв». М., Изд-во АН СССР.
- Куделин Б. И. 1949. Гидрогеологический анализ и методы определения подземного питания рек. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 3.
- Куделин Б. И., Зекцер И. С., Мехетели А. В., Брусиловский С. А. 1971. Проблема подземного стока в моря. — Сов. геол., № 1.
- Кулле П. А. 1949. Разработка месторождений соли подземным выщелачиванием. — Труды ВНИИГ, Л., вып. 2.
- Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Троицкая Г. С., Максимова Н. Т. 1961. Комплексное образование двухвалентного свинца с бромистым натрием. — Ж. неорганической химии, т. 6, № 8.
- Кунин В. Н. 1959. Местные воды пустыни и вопросы их использования. М., Изд-во АН СССР.
- Курбанов М. К. 1969. Северо-Дагестанский артезианский бассейн. Махачкала, Даг. ки. изд.
- Лебедев В. М. 1954. О возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли. — Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Лебедев В. М. 1957. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд-во ЛГУ.
- Лебедев Л. М. 1970. Современное образование сфалерита на полуострове Челекен. — Геол. рудных м-ний, т. 12, № 4.
- Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. 1967. О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. — Геол. рудных м-ний, № 3.
- Лебедев Л. М., Баранова Н. Н., Никитина И. Б. 1971а. О формах нахождения свинца и цинка в термальных рассолах Челекена. — Геохимия, № 7.
- Лебедев Л. М., Полушкина А. П., Сидоренко Г. А. 1971б. О некоторых особенностях современного образования сульфидов железа на Челекене. — Докл. АН СССР, т. 197, № 6.
- Левич В. Г. 1952. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз.
- Личков Б. Л. 1931. Изучение подземных вод в связи с задачами Единой гидрометеорологической службы. — Изв. Гос. гидрологич. ин-та, № 3.
- Личков Б. Л. 1948. К вопросу о значении местных базисов эрозии в гидрогеологии. Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 3.
- Личков Б. Л. 1960. Природные воды Земли и литосфера. М. — Л., изд-во АН СССР.
- Ловвиненко Н. В. 1968. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., «Наука».
- Ломтадзе В. Д. 1951. Условия выжимания воды и нефти из глин. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, вып. 2.
- Лопатин Г. Р. 1952. Наносы рек СССР. М., Географгиз.
- Лукашев В. К. 1970. Геохимия четвертичного литогенеза. Минск, «Наука и техника».
- Лукашев К. И. 1964. Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграций. Минск, «Наука и техника».
- Львович М. И. 1966. Круговорот воды и водные ресурсы. — В кн. «Круговорот воды». М., «Знание».
- Лялько В. И., Митник М. М., Ткаченко В. Г. 1970. Об одной математической модели процесса гидротермального рудообразования. — В кн. «Проблемы гидрогеологии и инженерного грунтоведения». Киев, «Наук. думка».
- Лятти С. Я. 1932. Гидрохимический очерк озера Севан. — В кн. «Материалы по исследованию оз. Севан и его бассейна. ч. IV, вып. 2. Л., изд. Комитета по изуч. и использ. оз. Севан».
- Макаренко Ф. А. 1948. Некоторые результаты изучения подземного стока. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., № 1.
- Макаренко Ф. А. 1950. О гидрогеохимическом районировании грунтовых вод по химическому составу малых рек. — Докл. АН СССР, т. 74, № 3.
- Макаренко Ф. А. 1958. Некоторые общие вопросы учения о зональности подземных вод. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 16.
- Макаренко Ф. А. 1961. Характеристика грунтового стока бассейна Дона (режим, баланс, гидрохимия и геологическая деятельность). М., Изд-во АН СССР.

- Макаренко Ф. А. 1966. Вода под Землей. — В кн. «Круговорот воды». М., «Знание».
- Макаренко Ф. А., Зверев В. П. 1967. О связи физико-химических равновесий в подземных водах с гидродинамической зональностью. — В кн. «Материалы пятого совещания по подземным водам Сибири, Дальнего Востока». Иркутск — Тюмень.
- Макаренко Ф. А., Зверев В. П. 1970а. Гидрогеохимические и гидродинамические закономерности развития карста. — Докл. АН СССР, т. 192, № 3.
- Макаренко Ф. А., Зверев В. П. 1970б. О подземной химической денудации на территории СССР. — Докл. АН СССР, т. 192, № 2.
- Макаренко Ф. А., Зверев В. П., 1970в. Подземный химический сток на территории СССР. — Литология и полезные ископ., № 6.
- Макаренко Ф. А., Зверев В. П., Кононов В. И. 1968. О подземном химическом стоке на территории СССР. — Докл. АН СССР, т. 179, № 1.
- Макаренко Ф. А., Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б. 1968. Геотемпературное поле на территории СССР. — В кн. «Геологические результаты прикладной геофизики». (Международ. геол. конгресс. 23 сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 5). М., «Наука».
- Максимович Г. А. 1953. Химическая денудация Земли. — Докл. АН СССР, т. 93, № 4.
- Максимович Г. А. 1955. Химическая география вод суши. М., Географиз.
- Маленков Г. Г. 1963. Зеркально-симметричная структура жидкой воды и опыт геометрического подхода к связанной воде. — В кн. «Современные представления о связанной воде в породах». М., Изд-во АН СССР.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. 1964. Геохимия органического вещества. М., «Наука».
- Маракушев А. А. 1968. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Наука».
- Маринов Н. А. 1971. Принципы и схема гидрогеологического районирования территории Азии. — В кн. «Подземные воды Сибири и Дальнего Востока». М., «Наука».
- Мархинин Е. К. 1967. Роль вулканизма в формировании земной коры. М., «Наука».
- Матвеев А. А. 1961. Химический состав снега в Антарктиде по наблюдениям на профиле Мирный — Восток. — Гидрохим. материалы, 37.
- Матисоне Н. Н. 1968. Основные закономерности формирования химического состава пресных подземных вод девонских отложений Латвии. — В кн. «Формирование подземных вод артезианских бассейнов». Л., изд. Геогр. об-ва СССР.
- Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров Д. А., Тихомиров О. Б. 1963. Влияние анионного фона на образование хлоридных и нитратных комплексов свинца (II). — Ж. неорган. химии, т. 8, № 11.
- Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Иванов Ю. Е. 1964. О комплексных соединениях цинка с хлоридами щелочных металлов. — Ж. неорган. химии, т. 9, № 7.
- Миронов В. Е., Рутковский Ю. И., Игнатенко Е. И. 1965. Исследование бромидных комплексов цинка. — Ж. неорган. химии, т. 10, № 12.
- Миронов В. Е., Фокина А. В., Рутковский Ю. И. 1967. Об йодидных комплексах цинка и кадмия. — Ж. неорган. химии, т. 12, № 8.
- Михайлов Г. К. 1963. Подземный химический сток как показатель структурно-гидрогеологических условий. — В кн. «Химическая география и гидрогеохимия», вып. 2(3). Пермь, изд-во Перм. гос. ин-та.
- Михайлов И. Г., Сырников Ю. Л. 1960. О влиянии ионов на структуру воды. — Ж. структурной химии, т. 12, № 1.
- Мищенко К. П. 1965. Справочник физико-химических величин. М., Атомиздат.
- Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. 1968. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия».
- Мори Г. У. 1960. Растворимость твердых веществ в газах. — В кн. «Проблемы эндогенных магматических месторождений». Вып. I. М., ИЛ.
- Мурзаев Э. М. 1947. К вопросу о генетических соотношениях гилса и ангидрита. — Зап. Всеросс. мин. об-ва, т. 75, вып. 4.
- Мухин Ю. В. 1965. Процессы уплотнения глинистых осадков. М., «Недра».
- Мятцев А. Н. 1947. Напорный комплекс подземных вод и колодцы. — Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9.
- Набоко С. И. 1963. Гидротермальный вулканизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. 1961. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеотехиздат.
- Николаев Н. И. 1962. Неотектоника и ее выражение в структуре и рельефе территории СССР. (Вопросы региональной и теоретической неотектоники.) М., Госгеолтехиздат.
- Николаевский В. Н. 1959. Конвективная диффузия в пористых средах. — Прикл. мат. и мех., т. 23, вып. 6.
- Огильви Н. А. 1958. К вопросу о методике расчета равновесного состава подземных вод. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР. М., т. 16.
- Огильви Н. А. 1959. Некоторые вопросы теории гидрогеохимических полей. — Труды ВСЕГИНГЕО, М., сб. 18.
- Павлов А. Н. 1967. Оценка динамических запасов грунтовых вод по гидрохимическим данным. — Докл. отд. и комис. Геогр. об-ва СССР, вып. 2.
- Павлов А. Н. 1968. О взаимосвязи суши и моря. — Сов. геол., № 12.
- Павлов Д. И. 1971. Магнетитовое рудообразование при участии экзогенных хлоридных вод. Автореф. докт. дисс. М.

- Патрашев А. Н. 1946. Диффузия солей при фильтрации по трещинам. — Изв. НИИГидротехн. Л., т. 46.
- Патрашев А. Н., Аратюнян И. К. 1941. Диффузия солей при одномерной фильтрации. — Изв. НИИГидротехн. Л., т. 30.
- Пашковский И. С. 1969. Подземный сток в Аральское море, его настоящее и будущее. — Бюлл. МОИП, отд. геол. т. 44, вып. 4.
- Перельман А. И. 1961. Геохимия ландшафта. М., «Географгиз».
- Перельман А. И. 1965. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра».
- Печоркин И. А. 1963. Гидрохимия Камского водохранилища в зимний период 1959—1960 годов. — В кн. «Химическая география и гидрогеохимия», вып. 2(3). Пермь. Изд. Пермск. ун-та.
- Пилипенко Г. Ф. 1966. Геотермический режим в ресурсы термальных газов горы Янгантау в Башкирии. — В кн. «Геотермические исследования и использование тепла Земли». М., «Наука».
- Пиннекер Е. В. 1966. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М., «Наука».
- Питьева К. Е. 1969. Основы региональной геохимии подземных вод. М., изд-во МГУ.
- Плотников Н. И. 1955. К вопросу о формировании подземных вод полупустынных зон Средней Азии. — Сов. геол., сб. 44.
- Подземный сток на территории СССР. 1966. Под ред. Б. И. Куделина. М., Изд. МГУ.
- Полдериарт А. 1957. Химия земной коры. — В кн. «Земная кора». М., ИЛ.
- Поляк Б. Г. 1966. Геотермические особенности области современного вулканизма. М., «Наука».
- Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б. 1966. Тепловой поток на континентах. — Докл. АН СССР, т. 168, № 1.
- Приклонский В. А., Окнина Н. А. 1960. Диффузионные процессы в глинистых породах и их значение в гидрогеологии и инженерной геологии. — В кн. «Проблемы гидрогеологии». М., Госгеолтехиздат.
- Цистовалов Л. В. 1956. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. — Труды ГИН АН СССР, М., вып. 5.
- Робинсон Р., Стокс Р. 1963. Растворы электролитов. М., ИЛ.
- Родionoв Н. В. 1958. Инженерно-геологические исследования в карстовых районах. М., Госгеолтехиздат.
- Ронов А. Б., Миздисов А. А., Барская Н. В. 1969. Закономерности развития осадочных пород и палеогеографических условий седиментации на Русской платформе (опыт количественного исследования). Литология и полез. ископ., № 6.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А. 1967. Химическое строение земной коры. — Геохимия, № 11.
- Россотти Ф., Россотти Х. 1965. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., «Мир».
- Рубейкин В. З. 1970. К вопросу о формировании химического состава атмосферных осадков. — Докл. АН СССР, т. 191, № 4.
- Рухин Л. Б. 1961. Основы литологии. Л., Гостоптехиздат.
- Рыженко Б. Н. 1963. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_2^- и HCO_3^- -ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — Геохимия, № 2.
- Саваренский И. А. 1962. Инженерно-геологическая оценка карстовых явлений в районе г. Дзержинска. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 47.
- Саваренский Ф. П. 1948. Некоторые данные по химической денудации в верховьях рек Волги, Москвы и Оки. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 1.
- Самойлов О. Я. 1957. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР.
- Самойлов О. Я. 1964. Координационное число в структуре некоторых жидкостей. — Ж. физ. химии, т. 20, вып. 12.
- Саффман П. 1960. Теория дисперсии в пористой среде. — В кн. «Механика», сб. № 2. М., ИЛ.
- Семенович В. В. 1960. Геология и нефтегазоносность Челекена. — В кн. «Геология и нефтегазоносность юга СССР». Л., Госгеолтехиздат.
- Сергиенко С. И. 1971. Гидрогеотермический режим недр Восточного Предкавказья. М., «Наука».
- Силин-Бекчурин А. И. 1941. О куполообразном залегании минерализованных вод в долинах Камы и Волги. — Сов. геол., № 4.
- Силин-Бекчурин А. И. 1958. Гидродинамические и гидрохимические закономерности на территории Прибалтики. — Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, М., т. 20.
- Скворцов Г. Г. 1955. О скорости развития карста в гисах. — В кн. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов». М., Изд-во АН СССР.
- Смирнов С. И. 1969. О структуре и природе гидрогеохимических полей седиментационных бассейнов. — Сов. геол., № 9.
- Смирнов С. И. 1970. Некоторые вопросы региональной динамики подземных вод в связи с гидрогеохимическими закономерностями. — Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 45, № 5.
- Смирнов С. И. 1971. Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра».

- Смирнов Я. Б. 1965. Электрохимические характеристики природных вод. — В кн. «Материалы к научно-технической конференции. 20—23 апреля 1965 г.». М., изд. ПНИИИС.
- Смирнов Я. Б. 1968. Связь теплового поля со строением и развитием земной коры и верхней мантии. — Геотектоника, № 6.
- Смирнов Я. Б., Матвеева Л. А. 1963. О нейтрализующей способности горных пород. — В кн. «Гидрогеохимические материалы». М., Изд-во АН СССР.
- Смит Ф. Г. 1968. Физическая геохимия. М., «Недра».
- Соколов Д. С. 1962. Основные условия развития карста. М., Госгеолтехиздат.
- Сполдинг Д. Б. 1965. Конвективный массоперенос. М., «Энергия».
- Стадник Е. В. 1965. Гидрогеологические особенности надверейских карбонатных отложений Нижнего Поволжья в связи с вопросом газонефтеносности. — В кн. «Научно-технический сборник по геологии, разработке, транспорту и использованию природного газа», вып. 3—4. М.
- Старик И. Е. 1959. Основы радиохимии. М. — Л., Изд-во АН СССР.
- Сташук М. Ф. 1968. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., «Недра».
- Страхов Н. М. 1947. Очерки геологии кунгура Ишимбаевского нефтеносного района, ч. 1. — Материалы к познанию геологии СССР, нов. серия, М., вып. 5(9).
- Страхов Н. М. 1960—1962. Основы теории литогенеза, т. 1—3. М., Изд-во АН СССР.
- Страхов Н. М. 1962. Этапы развития внешних геосфер осадочного породообразования в истории Земли. — Изв. АН СССР, серия геол., № 12.
- Страхов Н. М. 1963. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат.
- Страхов Н. М. 1964. О так называемом литолого-формационном методе. — Литология и полезн. ископ., № 6.
- Сунцов М. А. 1963. О фильтрации воды в структурных глинистых породах. — В кн. «Гидрогеохимические материалы». М., Изд-во АН СССР.
- Тектоника Евразии. 1966. Под редакцией А. Л. Яншина. М., «Наука».
- Тепловой режим недр СССР. 1970. Под ред. Ф. А. Макаренко и Б. Г. Поляка. М., «Наука».
- Тимофеев П. П., Щербаков А. В. 1972. Проблема гидрогеохимии литогенеза. — Литология и полезн. ископ., № 2.
- Тихомиров В. И. 1963. О действии ионов на упорядоченность молекул H_2O в водных растворах. — Ж. структурной химии, т. 4, № 4.
- Токарев А. Н., Щербаков А. В. 1956. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат.
- Ульст В. Г., Берзинь Л. Э., Абрамов Е. П. 1963. Геологическое строение дна в южной части Рижского залива по данным геоакустического зондирования. Вильнюс, «Балтика».
- Файф У. С. 1967. Введение в геохимию твердого тела. М., «Мир».
- Файф У. С., Тернер Ф., Ферхуген Дж. 1962. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ.
- Федорова Т. К. 1968. Исследование карбонатно-кальциевого равновесия в дождевых и поверхностных водах некоторых районов Средней Азии и Казахстана. — В кн. «Проблемы освоения пустынь». т. 1. Ашхабад, «Ылым».
- Ферман А. Е. 1933—1939. Геохимия, т. 1—4. Л., Госхимтехиздат.
- Физико-географический атлас мира. 1964. М., Изд. ГУГК.
- Фокеев В. М. 1964. Физико-химические свойства воды и водосодержащих систем на больших глубинах (о растворимости конденсированной фазы в сжатых газах). — Изв. высших учеб. завед., геол. и разв., вып. 5, 8.
- Фомин В. М. 1964. О формировании подземных вод Кызылкумского поднятия. — Разведка и охрана недр, № 3.
- Франк-Каменецкий Д. А. 1967. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука».
- Френкель Я. Н. 1945. Кинетическая теория жидкостей. М. — Л., Изд-во АН СССР.
- Фролов Н. М. 1968. Гидрогеотермия. М., «Недра».
- Хелгессон Г. К. 1967. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир».
- Хитаров Н. И., Пугин В. А. 1966. Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений. Геохимия, № 7.
- Ходьков А. Е., Валуковис Г. Ю. 1968. Формирование и геологическая роль подземных вод. Изд-во ЛГУ.
- Чубаров В. Н. 1965. О питании грунтовых вод песчаной пустыни через зону аэрации. — Бюлл. науч.-техн. информ. ВИЭМС, М., вып. 58(1).
- Чухров Ф. В. 1955. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР.
- Швецов П. Ф. 1966. К обоснованию литификационной гипотезы происхождения некоторых положительных геотермических аномалий. — В кн. «Геотермические исследования и использование тепла Земли». М., «Наука».
- Шестаков В. М. 1961. Основы гидрогеологических расчетов при фильтрации из хранилищ промышленных стоков. М., изд. ВОДГЕО.
- Шестаков В. М. 1963. К теории фильтрации растворов в грунтах. — В кн. «Вопросы формирования химического состава подземных вод». М., Изд-во МГУ.
- Шлефер Г. Л. 1964. Комплексообразование в растворах. М. — Л., «Химия».
- Штернберг А. А. 1962. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования. — Геол. рудн. м.-ний, № 5.

- Штернина Э. Б. 1949. Растворимость гипса в водных растворах солей. — Изв. сектора физ.-хим. анализа Ин-та общей и неорганической химии АН СССР, М., т. 17.
- Шутов Ю. И. 1969. Методика расчета показателя активности карстового процесса. — Бюлл. науч.-техн. информ. ВИЭМС, М., № 6.
- Щербаков А. В. 1956. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. — Сов. геол., сб. 56.
- Щербаков А. В. 1968. Геохимия термальных вод. М., «Наука».
- Щербаков А. В., Макаренко Ф. А., Смирнова Г. Н. 1971. Газы подземной гидросферы СССР. — В кн. «Подземные воды Сибири и Дальнего Востока». М., «Наука».
- Щербина В. В. 1939. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. — Докл. АН СССР, т. 22, № 8.
- Щербина В. В. 1956. Форма переноса химических элементов в процессе минералообразования в условиях их концентрации. — В кн. «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР.
- Щербина В. В. 1962. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза. — Сов. геол., № 6.
- Щукарев С. А. 1965. Состав земной коры и рассеяние микроэлементов в горных породах и почвах в свете современной химии высоких температур. — В кн. «Химия в естественных науках». Изд-во ЛГУ.
- Эллис А. Дж. 1965. Геохимия гидротерм вулканических районов. — В кн. «Проблемы геохимии». М., «Наука».
- Юргелянц Э. Н. 1961. Газовый состав подземных вод западной части Туркменской ССР. — Труды ВСЕГЕИ. Л., т. 46.
- Яцимирский К. Б. 1951. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР.
- Яцимирский К. Б., Васильев В. П. 1959. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР.
- Anderson V. S. 1945. Some effects of atmospheric evaporation and transpiration on the composition of natural waters in Australia. — J. Austral. Chem. Inst., Proc., v. 12.
- Back W., Cherry R. N., Hanshaw B. B. 1966. Chemical equilibrium between the water and minerals of a carbonate aquifer. — Bull. Nat. Speleol. Soc., v. 28, N 3.
- Barth T. W. F. 1962. Theoretical petrology; a text-book on the origin and the evolution of rocks. N. Y., Wiley and Sons.
- Bjerrum N. 1951. Structure and properties of ice. — Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd v. 27, N 1.
- Brewer P. G., Riley J. P., Culkin F. 1965. The chemical composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea. — Deep-Sea Res., v. 12.
- Bundy W. M. 1956. Petrology of gypsum-anhydrite deposits in south-eastern Inotonia. — J. Sediment. Petrol., v. 26, N 3.
- Butler J. N. 1964. Ionic equilibrium — a mathematical approach. Reading Mass., Addison.— Wesley Publ. Co.
- Chebotarov I. I. 1955. Metamorphism of natural waters on the crust of weathering. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 8.
- Clarke F. W. 1924. The date of geochemistry, 5th ed. — US Geol. Surv. Bull., N 770.
- David H. G., Hamann S. D. 1959. The chemical affects of pressure. Pt. 5. The electric conductivity of water at high shock pressures. — Faraday Soc., v. 55.
- Franck E. V. 1961. Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel. — Angew. Chemie, Bd. 74, N 10.
- Garrels R. M., MacKenzie F. T. 1967. Origin of the chemical composition of some springs and lakes in equilibrium concepts in natural water chemistry. — J. Amer. Chem. Soc., Advances Chem. ser., v. 67.
- Glemser O. 1961. Ergebnisse und Probleme von Verbindungen der Systems Oxyd — Wasser. — Angew. Chemie, Bd. 73, N 24.
- Goldman M. I. 1952. Deformation, metamorphism and mineralization in gypsum-anhydrite cap rock. Sulphur Salt Dome, Louisiana. — Mem. Geol. Soc. America, v. 50.
- Goldschmidt V. M. 1954. Geochemistry. Oxford, Clarendon Press.
- Hall C. 1948. Origin of ultrasonic absorption in water. — Phys. Rev., v. 73, N 7.
- Hem J. D. 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 2nd ed. Washington, US, Govt. Print. Off.
- Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. 1969. E. Degens, D. A. Ross (eds.). N. Y., Springer-Verlag.
- Ivanov V. V., Kononov V. I., Sugrobov V. M. 1968. Main Regularities of the formation of hydrothermal waters in the regions of recent volcanism. — In: Rept XXIII Sess. Internat. Geol. Congr. Czechoslovakia, 1968. v. 17. Proc. Sympos., 2. Genesis of mineral and thermal waters. Prague, «Academia».
- Izatt R. M., Eatough D., Christensen I. I., Bartholomeo C. H. 1969. Calorimetrically determined log K, ΔH° and ΔS° values for the interaction of sulphate ion with several bi- and trivalent metal ions. — J. Chem. (A.), v. 1.
- Kennedy G. C. 1950. Pressure-volume-temperature relation in water at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., v. 246.
- Kraskopf K. B. 1967. Introduction to geochemistry. N. Y., McGraw-Hill Book Co.
- Kulp I. L. 1951. Origin of the hydrosphere. — Bull. Geol. Soc. America, v. 19.
- Langmuir D. 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in Central Pennsylvania. — Geochim. et cosmochim. acta, v. 35.

- Livingstone D. A.* 1963. Chemical composition of rivers and lakes.— In: Data of geochemistry. 6th ed. Washington, US, Geol. Surv. Profess. Paper, 440-G.
- Loughnan F. C.* 1969. Chemical weathering of the silicate minerals. N. Y., Amer. Elsevier. Publ. Co.
- Macdonald G. S. F.* 1953. Anhydrite-gypsum equilibrium relation.— Amer. J. Sci., v. 251, N 12.
- Mackenzie F. T., Garrels R. M.* 1966. Chemical mass balance between rivers and oceans.— Amer. J. Sci., v. 264.
- Miller A. R., Densmore C. D., Degens E. Z., Hathaway I. C., Manheim P. F., McFarlin P. E., Pocklington R., Jokola A.* 1966. Hot brines and recent iron deposits of the Red Sea.— Geochim. et cosmochim. acta, v. 30, N 3.
- Newland D. H.* 1921. Geology of gypsum and anhydrite.— Econ. Geol., v. 16, N 6.
- Olin A.* 1960. The hydrolysis of lead (II) in perchlorate medium.— Acta chem. scand., v. 14, N 1.
- Pauling L.* 1959. Hydrogen bonding. London.
- Perkins T. K., Johnston O. C.* 1963. A review of diffusion and dispersion in porous media.— J. Soc. Petrol. Engrs, v. 3, N 1.
- Perrin D. D.* 1962. The hydrolysis of metal ions. Pt III. Zinc.— J. Chem. Soc., v. 11.
- Posnjak E.* 1940. Deposition of calcium sulfate from sea water.— Amer. J. Sci., v. 238, N 8.
- Principles and application of water chemistry. 1967. S. D. Faust, I. V. Hunter (eds.). N. Y., Wiley and Sons.
- Rankama K., Sahama T. G.* 1950. Geochemistry. Chicago, Univ. Chicago Press.
- Rice I. M., Walsh I. M.* 1957. Equation of state of water to 250 kilobars.— J. Chem. Phys., v. 26.
- Skinner B. I., White D. E., Rose H. I., Mays R. E.* 1967. Sulfides associated with the Salton Sea geothermal brine.— Econ. Geol., v. 62.
- Stewart F. N.* 1963. Marine evaporites.— In: Data of geochemistry. 6th ed. Washington US Geol. Surv. Profess. Paper, 440-Y.
- Tanji K. K., Doncen L. D.* 1966. Predictions on the solubility of gypsum in aqueous salt solutions.— Water Resources Res., v. 2.
- Toom Y. S., Rugheim M.* 1969. Additional metalliferous sediments in the Red Sea.— Nature, v. 223.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K.* 1963. Geothermal brine well miledeep drill hole may ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism.— Science, v. 139.
- White D. E., Hem I. D., Waring G. A.* 1963. Chemical composition of subsurface waters.— In: Data of geochemistry, 6th ed. Washington, US Geol. Surv. Profess. Paper, 440-F.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава I. Физическое строение, состояние и миграция подземных вод	8
Структура воды (<i>В. И. Кононов</i>)	8
Физическое состояние воды в подземной гидросфере (<i>В. А. Ильин, В. И. Кононов, Б. Г. Поляк</i>)	10
Особенности миграции подземных вод и их круговорот (<i>В. П. Зверев, В. А. Ильин, В. И. Кононов, Ф. А. Макаренко</i>)	16
Глава II. Характер взаимодействия подземных вод с горными породами и растворенным веществом	32
Процессы перехода химических элементов из твердой в жидкую фазу (<i>В. П. Зверев, В. А. Ильин</i>)	32
Факторы, контролирующие содержание химических элементов в природных водных растворах (<i>В. П. Зверев</i>)	48
Формы миграции растворенных соединений в природных водах (<i>В. П. Зверев, Л. М. Лебедев, В. А. Грабовников, В. И. Кононов, И. Б. Никитина</i>)	70
Глава III. Механизм перераспределения растворенных веществ в подземной гидросфере	89
Основные виды массопереноса в подземных водах (<i>В. П. Зверев</i>)	89
Общие закономерности массопереноса в подземной гидросфере (<i>В. П. Зверев</i>)	99
Глава IV. Количественная оценка подземного химического стока и его роль в общем круговороте вещества	107
Картирование подземного химического стока на территории СССР (<i>В. П. Зверев, Ф. А. Макаренко</i>)	107
Гидрохимический баланс территории СССР (<i>В. П. Зверев</i>)	119
Глава V. Особенности подземного химического стока в отдельных районах Советского Союза	133
Подземный химический сток в платформенных областях (<i>В. П. Зверев</i>)	133
Подземный химический сток в горно-складчатых областях (<i>В. П. Зверев, Ф. Д. Ханларов</i>)	145
Подземный химический сток в специфических природных условиях (<i>А. В. Иванов, И. С. Зекцер, И. А. Дзилна, А. Н. Павлов, Г. Д. Гинсбург, Г. А. Иванова, В. П. Зверев, В. А. Зверева</i>)	159
Глава VI. Роль подземного химического стока в развитии геологических процессов	180
Химическая денудация земной коры и процессы литогенеза (<i>В. П. Зверев</i>)	180
Миграция рудных компонентов в термальных рассолах и современное рудообразование	194
Особенности миграции рудных компонентов в высокоминерализованных водах (<i>Ю. Ю. Бугельский</i>)	194
Рудоотложение в скважинах (<i>Л. М. Лебедев</i>)	206
Энергетический эффект водной миграции химических элементов (<i>В. П. Зверев</i>)	212
Заключение	219
Приложения I, II	220
Литература	228

CONTENTS

Introduction	5
Chapter I. Physical structure, state and migration of subsurface waters	8
Structure of water (<i>V. I. Kononov</i>)	8
Physical state of water in the subsurface hydrosphere (<i>V. A. Iljin, V. I. Kononov, B. G. Polak</i>)	10
Peculiarities of migration of subsurface waters and their circulation (<i>V. P. Zverev, V. A. Iljin, V. I. Kononov, F. A. Makarenko</i>)	16
Chapter II. Character of interaction between subsurface waters, mountain rocks and the dissolved matter	32
Transition processes of chemical elements from the solid phase into the liquid one (<i>V. P. Zverev, V. A. Iljin</i>)	32
The factors controlling the content of chemical elements in natural water solution (<i>V. P. Zverev</i>)	48
Forms of migration of dissolved compounds in natural waters (<i>V. P. Zverev, L. M. Lebedev, V. A. Grabovnikov, V. I. Kononov, I. B. Nikitina</i>)	70
Chapter III. Mechanism of the dissolved matter redistribution in the subsurface hydrosphere	89
The main forms of mass transfer in subsurface waters (<i>V. P. Zverev</i>)	89
General regularities of mass transfer in the subsurface hydrosphere (<i>V. P. Zverev</i>)	99
Chapter IV. Quantitative evaluation of the subsurface chemical run off and its role in the general circulation of matter	107
Mapping of the subsurface chemical run off on the USSR area (<i>V. P. Zverev, F. A. Makarenko</i>)	107
Hydrogeochemical balance on the USSR area (<i>V. P. Zverev</i>)	119
Chapter V. Peculiarities of the subsurface chemical run off in some regions of the USSR	133
Subsurface chemical run off in the platform areas (<i>V. P. Zverev</i>)	133
Subsurface chemical run off in mountain folded areas (<i>V. P. Zverev, F. D. Khanlarov</i>)	145
Subsurface chemical run off under specific natural conditions (<i>A. I. Ivanov, I. S. Zekter, I. A. Dzilna, A. N. Pavlov, G. D. Ginsburg, G. A. Ivanova, V. P. Zverev, V. A. Zvereva</i>)	159
Chapter VI. The role of the subsurface chemical run off in the development of geological processes	180
Chemical denudation of the Earth's crust and lithogenesis processes (<i>V. P. Zverev</i>)	180
Migration of ore components in thermal brines and recent ore formation.	194
Peculiarities of migration of ore components in highmineralized water (<i>Yu. Yu. Bugelsky</i>)	194
Ore deposit in drill hole (<i>L. M. Lebedev</i>)	206
Energetic effect of water migration of chemical elements (<i>V. P. Zverev</i>)	212
Conclusion	219
Adendum I, II	220
Bibliography	228

**Миграция химических элементов
в подземных водах СССР**

*Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Геологическим институтом АН СССР*

Редактор Издательства *Б. С. Шохет*
Художник *Г. А. Астафьева*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технические редакторы
П. С. Кашина, В. И. Зудина

Сдано в набор 6/IX 1973 г.
Подписано к печати 11/II 1974 г.
Формат 70×108^{1/16}. Бумага № 2
Усл. печ. л. 22,72. Уч.-изд. л. 22,7
Тираж 1100 Т-02090. Тип. зак. 1248
Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наука».
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

Набрано в Чеховском полиграфкомбинате
при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Чехов, Московской обл.

Отпечатано во 2-й типографии
Издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
42	21 стр.	$(M, H) Al^0SiAl^+O_n$	$(M, H) Al^0SiAl^+O_n$
217	табл. 92, 2 стр. сл., 4 св.	$\times 3O$	$+ 3Q$
217	табл. 92, 2 стр. сл., 7 св.	$2O$	$2Q$

Миграция химических элементов в подземных водах СССР

П1
Лит. 261



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»